

Verbesserung der spektroskopischen Datenbasis von H₂O für die Anwendung in bodengebundener Fernerkundung der Atmosphäre

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik des
Karlsruher Institutes für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Physiker Joep Loos
aus Kanye (Botsuana)

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2017
Referent: Prof. Dr. Johannes Orphal
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Michael Höpfner

Meiner Familie

Thales enim Milesius, qui primus de talibus rebus quaesivit,
aquam dixit esse initium rerum.

Cicero *De nat.* 1,25

Kurzzusammenfassung

Die Atmosphärenfernerkundung im Allgemeinen und die bodengebundene Fernerkundung im Besonderen sind auf hinreichend genaue Referenzmessungen der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit atmosphärischen Spurengasen angewiesen. Ohne die Kenntnis von Absorptionseigenschaften und deren Temperatur- und Druckabhängigkeit ist eine Auswertung von Atmosphärenspektren nicht sinnvoll durchführbar. Absorptionslinienparameter sind für die häufigsten Moleküle in sogenannten spektroskopischen Datenbanken wie HITRAN oder GEISA abgelegt. Die Genauigkeit der Parameter sowie das zugrunde liegende theoretische Linienmodell genügen jedoch in vielen Fällen nicht mehr der notwendigen Genauigkeit. Obwohl es sich um eines der am intensivsten untersuchten Moleküle handelt, ist dies vor allem für Wasser der Fall. Dies ist nicht zuletzt auf den vergleichsweise großen Intensitätsbereich relevanter Absorptionslinien und die Schwierigkeit experimenteller Messung von Absorptionsspektren mit geringen systematischen Fehlern zurückzuführen.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine experimentelle Datenbasis von Absorptionsparametern von Wasserdampf für die Anwendung in der Auswertung von vom Boden aus gemessenen Atmosphärenspektren zu liefern. Dazu werden moderne Linienmodelle zum Einsatz gebracht und sowohl statistische als auch systematische Parameterungenauigkeiten quantifiziert. Der Spektralbereich von Interesse liegt dabei zwischen $5.4 \mu\text{m}$ und $2.5 \mu\text{m}$ bzw. 1850 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} . Dieser Bereich liegt zwischen zwei starken Absorptionsbanden des Wassermoleküls und ist damit von besonderer Relevanz für bodengebundene atmosphärische Fernerkundung, die auf Messungen in atmosphärischen Fenstern beschränkt ist.

Am Institut für Methodik der Fernerkundung am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurden Messungen von Absorptionsspektren von Wasserdampf durchgeführt. Dazu wurde ein hochauflösendes Fourier-Transform-Spektrometer verwendet. Aufgrund des großen Linienintensitätsbereichs wurden zwei Absorptionszellen genutzt. Mit einer Absorptionszelle mit ca. 25 cm und einer Multireflexionszelle mit einstellbarer Absorptionsstrecke wurden Absorptionsspektren von reinem Wasserdampf sowie von Wasser-Luft-Gemischen bei Raumtemperatur sowie bei niedrigen und hohen Temperaturen gemessen. Dazu wurde vorerst die Multireflexionszelle generalüberholt und die maximale Absorptionsstrecke von ursprünglich ca. 85 m auf über 200 m erhöht. Zusätzlich wurde das thermische Konzept überarbeitet, um die Temperaturgenauigkeit und -homogenität innerhalb der Zelle zu optimieren.

Zur Auswertung der Spektren wurde, aufbauend auf einer vorhandenen Software zum Fit einzelner Absorptionsspektren, eine neue Software entwickelt, die zum gleichzeitigen Fit mehrerer Spektren konzipiert ist. Dabei wurden verschiedene Linienprofilfunktionen, unter anderem das Hartmann-Tran-Profil, implementiert.

Die Auswertung der Messungen erfolgte in einem dreistufigen Verfahren, wobei aufeinanderfolgend Reinwassermessungen, Messungen von Wasser-Luft-Gemischen bei Raumtemperatur und abschließend Messungen von Wasser-Luft-Gemischen hoher und niedriger Temperatur analysiert wurden. Um die Messungen bis auf Rauschniveau anzupassen, war es notwendig, neben den üblichen Voigt-Parametern auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Selbst- und Fremdverbreiterung sowie in einigen Fällen die Frequenz geschwindigkeitsändernder Stöße (Dicke-Effekt) oder *line mixing* anzupassen. Für jeden gefitteten Parameter wurde eine ausführliche Analyse der Ungenauigkeit durchgeführt.

Insgesamt wurden Parameter von knapp 7000 Linien ermittelt und mit den Datenbanken HITRAN12 und GEISA15 sowie unabhängigen Messungen und Rechnungen verglichen. Für Linienintensitäten konnte eine beachtliche Übereinstimmung mit *ab initio* Berechnungen von meist unter 1 % festgestellt werden. Beim Vergleich zeigten sich vibrationsbandenabhängige systematische Abweichungen und Streuungen, die nicht auf das Experiment zurückgeführt werden können. Für einen Großteil der Linien wurden Selbst- und Fremd-Linienformparameter wie Verbreiterung, ihre Geschwindigkeitsabhängigkeit sowie Verschiebungsparameter bestimmt und mit den aktuellen Datenbanken und jüngsten experimentellen Arbeiten verglichen. Aus Messungen mit hoher und niedriger Temperatur wurden Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienparameter abgeleitet. Die Temperaturabhängigkeit von Selbst- und Fremd-Linienformparametern wurde dabei in vielen Fällen getrennt betrachtet.

Mit den ermittelten Parametern und HITRAN12 wurde eine neue Datenbank kompiliert, die zur Validierung in der Auswertung atmosphärischer Messungen verwendet wurde. Als Testdaten wurden bodengebundene Messungen in solarer Okkultation der Beobachtungsstellen in Kiruna (Nordschweden), Karlsruhe und Izaña (Teneriffa, Spanien) gewählt. Die Retrievals wurden für vier breite spektrale Fenster durchgeführt, wobei die Fitresiduen global um bis zu 53 % geringer ausfielen als bei einer Auswertung unter Nutzung von HITRAN12.

Durch die in dieser Arbeit verbesserten bzw. gemessenen spektroskopischen Parameter von Wasserdampf steht nun eine den Ansprüchen der bodengebundenen Fernerkundung entsprechende Datenbasis für den betrachteten Spektralbereich zur Verfügung. Die ermittelten Parameter wurden in die neue Datenbank HITRAN16 übernommen.

Abstract

Remote sensing of the atmosphere in general and ground-based remote sensing in particular depend on sufficiently accurate reference measurements of interaction of electromagnetic radiation and atmospheric trace gases. Without knowledge of absorption quantities and their dependence on pressure and temperature, analysis of atmospheric spectra is not feasible. For most atmospheric species absorption line parameters are compiled in spectroscopic databases like HITRAN or GEISA. Nevertheless, the accuracy and the underlying theoretical line shape model are not sufficient for remote sensing needs in many cases. Although it is one of the most intensively studied molecule, this is especially true for water. This is not least due to the wide range of intensities of relevant lines and the difficulty in measuring absorption spectra with low systematic errors.

The aim of this thesis is to provide an experimental database of water vapor absorption line parameters for the use in the analysis of ground-based atmospheric spectra. Modern line shape functions are used and statistical as well as systematic error sources are characterized and quantified. The spectral range of interest is between $5.4\ \mu\text{m}$ and $2.5\ \mu\text{m}$ or $1850\ \text{cm}^{-1}$ and $4000\ \text{cm}^{-1}$. This range is located between two strong water vapor absorption bands and is thus especially relevant for ground-based remote sensing, being limited to atmospheric windows.

Measurements of water vapor absorption spectra were performed at the Remote Sensing Technology Institute at the German Aerospace Center (DLR). A high-resolution Fourier transform spectrometer was used. Because of the wide line intensity range two different absorption cells were utilized. Using a short absorption path cell with an absorption path length of about 25 cm and a multireflection cell with adjustable absorption path length, transmittance spectra were recorded for pure water vapor as well as water/air-mixtures at ambient and high or low temperatures. Prior to the measurements the multireflection cell was refurbished and the maximum absorption path length was increased from about 85 m to over 200 m. Furthermore, the thermal concept was re-engineered in order to optimize temperature accuracy and homogeneity inside the cell.

For analysis of the spectra a multispectrum fitting software was developed based on an existing software designed for fitting single Fourier transform transmittance spectra. Different line shape models including the Hartmann-Tran-Profile were implemented.

For analysis of the measurements a three-step procedure was applied. Pure water measurements, water/air-mixture measurements at ambient temperature and water/air-mixture measurements at high and low temperatures were analyzed consecutively. In order to model the spectra to the noise level non-Voigt parameters like speed-dependence, the frequency of velocity changing collisions (Dicke-effect) or line mixing had to be adjusted. For every fitted parameter a detailed error analysis was performed.

Alltogether, line parameter of about 7000 absorption lines were fitted and compared to the databases HITRAN12 and GEISA15 as well as independent experimental measurements and theoretical calculations. For line intensities a remarkable agreement with *ab initio* calculations, mostly below 1 % was found. Systematic deviations and scatter specific to vibrational bands became apparent. These deviation cannot be ascribed to the experiment. For most lines self- and air-broadening line shape parameters like broadening, speed-dependence and shift parameters were obtained and compared to current databases as well as recent experimental results. Temperature dependence of line parameters was retrieved from measurements performed at high and low temperature. In most cases self- and foreign-broadening temperature dependences were considered separately.

Using the fitted parameters and HITRAN12 a new spectroscopic database was compiled and validated by analysis of atmospheric measurements. For testing purposes, ground-based solar occultation spectra measured at observation sites in Kiruna (northern Sweden), Karlsruhe and Izaña (Tenerife, Spain) were chosen. Using four wide spectral windows retrievals were performed using the new database and HITRAN12 for comparison. The fitting residuals could be reduced globally by up to 53 %.

With the improved spectroscopic parameters of water vapor a database according to the needs of ground-based remote sensing is now available in the spectral range covered. The retrieved parameters are included in the new database HITRAN16.

Inhaltsverzeichnis

I Einführung

1 Motivation und Aufgabenstellung	3
1.1 Bodengebundene Fernerkundung der Atmosphäre	3
1.2 Anforderungen der bodengebundenen Fernerkundung	4
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	5

II Grundlagen

2 Absorption von Strahlung durch Wasserdampf	9
2.1 Theorie	9
2.1.1 Molekulare Schwingungs- und Rotationsübergänge	10
2.1.2 Form von Absorptionslinien	16
2.1.3 Kopplung von Absorptionslinien – Line mixing	22
2.2 Stand der Wissenschaft – H ₂ O Linienparameter im Bereich 1850–4000 cm ⁻¹	25
2.2.1 Stand der Datenbanken	25
2.2.2 Jüngere theoretische Arbeiten	26
2.2.3 Jüngere experimentelle Arbeiten	29
3 Messung und Auswertung molekularer Absorptionsspektren	31
3.1 Fourier-Transform-Spektroskopie	31
3.1.1 Funktionsweise	31
3.1.2 Vom Interferogramm zum Spektrum	32
3.1.3 Instrumentelle Linienprofilfunktion und ihre Charakterisierung	35
3.2 Instrumentierung zur quantitativen FT-Spektroskopie	40
3.2.1 Hochauflösendes Spektrometer Bruker IFS 125 HR	40
3.2.2 Kurzzelle	42
3.2.3 Multireflexionszelle	43
3.2.4 Stand der Technik – Langwegzellen	45
3.3 Least-Squares-Fit als Methode zur Bestimmung von Linienparametern	47
3.3.1 Mathematisches Konzept	47
3.3.2 Fitqualität und Parameterkorrelation	48
3.3.3 Multispektrenfit vs. Einzelspektrenfit	49

III Experiment, Auswertung und Ergebnisse

4	Experiment	53
4.1	Überarbeitung der Multireflexionszelle	53
4.1.1	Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften	54
4.1.2	Absorptionsstrecke und ihre Genauigkeit	56
4.1.3	Temperaturgenauigkeit und -homogenität	58
4.1.4	Gegenüberstellung mit vergleichbaren Gaszellen	60
4.2	Messung von H ₂ O-Transmissionsspektren	60
4.2.1	Aufbauten und Durchführung	62
4.2.2	Überblick über durchgeführte Messungen	66
4.2.3	Charakterisierungsmessungen	68
5	Software	71
5.1	Entwicklung einer Software zum gleichzeitigen Fit mehrerer Transmissionsspektren	71
5.1.1	Funktionsweise	71
5.1.2	Funktionalitäten	75
5.1.3	Vergleich mit unabhängiger Analysesoftware	79
5.1.4	Funktionstest: Multispektrenfit fremdverbreiteter N ₂ O-Messungen	80
5.2	Weitere entwickelte Software	82
5.2.1	Residuenexplorer	82
5.2.2	Fit von Temperatur und Teilchenzahldichte	82
5.2.3	Einbindung von file cuts	82
5.2.4	Bestimmung des Kalibrierfaktors der Wellenzahlachse	83
6	Spektrenprozessierung und Datenauswertung	85
6.1	Berechnung der Transmissionsspektren	86
6.2	Bestimmung der instrumentellen Linienprofilfunktion	89
6.3	Kalibrierung der Wellenzahlachse	90
6.4	Verunreinigungen und Isotopologenverhältnis	93
6.5	Bestimmung von Linienparametern	96
6.5.1	Konfiguration der Multispektrenfit-Software	97
6.5.2	Multispektrenfit der Wassermessungen	98
6.6	Fehlerabschätzung	102
6.7	Bewertung der Fit- und Datenqualität	108
7	Ergebnisse – Verbesserte spektroskopische Datenbasis von H₂O	115
7.1	Überblick	115
7.2	Linienpositionen	117
7.3	Linienintensitäten	117
7.4	Selbstverbreiterung, -Geschwindigkeitsabhängigkeit und -verschiebung	124
7.5	Fremdverbreiterung, -Geschwindigkeitsabhängigkeit und -verschiebung	127
7.6	Temperaturabhängigkeit der Verbreiterung und Verschiebung	131
7.7	Dicke-narrowing	137
7.8	Line mixing	138
7.9	Auswirkung auf atmosphärische Retrievals	140
8	Zusammenfassung und Ausblick	143

Anmerkungen	147
Literaturverzeichnis	149
Abkürzungsverzeichnis	163
Abbildungsverzeichnis	165
Tabellenverzeichnis	169
Anhang	
A Spezifikationen der verwendeten Geräte und Gase	171
B Auflistung der Charakterisierungs- und Wassermessungen	173
C Histogramme der Fitparameterredundanzen	177
D Darstellung quellenspezifischer Parameterfehler	181
Danksagung	189

Teil I

Einführung

1 Motivation und Aufgabenstellung

Wasser ist das wohl bedeutendste Molekül der Erdatmosphäre. Als wichtigstes Treibhausgas trägt es maßgeblich zum Strahlungs- und Energiehaushalt der Erde bei und bedingt dadurch Temperaturen auf der Erdoberfläche, bei denen Leben in uns bekannter Form erst möglich ist. Einen substanziellen Beitrag zum Energiehaushalt der Atmosphäre liefert Wasser als Träger großer Mengen Energie in Form latenter Wärme, die durch den globalen Wasserkreislauf über große Entfernungen transportiert werden können. Des Weiteren spielt Wasserdampf eine tragende Rolle in atmosphärischen physikalischen Prozessen, nicht zuletzt durch die Bildung von Wolken und die Ausprägung von Niederschlägen. Die Verteilung von Wasserdampf in der Atmosphäre weist dabei sowohl zeitlich als auch räumlich eine hohe Variabilität auf, die sowohl auf kleinen wie auch auf großen Skalen ausgeprägt ist.

Um die Fragen globaler klimatischer Veränderungen zu beantworten, ist es notwendig, global und kontinuierlich Informationen über den Zustand der Atmosphäre zu sammeln und Rückschlüsse auf Atmosphärendynamik oder Veränderungen der Atmosphärenzusammensetzung zu ziehen, um daraus das Verständnis atmosphärischer physikalischer und chemischer Prozesse zu vertiefen. Zur Bewältigung dieser Aufgabe tragen weltweit verteilte Stationen zur bodengebundenen Fernerkundung der Atmosphäre maßgeblich bei. Diese liefern – im Gegensatz zu *in situ*-Messungen oder Messungen ballongetragener Instrumente – kontinuierliche Messungen und können dabei im Vergleich zu Satelliteninstrumenten universeller und weniger aufwendig eingesetzt werden.

1.1 Bodengebundene Fernerkundung der Atmosphäre

Die bodengebundene Fernerkundung der Atmosphäre ist eine Möglichkeit, Information über die Verteilung von Spurengasen in der Atmosphäre sowie deren zeitliche Veränderung zu erhalten. Dabei wird meist die von der Sonne ausgehende Strahlung, die auf dem Weg durch die Atmosphäre von atmosphärischen Gasen teilweise absorbiert wird, spektral analysiert. Die Netzwerke *Network for Detection of Atmospheric Composition Change* (NDACC) [1] und *Total Carbon Column Observing Network* (TCCON) [2] betreiben eine Vielzahl an Beobachtungsstationen, die weltweit Messungen der Atmosphäre mit Fourier-Transform-Spektrometern durchführen, um daraus Rückschlüsse auf den physikalischen und chemischen Zustand sowie Änderungen der Stratosphäre und oberen Troposphäre zu ziehen. Die aus den Messungen abgeleiteten Datenprodukte werden in der Atmosphärenwissenschaft für Anwendungen wie beispielsweise der Bestimmung von Trends, der Validierung von Satelliten-Datenprodukten oder zum Vergleich mit Chemie-Transport-Modellen der Atmosphäre herangezogen. Abbildung 1.1 zeigt eine Simulation eines atmosphärischen Spektrums in solarer Okkultation, das in dieser Form gemessen werden könnte. Jedes infrarot aktive Molekül zeigt seine spezifische Signatur. Deutlich sichtbar sind undurchlässige Bereiche, die auf starke Absorptionsbanden des Wasserdampfes und des CO₂ zurückzuführen sind. Zwischen diesen opaken Bereichen befinden sich die sog. atmosphärischen Fenster, die für die Auswertung, z. B. im Bezug auf Säulendichten und Konzentrationsprofile, herangezogen werden. Grundvoraussetzung für eine zielführende Analyse der Strahlung und Extraktion von Information über den Atmosphärenzustand

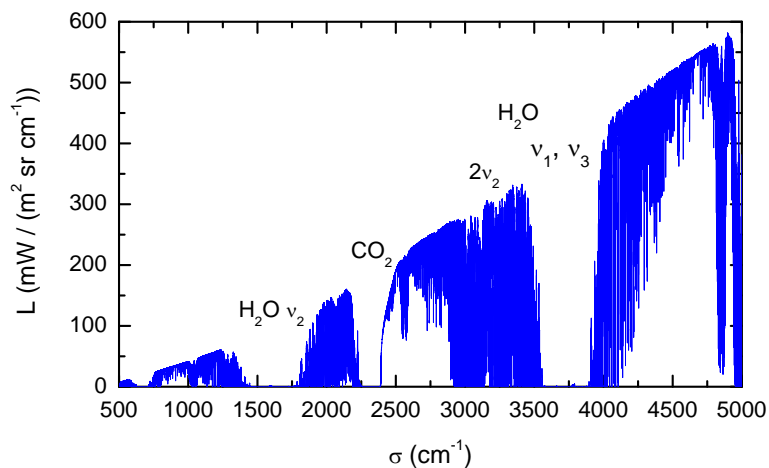


Abb. 1.1: Simulierte spektrale Strahldichte L der Sonnenstrahlung nach Durchgang durch die Atmosphäre. Deutlich erkennbar sind die starken Wasserbanden bei ca. 1600 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} sowie eine starke CO_2 -Bande bei ca. 2300 cm^{-1} .

ist die Kenntnis der Wechselwirkung atmosphärischer Bestandteile mit elektromagnetischer Strahlung. Parameter zur Beschreibung von Absorption von Strahlung durch atmosphärische Gase sind in sog. spektroskopischen Datenbanken abgelegt. Die wohl bekanntesten sind HITRAN (*High resolution transmission molecular absorption database*) und GEISA (*Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques*) in den aktuellen Versionen HITRAN12 [3] bzw. GEISA15 [4]. Die Datenbanken bieten allerdings in vielen Fällen nicht die benötigte Genauigkeit und/oder keine angemessene Parametrisierung der Absorptionslinien, wie folgende Beobachtungen für Wasserdampf zeigen.

1.2 Anforderungen der bodengebundenen Fernerkundung

Gerade die Kenntnis der Absorptionsparameter von Wasserdampf ist aufgrund der starken Variabilität, der mitunter großen Säulendichte und der hohen spektralen Dichte an Absorptionslinien – auch innerhalb der atmosphärischen Fenster – für jede Auswertung von Fernerkundungsdaten im Infrarot, im Speziellen von bodengebundenen Messungen, von großer Relevanz. Im Folgenden wird der Einfluss von Fehlern spektroskopischer Parameter sowie einer ungenügenden theoretischen Beschreibung der Linienform auf die Ergebnisse von Auswertungen atmosphärischer Spektren dargestellt. Auf die Theorie der Linienmodelle und die physikalischen Effekte, die durch die Linienparameter beschrieben werden, wird in Abschnitt 2.1 im Detail eingegangen.

Der Einfluss von Parameterfehlern von Wasserlinien und der Nutzung von Nicht-Voigt-Linienmodellen auf Retrievals von Wasserdampf-Konzentrationsprofilen aus TCCON-Spektren wurde von Schneider *et al.* in mehreren Arbeiten untersucht [5–8]. Es wurde gezeigt, dass spektrale Residuen durch Anpassung von Linienparametern (Intensitäten und Verbreiterungsparameter) und der Verwendung eines *Speed-Dependent Voigt* (SDV) deutlich verbessert werden können [5, 6]. Mit der Verbesserung der Residuen geht eine signifikant bessere Übereinstimmung der erhaltenen Konzentrationsprofile mit *in situ* gemessenen Profilen einher. Vergleicht man die Linienintensitäten, die aus den TCCON-Atmosphärenmessungen bestimmt wurden, mit den Werten der aktuellen Datenbank

HITRAN12, erhält man Abweichungen von bis zu 10 %. Für Fremdverbreiterungsparameter ergibt sich eine mittlere Abweichung von knapp 4 % und maximale Abweichungen von über 15 %. Um die Sensitivität von Höhenprofilretrievals auf systematische Fehler der spektroskopischen Parameter zu quantifizieren, wurde der Einfluss von Ungenauigkeiten von Linienintensitäten, Fremdverbreiterungsparametern und *speed-dependence* auf die Profile untersucht [7, 8]. Daraus hat sich ergeben, dass Ungenauigkeiten der Fremdverbreiterungsparameter den größten Fehlerbeitrag liefern. Diese wirken sich vor allem in der unteren bis mittleren Troposphäre aus, wobei ein systematischer Fehler von +1 % zu Fehlern im Profil von bis zu +12 % führen kann. Ein systematischer Fehler von +5 % der Geschwindigkeitsabhängigkeit führt zu Abweichungen bis zu -12 %, wobei der Einfluss in der mittleren bis oberen Troposphäre am stärksten ist. Der systematische Fehler aufgrund der Ungenauigkeit von Linienformparametern sollte jedoch unterhalb des statistischen Fehlers der Bestimmung von Höhenprofilen liegen. Dieser beträgt für Wasserdampf in etwa 5 %. Ein systematischer Fehler der Linienintensitäten von +1 % führt zu einer relativen Abweichung des Profils von ca. -1 % ohne starke Höhenabhängigkeit. Dies ist zu erwarten, da ein solcher Fehler durch Skalierung des Wassergehaltes im Retrieval kompensiert werden kann. Des Weiteren wurden Inkonsistenzen des ermittelten Wassergehaltes der unteren Troposphäre bei Retrievals unter Ausnutzung verschiedener Spektralbereiche aufgezeigt [7]. Diese wurden auf Inkonsistenz der Linienparameter zurückgeführt. Der Einfluss von zufälligen Fehlern in Linienintensitäten, Verbreiterungsparametern und *speed-dependence* in o. g. Größe führt zu einem gesamten Fehler von bis zu 4 % in den Konzentrationsprofilen [7].

Gamache und Hartmann [9] verglichen experimentelle Arbeiten zur Fremdverbreiterung von Wasser mit theoretischen Berechnungen und kamen zu einer mittleren Übereinstimmung im Prozentbereich. Die Streuung der experimentellen Daten lag jedoch mit 10–20 % außerhalb der jeweils spezifizierten Fehler. Timofeyev *et al.* [10] geben an, dass beim Retrieval von Wasserdampfprofilen aus bodengebundenen Atmosphärenmessungen die größte Quelle systematischer Fehler die Ungenauigkeit der spektroskopischen Parameter ist. Um genauere Ergebnisse der atmosphärischen Zusammensetzung zu erhalten, würden präzisere Linienparameter, die aus Labormessungen gewonnen werden, benötigt. Durry *et al.* [11] zeigten eine Verminderung der spektralen Residuen von Wasserlinien beim Fit von *in situ*-Spektren durch Nutzung des Rautian- [12] anstelle des Voigt-Profiles im Bereich der $\nu_1 + \nu_3$ - und $2\nu_1$ -Banden. Birk und Wagner [13] haben gezeigt, dass die Anwendung von Linienparametern, die aus Labormessungen mit geringer Säulendichte stammen und mit dem Voigt-Profil bestimmt wurden, bei Extrapolation hin zu hoher Säulendichte zu systematischen Fehlern führt. Dies liegt daran, dass Effekte wie *Dicke-narrowing* und *speed-dependence* eine Verringerung der Linienbreite nach sich ziehen, die bei Nutzung des Voigt-Profiles zu effektiven Verbreiterungsparametern führt, die systematisch zu klein sind.

Dies macht deutlich, dass für Wasser in den atmosphärischen Fenstern ein großer Bedarf an einer qualitativ hochwertigen Datenbasis besteht, die nicht nur die üblichen Voigt-Parameter abdeckt, sondern ein im Hinblick auf Genauigkeit angemessenes Linienmodell zugrunde legt. Eine solche Datenbasis in den atmosphärischen Fenstern ist für die bodengebundene Fernerkundung aufgrund der oft hohen Wasserdampfkonzentration in der Troposphäre von besonderer Relevanz.

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Zielsetzung. Dass die spektroskopischen Daten v. a. für Wasserdampf in vielen Fällen mangelhaft sind, lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen. Zum einen erstrecken sich relevante Linienparameter über mehrere Größenordnungen. So liegen die notwendigen Linienintensitäten im Bereich

von 10^{-26} bis 10^{-19} cm molecule $^{-1}$ und die Fremdverbreiterungsparameter variieren um mehr als einen Faktor fünf. Zum anderen ist die vorliegende Säulendichte bei Atmosphärenmessungen teilweise so groß, dass sie nicht in Labormessungen abgebildet werden kann. Grund hierfür ist der geringe Wasserdampf-Partialdruck bei typischen Temperaturen, so dass für Messungen großer Säulendichte die Absorptionsstrecke entsprechend groß gewählt werden muss. Bei hohen Wasserdampf-Partialdrücken ist zusätzlich die Selbstverbreiterung nicht vernachlässigbar gering. Eine weitere Schwierigkeit bei Labormessung von Wasserdampf-Absorption ist die starke Adsorptionsneigung des Wassermoleküls an Oberflächen. Einfache Messungen von Wasserdampf in abgeschlossenen Absorptionszellen sind damit aufgrund mangelnder Stabilität des Wassergehalts nicht möglich. Für belastbare quantitative Spektroskopie ist somit eine spezialisierte Labor-Infrastruktur sowie Expertise in verschiedenen Fachbereichen notwendig.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Datenbasis für Wasserdampf-Absorptionslinien im Spektralbereich $1850 - 4000$ cm $^{-1}$ zu liefern, wobei besonderes Augenmerk auf die Linienform sowie die Spezifikation der Unsicherheiten gelegt werden soll. Dabei sollen der genannte relevante Linienintensitätsbereich abgedeckt und systematische Parameterungenauigkeiten minimal gehalten werden.

Gliederung. Die Arbeit ist grob in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird an das Thema herangeführt und die Notwendigkeit der Verbesserung der Datenbasis von Wasserdampf im mittleren Infrarot dargestellt. Dieser erste Teil endet mit diesem Abschnitt.

Im folgenden Teil wird auf die theoretischen, mess- und auswertungstechnischen Grundlagen eingegangen. Zunächst wird in Kapitel 2 die theoretische Beschreibung der molekularen Absorption von Strahlung im infraroten Spektralbereich beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf die Linienform und die zugrunde liegenden Prozesse gelegt wird. Hierauf folgt die Darstellung des Stands der Wissenschaft für Linienparameter von Wasserdampf im zu untersuchenden Spektralbereich. Anschließend wird in Kapitel 3 die Funktionsweise eines Fourier-Transform-Spektrometers beschrieben und die zu Beginn der Arbeit vorhandene Laborinfrastruktur vorgestellt. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Multireflexionszelle generalüberholt wurde, wird der Stand der Technik von Langwegzellen, die in Verbindung mit Fourier-Transform-Spektrometern eingesetzt werden, kurz dargestellt. Die Grundlagen der Auswertung von Absorptionsspektren und der Bestimmung von Linienparametern aus den Messungen schließen den zweiten Teil ab.

Kapitel 4, mit dem der dritte Teil der Arbeit beginnt, beinhaltet die Darstellung der Maßnahmen zur Verbesserung der Multireflexionszelle sowie die Charakterisierung der Zelle. Anschließend wird ausführlich auf die Erstellung des Messplans, die Messaufbauten sowie die Durchführung der Messungen von Wasserdampf-Absorptionsspektren eingegangen. Zur Bestimmung von Linienparametern aus den Messungen wurde auf Grundlage einer vorhandenen Auswertesoftware ein Programm zum gleichzeitigen Fit mehrerer Spektren entwickelt (Multispektrenfit). Die Arbeitsweise und Funktionalitäten der Software werden in Kapitel 5 dargestellt. Die Vorgehensweise bei der Spektrenprozessierung und -auswertung ist Inhalt von Kapitel 6, dem die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 7 folgt. Die spezifizierten Ungenauigkeiten werden untersucht und Vergleiche mit theoretischen sowie experimentellen Daten dargestellt. Zur Validierung der Daten folgt die Beschreibung der Ergebnisse von Auswertungen atmosphärischer Spektren unter Nutzung der neuen Daten im Vergleich zu HITRAN12. Den Abschluss der Arbeit bilden in Kapitel 8 eine Zusammenfassung und ein Ausblick, der gewisse Fragestellungen, die aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervorgehen, aufgreift und Lösungsansätze bietet.

Teil II

Grundlagen

2 Absorption von Strahlung durch Wasserdampf

In diesem Kapitel wird vorerst auf den zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Hintergrund der Absorption von Strahlung durch Moleküle im infraroten Spektralbereich eingegangen. Im Anschluss wird der Stand der Wissenschaft für Absorptionslinienparameter von Wasserdampf im Spektralbereich $1850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

2.1 Theorie

Monochromatische Strahlung der Wellenzahl σ , die in einem homogenen absorbierenden Medium die Strecke l zurücklegt, unterliegt einer gewissen Abschwächung, die durch das Lambert-Beer Gesetz beschrieben wird.

$$I(l, \sigma) = I_0(\sigma) \exp[-\kappa(\sigma)l] \quad (2.1)$$

Die einfallende Strahlungsintensität wird hier mit I_0 bezeichnet. $\kappa(\sigma)$ wird Absorptionskoeffizient und $\kappa(\sigma)l$ optische Dicke oder optische Tiefe genannt. Handelt es sich beim Absorber um ein Gas, kann eine Zustandsänderung der Atome bzw. Moleküle durch Absorption von Strahlung angeregt werden. Dabei muss die Energie des absorbierten Photons der Energiedifferenz der beteiligten Zustände entsprechen. Die daraus folgende Absorption ist spektral begrenzt und wird als Absorptionslinie bezeichnet. Der Absorptionskoeffizient einer solchen einzelnen isolierten Linie kann für ein homogenes Gas ausgedrückt werden durch

$$\kappa(\sigma) = nSF(\sigma - \sigma_0) \quad (2.2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma - \sigma_0) d\sigma = 1 \quad (2.3)$$

Die Funktion $F(\sigma)$ wird Linienprofil oder *line shape function* genannt, n bezeichnet die Absorberteilchendichte und S die integrale Absorption pro Molekül, die Linienintensität genannt wird. Mit der Annahme, dass alle Übergänge unabhängig voneinander sind, ergibt sich für die Transmission

$$T(\sigma) = \frac{I(l, \sigma)}{I_0(\sigma)} = \exp \left[-nl \sum_i S_i F_i(\sigma, \mathbf{p}_i) \right] \quad (2.4)$$

Hier bezeichnet \mathbf{p}_i sämtliche Parameter des Linienprofils der Linie i . Der Fall, dass nicht von isolierten Linien ausgegangen werden kann, wird in Abschnitt 2.1.3 beschrieben.

2.1.1 Molekulare Schwingungs- und Rotationsübergänge

In diesem Abschnitt werden die zugrunde liegenden quantenmechanischen Ansätze zur Beschreibung der Vibrations- und Rotationszustände sowie der Zustandsänderungen durch Strahlungsabsorption kurz dargestellt. Die folgenden Beschreibungen finden sich in zahlreichen Lehrbüchern wieder [z. B. 14–19] und werden deshalb nicht im Einzelnen belegt.

Schrödingergleichung und Born-Oppenheimer Näherung. Theoretische Grundlage der Beschreibung eines quantenmechanischen Systems ist die Schrödingergleichung (Gl. 2.5), die unter der Annahme, dass der Hamiltonoperator \hat{H} keine explizite Zeitabhängigkeit aufweist, in ihre stationäre Form (Gln. 2.6 und 2.7) überführt werden kann.

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad (2.5)$$

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.6)$$

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{-iEt}{\hbar}\right] |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

$|\Psi(t)\rangle$ bzw. $|\Psi\rangle$ bezeichnen die zeitabhängigen und stationären Wellenfunktionen bzw. Zustände. E beschreibt als Eigenwert des Hamiltonoperators die Energie des Zustands $|\Psi\rangle$. Die analytische Lösung der Schrödingergleichung ist meist nicht möglich, so dass gewisse Näherungen oder Annahmen gemacht werden müssen. Im Falle eines Systems bestehend aus Atomkernen und einer Elektronenhülle ist eine deutliche Vereinfachung durch die Born-Oppenheimer Näherung möglich. Unter der Annahme, dass Kern- und Elektronenbewegung aufgrund der verschiedenen Massen deutlich unterschiedliche Zeitskalen aufweisen, können sie getrennt betrachtet werden. Des Weiteren kann die Translationsbewegung des Gesamtmoleküls abgetrennt werden.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{CM}} + \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{RV}} \quad (2.8)$$

$$\hat{H} |\Psi_{\text{CM}}\rangle |\Psi_e\rangle |\Psi_{\text{RV}}\rangle = (E_{\text{kin}} + E_e + E_{\text{RV}}) |\Psi_{\text{CM}}\rangle |\Psi_e\rangle |\Psi_{\text{RV}}\rangle \quad (2.9)$$

\hat{H} bezeichnet den Gesamt-Hamiltonoperator. Mit CM, e und RV sind die Anteile der Schwerpunktbewegung, des elektronischen Zustands und der Rotation/Vibration bezeichnet. E_{kin} , E_e und E_{RV} sind die Eigenwerte bzw. Energien der entsprechenden Zustände. Die Translation des Gesamtmoleküls $|\Psi_{\text{CM}}\rangle$ ist für die Wechselwirkung mit Strahlung außer in Ausprägung des Doppler-Effekts (siehe Abschnitt 2.1.2) nicht von Belang. Die elektronisch angeregten Zustände $|\Psi_e\rangle$ des Wassermoleküls sind für die Absorption von Strahlung in der Erdatmosphäre ebenso nicht relevant, da der erste angeregte stabile elektronische Zustand energetisch oberhalb der Dissoziationsenergie liegt [20]. Der Rotations-Vibrations-Hamiltonoperator \hat{H}_{RV} kann durch die Trennung von Rotation und Vibration, die zumindest unter dem Gesichtspunkt des Verständnisses gerechtfertigt ist, weiter vereinfacht werden. Diese getrennte Beschreibung führt zu zwei Gleichungen, die zum einen die Vibration eines nicht-rotierenden Moleküls und zum anderen die Rotation eines starren Moleküls beschreiben. Diese Herangehensweise liefert in vielen Fällen unbefriedigende Ergebnisse, so dass die Kopplung von Rotations- und Vibrationsbewegung berücksichtigt werden muss, beispielsweise durch Beschreibung im Rahmen einer störungstheoretischen Rechnung. Im Folgenden wird auf die getrennte Beschreibung von Rotation und Vibration eingegangen, bevor in der effektive Hamiltonoperator des Wassermoleküls eingeführt wird.

Der lineare zweiatomige harmonische Oszillator. Einen einfachen Zugang zur Beschreibung eines vibrierenden zweiatomigen Moleküls bietet die Analogie zum harmonischen Oszillator. Dabei wird von zwei Punktmassen ausgegangen, deren Potential quadratisch mit der Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand ansteigt. Der Hamiltonoperator und die resultierenden Eigenwerte sind gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2\hat{q}^2}{2} \quad (2.10)$$

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.11)$$

\hat{q} und \hat{p} bezeichnen dabei Orts- und Impulsoperatoren der Relativkoordinate der beiden Kerne und μ die reduzierte Masse. Die Energiezustände des harmonischen Oszillators sind durch die Quantenzahl ν charakterisiert, der die Energie E_ν zugeordnet ist. Die Auswahlregel für einen Übergang des Oszillators ist gegeben durch

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (2.12)$$

Vibrationen polyatomarer Moleküle. Auch für Moleküle, die aus mehr als zwei Atomkernen aufgebaut sind, bietet der Ansatz des harmonischen Oszillators einen einfachen Zugang. Die Bewegung eines N -atomigen Moleküls ist durch $3N$ Koordinaten vollständig spezifiziert. Die Schwerpunktbeziehung kann durch 3 Koordinaten beschrieben werden, die Rotation eines linearen Moleküls bzw. eines nichtlinearen Moleküls jeweils durch 2 bzw. 3 Koordinaten. Die restlichen $N_{\text{vib}} = 3N - 5$ bzw. $3N - 6$ Freiheitsgrade beschreiben die relativen Positionen der Kerne und damit die Vibrationen. Der Hamiltonoperator mehratomiger Moleküle kann in der harmonischen Näherung durch sogenannte Normalkoordinaten bzw. -operatoren \hat{Q}_j und deren zugeordnete Impulse \hat{P}_j in kompakter Form ausgedrückt werden. Die Normalkoordinaten sind N_{vib} massengewichtete Linearkombinationen der Verschiebungskoordinaten der Kerne aus der Referenzposition, die der Konfiguration minimalen Potentials entspricht. Das harmonische Potential hängt dann nur von den Quadraten der Normalkoordinaten ab.

$$\hat{H}_V = \sum_j \left(\frac{\hat{P}_j^2}{2} + V(\hat{Q}_j^2) \right) \quad (2.13)$$

$$E_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} \hbar\omega_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \quad \nu_j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.14)$$

Die den Normalkoordinaten zugehörigen Schwingungen werden Grundschrwingungen oder Normalmoden genannt. Eine Voraussetzung dafür, dass es durch Absorption elektromagnetischer Strahlung zu einer Vibrationszustandsänderung kommen kann, ist, dass sich das Dipolmoment während des Schwingungsvorgangs ändert. Solche Schwingungen nennt man infrarot aktiv.

Wasser besitzt als gewinkeltes Molekül mit drei Kernen drei Grundschrwingungen, die in Abb. 2.1 dargestellt sind. Die Grundschrwingungen werden als symmetrische Streckschwingung (ν_1), Knickschwingung (ν_2) und asymmetrische Streckschwingung (ν_3) bezeichnet. Die Energien dieser Schwingungsmoden betragen $\sigma_1 \approx 3657 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_2 \approx 1595 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma_3 \approx 3756 \text{ cm}^{-1}$ [21]. Mit jeder der drei Schwingungsmoden geht eine Änderung des Dipolmoments einher, so dass alle Moden infrarot aktiv sind.

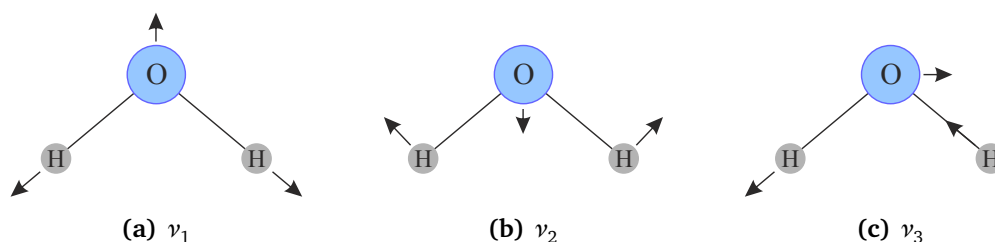


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der drei Grundschwingungen des Wassermoleküls. (a) ν_1 , symmetrische Streckschwingung; (b) ν_2 , Knickschwingung; (c) ν_3 , asymmetrische Streckschwingung.

Der starre lineare Rotator. Neben den Vibrationen spielt die Rotation von Molekülen bei der Wechselwirkung mit infraroter Strahlung eine wichtige Rolle. Üblicherweise werden Übergänge zwischen zwei Vibrationsniveaus von Rotationsübergängen begleitet, die zu einer Bandenstruktur des Spektrum führen.

Einen einfachen Zugang zur Beschreibung molekularer Rotation bietet der sog. starre lineare Rotator. Dabei geht man von zwei Punktmassen aus, deren Abstand unveränderlich ist. Der Hamiltonoperator eines solchen Rotators ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I} \quad (2.15)$$

wobei mit \hat{J} der Drehimpulsoperator und mit I das Trägheitsmoment bezeichnet werden. \hat{J}^2 besitzt die Eigenwerte $\hbar J(J+1)$ und man erhält für die Energieniveaus E_J bzw. die Termwerte F_J

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad \text{bzw.} \quad F_J = BJ(J+1) \quad (2.16)$$

$$J = 0, 1, \dots \quad g_J = 2J + 1 \quad (2.17)$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 c I} \quad (2.18)$$

B wird als Rotationskonstante bezeichnet, g_J gibt den Entartungsgrad des Zustands an. Beim Übergang zwischen zwei Zuständen durch Absorption elektromagnetischer Strahlung gilt die Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.19)$$

Sphärischer und symmetrischer Kreisel. Ein mehratomiges Molekül kann als starrer Körper in seinen Rotationseigenschaften durch einen Trägheitstensor beschrieben werden. Wählt man das Bezugssystem entsprechend der Hauptträgheitsachsen des Moleküls, erhält man auf der Diagonalen des Trägheitstensors die Hauptträgheitsmomente, denen gemäß Gl. 2.18 jeweils eine Rotationskonstante zugeordnet ist. Der Hamiltonoperator entspricht Gl. 2.15, wobei jedoch über die drei Hauptträgheitsachsen summiert wird. Die den Hauptträgheitsachsen zugeordneten Rotationskonstanten werden konventionsgemäß A , B und C genannt, wobei $A \geq B \geq C$ gilt. Sind alle drei Trägheitsmomente gleich groß, spricht man von einem sphärischen Kreisel, stimmen genau zwei überein, nennt man ihn symmetrisch, wobei zwischen oblaten ($A > B = C$) und prolaten ($A = B > C$) Kreiseln unterschieden wird. Bei sphärischen und symmetrischen Kreiseln existieren jeweils geschlossene

Lösungen für die Energiezustände:

$$A = B = C : F = BJ(J + 1) \quad (2.20)$$

$$A = B > C : F = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (2.21)$$

$$A > B = C : F = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (2.22)$$

Im Falle des symmetrischen Kreisels ist eine weitere Quantenzahl, K , zur Beschreibung der Energiezustände notwendig. Diese stellt die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse dar. Für die Quantenzahlen J bzw. J, K und die Entartungsgrade g_J bzw. g_{JK} für den sphärischen und den symmetrischen Kresel gelten:

$$\text{sphärisch: } J = 0, 1, 2, \dots \quad g_J = (2J + 1)^2 \quad (2.23)$$

$$\text{symmetrisch: } \begin{array}{l} J = 0, 1, 2, \dots \\ K = 0, \pm 1, \dots, \pm J \end{array} \quad g_{JK} = 2J + 1 \quad (2.24)$$

Da sphärische Kresel kein permanentes Dipolmoment besitzen, zeigen solche Moleküle kein reines Rotationsspektrum. Für symmetrische Moleküle mit dem Dipolmoment parallel zur Symmetrieachse sind die Auswahlregeln für Rotationsübergänge gegeben durch

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \text{für } K \neq 0 \quad (2.25)$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \text{für } K = 0 \quad (2.26)$$

Bei Rotations-Vibrations-Übergängen eines symmetrischen Kreisels hängen die Auswahlregeln von der Änderung des Dipolmoments während der Schwingung ab. Ändert sich das Dipolmoment parallel zur Richtung des permanenten Dipolmoments, spricht man von einer Parallelbande und die Auswahlregeln entsprechen denen für reine Rotationsübergänge (Gln. 2.25 und 2.26). Ändert sich das Dipolmoment während der Schwingung senkrecht zur Richtung des permanenten Dipolmoments, spricht man von einer Senkrechtbande mit den Auswahlregeln

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = \pm 1 \quad (2.27)$$

Der asymmetrische Kresel. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen sphärischen und symmetrischen Kreiseln existiert für die Termwerte eines asymmetrischen Kreisels ($A > B > C$) keine geschlossene Lösung. Die Asymmetrie eines solchen Kreisels kann durch den Parameter

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.28)$$

quantifiziert werden. Die Grenzfälle des symmetrischen Kreisels werden bei $\kappa = \pm 1$ erreicht. Die beim symmetrischen Kresel vorhandene Entartung für $+K$ und $-K$ ist beim asymmetrischen Kresel aufgehoben, dieser besitzt für gegebenes J somit $2J + 1$ getrennte Zustände. Man spricht von Asymmetrieaufspaltung.

Trägt man die Energiezustände eines prolaten, asymmetrischen und oblaten Kreisels gegenüber κ auf und verbindet die Zustände gleicher Quantenzahl J in aufsteigender Reihenfolge, kann jedem Zustand des asymmetrischen Kreisels eine qualitative Bezeichnung zugeordnet werden, die sich aus den prolaten und oblaten Grenzfällen ergibt. Dies ist in Abb. 2.2 dargestellt. Ein Zustand

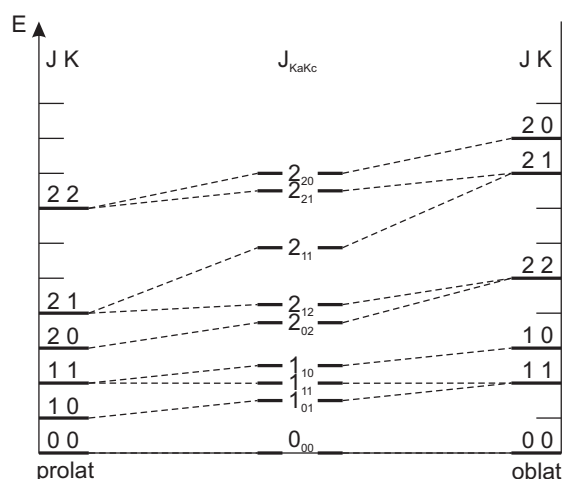


Abb. 2.2: Schematischer Zusammenhang der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels mit den Grenzfällen des prolaten und oblaten symmetrischen Kreisels bis $J = 2$. Nach Abb. 7.2 in [15].

eines asymmetrischen Kreisels wird durch $J_{K_a K_c}$ bezeichnet, wobei K_a und K_c die Quantenzahl K des entsprechenden prolaten bzw. oblaten Grenzfalles darstellen. Für die quantenmechanische Beschreibung der Rotationszustände des asymmetrischen Kreisels stellen diese Zahlen keine guten Quantenzahlen dar und werden auch als Pseudo-Quantenzahlen bezeichnet.

Auch für den asymmetrischen Kreisel lassen sich Auswahlregeln herleiten, abhängig von den Komponenten des permanenten Dipolmoments für reine Rotationsübergänge bzw. der Richtung der Änderung des Dipolmoments während der Schwingung für Rotations-Vibrations-Übergänge:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} \text{A-Typ, } \mu_a \neq 0: & \quad \Delta K_a = 0, \pm 2, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \text{B-Typ, } \mu_b \neq 0: & \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \text{C-Typ, } \mu_c \neq 0: & \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (2.30)$$

Das Wassermolekül ist ein asymmetrischer Kreisler mit Rotationskonstanten $A \approx 27.9 \text{ cm}^{-1}$, $B \approx 14.5 \text{ cm}^{-1}$, $C \approx 9.3 \text{ cm}^{-1}$ [22] und kann somit mit einem Asymmetrieparameter $\kappa \approx -0.4$ nicht mehr als fast prolater Kreisler angesehen werden. Das Dipolmoment ändert sich bei der symmetrischen Streckenschwingung ν_1 sowie bei der Knickschwingung ν_2 entlang der Achse B , bei der asymmetrischen Streckenschwingung ν_3 entlang A . Die Übergänge des Wassermoleküls können in sog. Familien oder Subbanden kategorisiert werden [23–25], die Übergänge mit gleichem ΔK_a , K_a'' und $\Delta \gamma$ zusammenfassen¹ ($\gamma = K_a + K_c - J = 0, 1$). Dabei wird auch die m -Quantenzahl definiert:

$$\begin{aligned} m = -J'' & \quad \text{für } \Delta J = -1 & \text{P-Zweig} \\ m = J'' & \quad \text{für } \Delta J = 0 & \text{Q-Zweig} \\ m = J'' + 1 & \quad \text{für } \Delta J = +1 & \text{R-Zweig} \end{aligned} \quad (2.31)$$

¹Rotationszustände werden bei der Analyse von Familien/Subbanden im Folgenden durch $J_{K_a, K_a + K_c - 1}$ gekennzeichnet.

Der effektive Hamiltonoperator des Wassermoleküls. Die Kopplung zwischen Rotation und Vibration kann im Allgemeinen nicht – wie bisher angenommen – vernachlässigt werden. Außerdem stellt die Annahme eines harmonischen Schwingungspotentials eine zu große Näherung dar und es müssen Korrekturterme zur Berücksichtigung der Rotations-Vibrations-Wechselwirkung sowie Abweichungen von der harmonischen Näherung berücksichtigt werden. Nutzt man die Wellenfunktionen des starren Rotators und des harmonischen Oszillators als Basisfunktionen, erhält man unter Anwendung der Störungstheorie einen sog. effektiven Hamiltonoperator. Nach Watson [26] ist der komplette Hamiltonoperator gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) \mu_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_{\text{vib}}} \hat{p}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V(\hat{\mathbf{Q}}) \quad (2.32)$$

Die Indizes α, β und k laufen jeweils über die Molekülachsen bzw. Normalkoordinaten. \hat{p} bezeichnet die sogenannten Vibrationsdrehmomentoperatoren und stellen eine kompakte Notation der Coriolis-Wechselwirkung zweier Vibrationen dar. $\mu_{\alpha, \beta}$ bezeichnet Komponenten des reziproken effektiven Trägheitstensors.

Wird nun angenommen, dass die Auslenkung der Kerne aus den Referenzpositionen klein gegenüber den interatomaren Abständen ist, können der Tensor $\mu_{\alpha, \beta}$ und das Potential V als Taylor-Reihe in den Normalkoordinaten ausgedrückt werden und man erhält eine Reihe an Korrekturtermen und -parametern, die unter anderem Anharmonizitäten, Coriolis-Kopplung, Rotations-Vibrations-Kopplung und Zentrifugalverzerrung berücksichtigen. Die wohl bekanntesten Ergebnisse einer solchen Herangehensweisen sind Watsons effektive Hamiltonoperatoren in den sogenannten A- und S-Reduzierungen [27]. Im Fall von Wasser ist ein solcher Ansatz nicht zielführend, da die Knickschwingung eine zu große Amplitude aufweist und damit der Trägheitstensor nicht mehr als konstant betrachtet werden kann. Rotation und Knickschwingung müssen somit gemeinsam theoretisch behandelt werden [28]. Ein solcher Hamiltonoperator wird *bending-rotation hamiltonian* genannt und ist Gegenstand stetiger Weiterentwicklung [29–33].

Linienintensitäten und Dipol-Übergangselement. Die Linienintensität (vgl. Gl. 2.2) eines Übergangs $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$ hängt mit dem Dipol-Übergangselement durch folgende Gleichung zusammen

$$S_{if} = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{g_i}{Q(T)} \sigma_{0,if} \exp\left[-\frac{\text{LSE}}{k_B T}\right] \left(1 - \exp\left[-\frac{hc\sigma_{0,if}}{k_B T}\right]\right) |\langle f | \hat{\mu} | i \rangle|^2 \quad (2.33)$$

g_i bezeichnet den Entartungsgrad, $Q(T)$ die Zustandssumme und $\hat{\mu}$ den elektrischen Dipoloperator des Moleküls. Die Energie des Ausgangszustands wird als *Lower State Energy* (LSE) bezeichnet. Hier wird deutlich, dass zur theoretischen Bestimmung von Dipol-Übergangsmomenten und Linienintensitäten die Kenntnis der Zustandsvektoren und deren Energieeigenwerte notwendig ist. Linienintensitäten werden üblicherweise bei einer Referenztemperatur T_{ref} angegeben und zur Temperaturkonversion werden die LSE und die Zustandssumme genutzt. In üblichen spektroskopischen Datenbanken sind Linienintensitäten zusätzlich mit der natürlichen relativen Isotopologenhäufigkeit skaliert [3, 4]. Im Folgenden werden nur Intensitäten bei 296 K, skaliert mit der natürlichen relativen Isotopologenhäufigkeit nach [3], als Linienintensitäten bezeichnet. Für Intensitäten bei anderer Temperatur wird die jeweilige Temperatur mit angegeben.

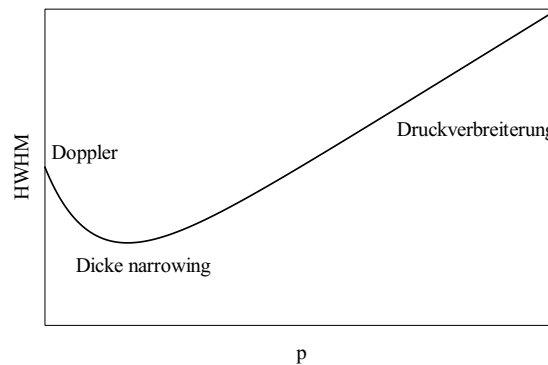


Abb. 2.3: Qualitativer Verlauf der Linienbreite, dargestellt als *Half Width at Half Maximum* (HWHM), mit steigendem Druck p . Im unteren Druckbereich (etwa < 1 mbar) ist der dominante Verbreiterungsmechanismus durch den Doppler-Effekt gegeben. Bei hohem Druck (> 100 mbar) überwiegt die Druckverbreiterung. Im mittleren Druckbereich verringert sich die Breite aufgrund des Dicke-Effekts.

2.1.2 Form von Absorptionslinien

Im Folgenden werden die Mechanismen, die das Linienprofil beeinflussen, im Detail dargestellt. Dabei wird von der sogenannten *binary impact approximation* ausgegangen. Dies bedeutet, dass die Dauer von Stößen zweier Moleküle im Vergleich zur mittleren Dauer zwischen zwei Stößen sehr klein ist. Des Weiteren werden nur Stöße von zwei Molekülen berücksichtigt und Stöße, an denen drei oder mehr Moleküle beteiligt sind, vernachlässigt. Außerdem wird vorerst davon ausgegangen, dass Übergänge zwischen Molekülzuständen unabhängig voneinander betrachtet werden können. Die Beschreibung von Absorptionslinien, die nicht mehr als getrennt voneinander angesehen werden können, folgt in Abschnitt 2.1.3. Die folgenden Abschnitte behandeln die verschiedenen Linienmodelle und beruhen, wenn nicht anders angegeben, auf den Monographien von Buldyreva *et al.* [34] und Hartmann *et al.* [35].

Überblick. Bei molekularen Absorptionsprozessen wird keine streng monochromatische Strahlung, die der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht, absorbiert. Vielmehr weisen Absorptionslinien eine gewisse Verteilung um die mittlere Frequenz auf, die in starkem Maße vom Zustand (Druck und Temperatur) des absorbierenden Gases sowie von eventuell vorhandenen Fremdgasen abhängt.

Bei sehr geringem Druck, bei dem die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als die Strahlungswellenlänge, weist eine Absorptionslinie aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle in Folge des Doppler-Effekts eine gewisse Breite auf. Mit steigendem Druck verringert sich die mittlere freie Weglänge und Stöße, die im Allgemeinen zu Geschwindigkeitsänderungen der beteiligten Partner führen, werden wahrscheinlicher. Dies führt zu einer Reduzierung der Doppler-Breite. Dieser Effekt wurde 1953 von Dicke [36] vorhergesagt und wird in der Literatur als *Dicke-narrowing* oder auch *collisional narrowing* bezeichnet. Mit weiter zunehmendem Druck dominiert die Druckverbreiterung und die Linienbreite steigt linear an. Der hier beschriebene Verlauf der Linienbreite ist qualitativ in Abb. 2.3 dargestellt.

Neben den aufgezeigten Verbreiterungsmechanismen haben weitere Effekte Einfluss auf die Linienbreite. Zu nennen sind die natürliche Linienbreite, Sättigungsverbreiterung und Verbreiterung aufgrund von Stößen mit Zellenwänden. Die natürliche Linienbreite ist wegen der vergleichsweise

hohen Lebensdauer von Rotations-Vibrations-Zuständen gegenüber den anderen Verbreiterungsmechanismen vernachlässigbar. Zur Sättigungsverbreiterung kann es kommen, wenn die eingestrahlte Intensität so hoch ist, dass sie die Besetzungszahlen der Rotations-Vibrations-Zustände signifikant ändert. Dies kann durch eine ausreichend geringe Strahlungsintensität vermieden werden. Stöße mit Zellenwänden haben einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu Linienbreiten, wenn die mittlere freie Weglänge und die Abmessungen der Zelle von der gleichen Größenordnung sind. Dies kann durch die Wahl einer Zelle ausreichender Größe ausgeschlossen werden. Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls in Luft bei 1 mbar liegt in der Größenordnung von 0.1 mm, was weit unterhalb der typischen Größe genutzter Absorptionzellen liegt.

Linienprofil und Dipol-Autokorrelationsfunktion. Jedes Linienprofil² $F(\omega)$ kann durch Nutzung des Wiener-Chintchin Theorems [37] mit der sogenannten Dipol-Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$, auch Polarisations-Korrelationsfunktion genannt, in Verbindung gebracht werden. Die Dipol-Autokorrelationsfunktion beschreibt, wie das Dipolmoment eines Absorbers zur Zeit t' mit sich selbst zur Zeit $t' + t$ korreliert ist.

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(t) \exp[i\omega t] dt \quad (2.34)$$

$$\Phi(t) = \langle \vec{\mu}(t') \cdot \vec{\mu}^*(t' + t) \rangle_{t'} \quad (2.35)$$

$\langle \dots \rangle_{t'}$ bezeichnet hier das normierte zeitliche Mittel über t' . Ist das Dipolmoment zeitlich konstant, entspricht dies einem unendlich schmalen Linienprofil. Allerdings führen Translationsbewegung und Stöße zu einem Abklingen der Autokorrelationsfunktion mit der Zeit, was eine Verbreiterung der Linie zur Folge hat. Ein rasches Abklingen der Autokorrelationsfunktion bedingt dabei eine größere Linienbreite.

Doppler-Verbreiterung. Die Frequenz eines einzelnen Absorptionsvorganges ändert sich durch die thermische Bewegung des Absorbers aufgrund des Doppler-Effektes. Damit es zur Absorption kommen kann, muss die Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Strahlung im Ruhesystem des absorbierenden Moleküls der Energiedifferenz beteiligter Zustände entsprechen.

$$\omega_{\text{mol}} = \omega_{\text{lab}} \left(1 - \frac{v_z}{c} \right) \quad (2.36)$$

Die Frequenzen im Molekül- und Laborsystem werden hier mit ω_{mol} bzw. ω_{lab} bezeichnet. v_z bezeichnet die Geschwindigkeitskomponente des absorbierenden Moleküls parallel zur Einfallsrichtung der Strahlung. Im thermischen Gleichgewicht weisen die Moleküle eines Gases eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung auf, wobei die wahrscheinlichste Geschwindigkeit durch

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.37)$$

gegeben ist. T bezeichnet die Temperatur des absorbierenden Gases der Molekülmasse m , k_B ist die Boltzmann-Konstante. Dies hat eine Gaußförmige Linienverbreiterung zur Folge, wobei die (1/e) halbe Breite ω_D durch die Temperatur, die Zentralfrequenz ω_0 und die Molekülmasse bestimmt

²Um Konsistenz mit der Literatur zu wahren, wird anstatt der Wellenzahl σ die Frequenz ω verwendet. $\omega = 2\pi c\sigma$.

ist [34]. Die Dipol-Autokorrelationsfunktion und das Linienprofil für reine Doppler-Verbreiterung sind gegeben durch

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{\omega_D t}{2}\right)^2\right] \quad (2.38)$$

$$F_{\text{DP}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\omega_D} \exp\left[-\left(\frac{\tilde{\omega}}{\omega_D}\right)^2\right] \quad (2.39)$$

$$\tilde{\omega} = \omega - \omega_0 \quad (2.40)$$

$$\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.41)$$

Druckverbreiterung und -verschiebung. Bei höheren Drücken ist der vorwiegende Verbreiterungsmechanismus durch molekulare Stöße gegeben. Während eines molekularen Stoßes kann es zum Energieaustausch zwischen den beiden Stoßpartnern kommen, der interne und externe Freiheitsgrade betreffen kann. Wenn alle Stöße in erster Näherung als zustandsändernd betrachtet werden, kann die Lebensdauer eines Zustands durch die mittlere Zeit zwischen zwei Stoßvorgängen, t_0 , genähert werden, und die *Full Width at Half Maximum* (FWHM) eines Übergangs kann durch $1/t_0$ beschrieben werden. Diese Beschreibung ist nur gerechtfertigt, wenn der energetische Abstand der betreffenden Zustände geringer ist als die thermische Energie $k_B T$. Stöße zwischen zwei Molekülen können jedoch auch die Phase eines absorbierenden oder emittierenden Dipols beeinflussen. Solche Stöße werden als *dephasing collisions* bezeichnet, und beinhalten elastische und inelastische Rotations-Vibrations-Zustandsänderungen. Die Dipol-Autokorrelationsfunktion für solche Stöße ist durch Gl. 2.42 gegeben. $\langle\varphi(t)\rangle$ beschreibt hier die mittlere Phasenänderung des Dipols für den betreffenden Übergang. Diese mittlere Änderung ist eine komplexe Größe, so dass der komplexe Parameter Γ (GL. 2.43) eingeführt werden kann³. Die Fourier-Transformation liefert das Lorentz-Profil F_{LP} , wobei Γ_0 und Δ_0 die *Half Width at Half Maximum* (HWHM) und die Druckverschiebung bezeichnen.

$$\Phi(t) = \exp[i\langle\varphi(t)\rangle] = \exp[-\Gamma t] \quad (2.42)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + i\Delta_0 \quad (2.43)$$

$$F_{\text{LP}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{(\tilde{\omega} - \Delta_0)^2 + \Gamma_0^2} \quad (2.44)$$

Das Voigt-Profil. Ein häufig genutztes Linienprofil ist das sogenannte Voigt-Profil (VP), das die beiden genannten Verbreiterungsmechanismen – Doppler- und Druckverbreiterung – berücksichtigt. Die Autokorrelationsfunktion des Voigt-Profiles ist das Produkt der beiden Funktionen 2.38 und 2.42. Damit ergibt sich für das Voigt-Profil die Faltung (\otimes) aus Doppler- und Lorentz-Profil.

$$\Phi_{\text{VP}}(t) = \exp\left[-\left(\frac{\omega_D t}{2}\right)^2\right] \exp[-\Gamma t] \quad (2.45)$$

$$F_{\text{VP}}(\tilde{\omega}) = F_{\text{DP}}(\tilde{\omega}) \otimes F_{\text{LP}}(\tilde{\omega}) \quad (2.46)$$

³Die komplexe Größe, die Verbreiterung und Verschiebung beinhaltet, wird mit Γ bezeichnet, die reellen Größen kursiv mit $\Gamma = \Re[\Gamma]$ bzw. $\Delta = \Im[\Gamma]$.

Zur Vereinfachung können dimensionslose Parameter x und y definiert werden, mit denen das Voigt-Profil durch den Realteil der *Complex Propability Function* (CPF) $W(x, y)$ dargestellt werden kann [35, 38–41].

$$x = \sqrt{\ln 2} \frac{\tilde{\omega} - \Delta_0}{\gamma_D} \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Gamma_0}{\gamma_D} \quad (2.47)$$

$$F_{\text{VP}}(\tilde{\omega}) = \frac{\sqrt{\ln 2/\pi}}{\gamma_D} \Re [W(x, y)] \quad (2.48)$$

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-t^2]}{x - t + iy} dt \quad (2.49)$$

Für die Berechnung der CPF stehen schnelle und hinreichend genaue Algorithmen, wie zum Beispiel der Algorithmus von Humlicek [42–44] zur Verfügung.

Dicke-narrowing. Bei hinreichend geringem Druck liegt die mittlere freie Weglänge der Moleküle über der Wellenlänge der absorbierten Strahlung und es kommt aufgrund der thermischen Bewegung zur Doppler-Verbreiterung. Mit steigendem Druck verringert sich die mittlere freie Weglänge. Liegt diese unterhalb der Wellenlänge der absorbierten Strahlung, kommt es während der Absorption zu geschwindigkeitsändernden Stößen. Dies führt zu einer Mittelung über verschiedene Doppler-Zustände und damit zu schmälere Linien, was als Dicke-Effekt bezeichnet wird [36]. Der größte Einfluss ergibt sich im Druckbereich zwischen Doppler- und Druckverbreiterungsregime. Es existieren zwei prinzipielle theoretische Herangehensweisen an die Modellierung des Dicke-Effekts, das *soft collision model* (SC), das von Galatry [45] entwickelt wurde, und das *hard collision model* (HC) von Rautian und Sobel'man [12].

Bei der Behandlung des Dicke-Effekts im *soft collision model* wird davon ausgegangen, dass eine Vielzahl molekularer Stöße notwendig ist, um die Geschwindigkeit eines Moleküls signifikant zu ändern. Das *soft collision model* entspricht somit dem einfachen Bild eines absorbierenden Moleküls in einer Atmosphäre leichter Fremdmoleküle. Die entsprechende Autokorrelationsfunktion ist gegeben durch

$$\Phi_{\text{SC}}(t) = \exp[-\Gamma t] \exp \left[-\frac{\omega_D^2 t^2}{2(\beta t)^2} (\beta t - 1 + \exp[-\beta t]) \right] \quad (2.50)$$

Dabei bezeichnet β die effektive Rate geschwindigkeitsändernder Stöße. Die Berechnung des Linienprofils aus Gl. 2.50 erfolgt in der Regel durch numerische Fourier-Transformation [39].

Im *hard collision model* wird angenommen, dass ein einziger Stoß ausreicht, um den Bewegungszustand des Absorbers zu ändern. Die Bewegung des Moleküls nach dem Stoß ist dabei unabhängig vom ursprünglichen Bewegungszustand. Dies entspricht dem einfachen Bild eines leichten Absorbers in einer Atmosphäre deutlich schwererer Moleküle. Die Stoßrate wird mit ν_{VC} bezeichnet. Das Linienprofil kann durch die CPF ausgedrückt werden:

$$F_{\text{HC}}(\tilde{\omega}) = \frac{\sqrt{\ln 2/\pi}}{\gamma_D} \Re \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y + z)} \right] \quad (2.51)$$

$$z = \frac{\nu_{\text{VC}}}{\omega_D} \quad (2.52)$$

In der Anwendung der Profile (HC und SC) hat sich gezeigt, dass beide in der Lage sind, die Form gemessener Absorptionslinien im Rahmen der Messgenauigkeit abzubilden [39, 46, 47]. Die Form der Linien der beiden Modelle unterscheidet sich somit nicht wesentlich, obwohl in der theoretischen Beschreibung von unterschiedlichen Annahmen ausgegangen wird.

Geschwindigkeitsabhängigkeit von Druckverbreiterung und -verschiebung. Bisher wurde davon ausgegangen, dass Druckverbreiterung (Γ_0) und -verschiebung (Δ_0) unabhängig von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner sind. Im Allgemeinen muss jedoch davon ausgegangen werden, dass eine gewisse Korrelation zwischen Geschwindigkeiten und Verbreiterung bzw. Verschiebung besteht, und die vorliegende Linienform auf ein gewichtetes Mittel über Stoßvorgänge mit unterschiedlicher relativer Stoßpartnergeschwindigkeit zurückzuführen ist. Dieser Effekt geschwindigkeitsabhängiger Druckverbreiterungs- und Verschiebungsparameter $\Gamma = \Gamma(v)$ wurde in den Arbeiten von Berman [48], Ward *et al.* [49] und Picket [50] in einem SDV umgesetzt. Für die Parametrisierung der Geschwindigkeitsabhängigkeit wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen, wobei die quadratische Parametrisierung von Rohart *et al.* [51] eine weite Verbreitung gefunden hat, da sie zu einer analytischen Form der Dipol-Autokorrelationsfunktion führt⁴.

$$\Gamma(v) = \Gamma_0 + \Gamma_2 \left[\left(\frac{v}{\langle v \rangle} \right)^2 - \frac{3}{2} \right] \quad (2.53)$$

$$\Gamma_{0,2} = \Gamma_{0,2} + i\Delta_{0,2} \quad (2.54)$$

$$\Phi_{\text{SDV}}(t) = \frac{\exp\left[-\left(\Gamma_0 - \frac{3}{2}\Gamma_2\right)t\right]}{(1 + \Gamma_2 t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\omega_D^2 t^2}{1 + \Gamma_2 t}\right] \quad (2.55)$$

Γ_0 und Γ_2 sind komplexe Größen, wobei die Imaginärteile die Druckverschiebung und eine Asymmetrie durch die Geschwindigkeitsabhängigkeit beschreiben. $\langle v \rangle$ bezeichnet die wahrscheinlichste Geschwindigkeit.

Das Hartmann-Tran-Profil. In der Literatur sind zahlreiche Möglichkeiten zur Berechnung von Linienprofilen zu finden, die die oben genannten Effekte in Gänze oder zum Teil berücksichtigen [12, 45, 48, 51–55]. 2013 wurde von Ngo *et al.* [56, 57] ein Linienprofil vorgestellt, das alle oben genannten Effekte berücksichtigt, wobei der Dicke-Effekt im *hard collision model* parametrisiert wird. Zusätzlich wird eine teilweise Korrelation, ausgedrückt durch den Parameter η , zwischen geschwindigkeits- und phasenändernden Stößen parametrisiert, die eine effektive Verringerung des Dicke-Parameters nach sich zieht. Der verringerte Parameter wird als optische Frequenz geschwindigkeitsändernder Stöße bezeichnet [58].

$$\nu_{\text{VC,opt}} = \nu_{\text{VC}} - \eta\Gamma_0 \quad (2.56)$$

Dieses *partially Correlated quadratic Speed-Dependent Hard Collision model* (pCqSDHC) wurde von der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) Task Group 2014 als angemessenes Linienprofilmodell für hochaufgelöste Molekülspektroskopie empfohlen [59]. Tran *et al.* [60, 61] erarbeiteten einen schnellen und hinreichend genauen Algorithmus zur Berechnung des Profils, das in dieser Implementierung als Hartmann-Tran-Profil (HTP) bezeichnet wird. Das HTP wird durch eine Vielzahl an Parametern beschrieben, die in Tab. 2.1 zusammengefasst sind. Wenn gewisse Parameter gleich Null gesetzt werden, reduziert sich das HTP auf einfachere Modelle. Dies ist in Tab. 2.2 zusammengefasst.

⁴Eine weitere Möglichkeit der Parametrisierung ist die hypergeometrische Abhängigkeit [48].

Tab. 2.1: Parameter des HTP und ihre Bedeutung.

Parameter	Bedeutung
Γ_0	Druckverbreiterung
Γ_2	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckverbreiterung
Δ_0	Druckverschiebung
Δ_2	Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckverschiebung
ν_{VC}	Dicke- <i>narrowing</i>
η	Korrelation geschwindigkeits- und phasenändernder Stößen

Tab. 2.2: Reduktion des HTP auf einfachere Linienprofile.

Linienprofil	Parameter
VP	Γ_0, Δ_0 $\nu_{VC} = \eta = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$
HC	$\nu_{VC}, \Gamma_0, \Delta_0$ $\eta = \Gamma_2 = \Delta_2 = 0$
SDV	$\Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$ $\nu_{VC} = \eta = 0$
SDHC	$\nu_{VC}, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$ $\eta = 0$

Modellierung von Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die in den vorangegangenen Abschnitten eingeführten Profilparameter sind druck- und temperaturabhängig. Unter anderem ist es Ziel aktueller Forschung, die Gesetzmäßigkeiten der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Profilparameter zu finden, zu parametrisieren und den Absorptionslinien konstante Linienparameter zuzuordnen. Im Folgenden werden häufig genutzte oder auf Sachkenntnis gestützte Annahmen zur Modellierung der Abhängigkeiten dargestellt.

Die Linienposition σ_0 sowie der Korrelationsparameter η sind Konstanten. ν_{VC} , Γ_0 , Γ_2 , Δ_0 und Δ_2 verhalten sich proportional zum Druck. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Verbreiterungsparameters Γ_0 hat sich ein Potenzgesetz (Gl. 2.57) als passend erwiesen. Für Γ_2 ist die Temperaturabhängigkeit noch nicht geklärt, als erster Ansatz bietet sich jedoch an, von einer Unabhängigkeit des Verhältnisses Γ_0/Γ_2 von der Temperatur auszugehen, so dass das gleiche Potenzgesetz gilt.

$$\Gamma_{0,2}(T) = \Gamma_{0,2}(T_{\text{ref}}) \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^n \quad (2.57)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsparameter ist nicht geklärt, wobei sich eine äußerst geringe Temperaturabhängigkeit gezeigt hat, die durch eine lineare Parametrisierung – zumindest für den Anspruch der Erdatmosphärenfernerkundung – angemessen beschrieben werden kann. Für Δ_2 ist die Frage der Temperaturabhängigkeit ebenso noch unbeantwortet. Der Dicke-Parameter ν_{VC} kann theoretisch mit dem Massendiffusionskoeffizienten D in Verbindung gebracht werden, so dass nach [56] eine indirekte Proportionalität zur Temperatur ein guter Ansatz zu sein scheint.

$$\nu_{VC} = \frac{k_B T}{2\pi c m D} \quad (2.58)$$

$$D \propto T^2 \quad (2.59)$$

Im Falle eines Gasgemisches muss bei der Berechnung von Profilparametern, die ihre physikalische Ursache in Stößen haben, zwischen Stößen der absorbierenden Spezies untereinander und Stößen mit Fremdgasmolekülen differenziert werden. Im Falle quadratisch parametrisierter Geschwindigkeitsabhängigkeit können die Profilparameter Γ_0 , Γ_2 , Δ_0 und Δ_2 als Linearkombination

der einzelnen Beiträge ausgedrückt werden [62]. Die Möglichkeit zur Linearkombination der Beiträge wurde im Rahmen dieser Arbeit auch für den Dicke-Parameter angenommen. Die Frage, ob eine solche Parametrisierung gerechtfertigt ist und die gemessenen Spektren in hinreichender Genauigkeit modellieren kann, muss noch beantwortet werden. Die Berechnung der Profilparameter ist in Gln. 2.60 bis 2.63 zusammengefasst. Mit dem Index s sind jeweils die Selbst-Parameter gekennzeichnet, mit Index i die Parameter für das jeweilige Fremdgasmolekül i . Für Erdatmosphärenanwendungen hat sich etabliert, jeweils einen Parameter für Selbstbeiträge und Luftbeiträge zu bestimmen und zu nutzen. Bei solchen Luftparametern x_a handelt es sich dann um effektive Parameter für ein definiertes Gasgemisch. Für die Referenztemperatur T_{ref} sind 296 K und 300 K üblich, wobei in dieser Arbeit die Referenztemperatur übereinstimmend mit der für Definition von HITRAN [3] gewählt wurde (296 K).

$$\Gamma_{0/2} = p_p \gamma_{0/2,s} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{n_s} + \sum_i p_i \gamma_{0/2,i} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{n_i} \quad (2.60)$$

$$\Delta_0 = p_p (\delta_{0,s} + \delta_{0,s}^T (T - T_{\text{ref}})) + \sum_i p_i (\delta_{0,i} + \delta_{0,i}^T (T - T_{\text{ref}})) \quad (2.61)$$

$$\Delta_2 = p_p \delta_{2,s} + \sum_i p_i \delta_{2,i} \quad (2.62)$$

$$\nu_{\text{VC}} = \left(p_p \nu_{\text{VC},s} + \sum_i p_i \nu_{\text{VC},i} \right) \frac{T_{\text{ref}}}{T} \quad (2.63)$$

2.1.3 Kopplung von Absorptionslinien – Line mixing

In den vorangegangenen Abschnitten wurde davon ausgegangen, dass Absorptionslinien unabhängig voneinander betrachtet und beschrieben werden können. Diese Annahme ist für weitgehend separierte Linien angemessen. Kommt es jedoch zu einem Überlapp spektral benachbarter Linien, ist die einzelne Beschreibung unter Umständen nicht mehr ausreichend, so dass die gesamte Absorption nicht mehr durch eine Summation von Einzellinien (Gl. 2.4) beschrieben werden kann.

Betrachtet man Linien zweier Übergänge $|f_1\rangle \leftarrow |i_1\rangle$ und $|f_2\rangle \leftarrow |i_2\rangle$, deren Differenz der Zentralwellenlängen σ_1 und σ_2 so gering ist, dass sich die Linien wegen vorhandener Verbreiterung überlappen (Abb. 2.4a), kann ein Photon, dessen Wellenzahl zwischen den beiden Zentralwellenzahlen liegt, beide Übergänge anregen. Können nun Übergänge zwischen den Ursprungs- und Endzuständen des absorbierenden Moleküls durch Stöße induziert werden, ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten, dass das Molekül vom Zustand $|i_1\rangle$ bzw. $|i_2\rangle$ in den Zustand $|f_1\rangle$ bzw. $|f_2\rangle$ übergeht. Beispielsweise stehen nun für den Übergang $|f_1\rangle \leftarrow |i_1\rangle$ zwei mögliche Wege zur Verfügung. Dies ist schematisch in Gl. 2.64 und Abb. 2.4b dargestellt.

$$|i_1\rangle \xrightarrow{\text{Stoß}} |i_2\rangle \xrightarrow{\text{opt.}} |f_2\rangle \xrightarrow{\text{Stoß}} |f_1\rangle \quad (2.64)$$

Der zusätzliche Weg führt dazu, dass sich die Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber der Betrachtung zweier separierten Linien ändert und es zur Verschiebung der Intensität der beiden Linien in Richtung des gemeinsamen Schwerpunktes kommt. Dieser Effekt wird als *line mixing* (LM), *line coupling* oder *line interference* bezeichnet. Voraussetzung, dass es zu *line mixing* kommen kann, ist, dass die Stoßübergänge hinreichend effizient sind. *Line mixing* ist grundsätzlich nur bei Molekülen

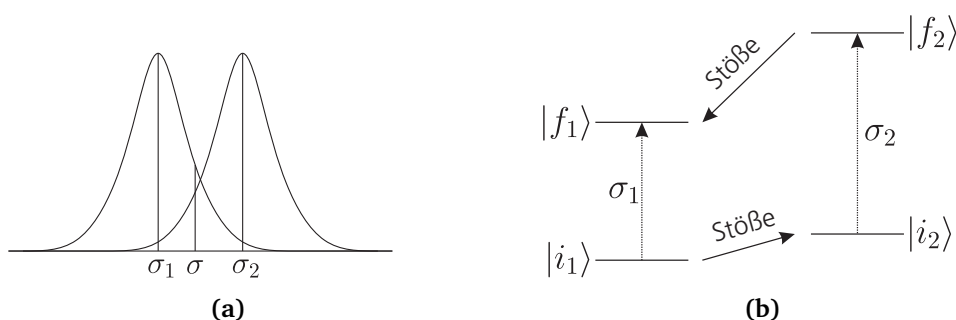


Abb. 2.4: Darstellung der möglichen Wege eines molekularen Übergang bei *line mixing*. (a) Ein Photon, dessen Frequenz zwischen den Zentralwellenzahlen zweier sich überlappender Linien liegt, kann beide Übergänge anregen. (b) Für einen Übergang $|f_1\rangle \leftarrow |i_1\rangle$ ist durch Stoßkopplung ein weiterer Weg über $|i_2\rangle$ und $|f_2\rangle$ möglich.

derselben Spezies (und desselben Isotopologs) möglich. Zusätzlich muss der energetische Abstand der Ausgangs- und Endzustände jeweils genügend klein sein, so dass die Energie der thermischen Bewegung ausreicht, um einen Stoßübergang zu induzieren. Im mittleren Infrarot und bei üblichen atmosphärischen Temperaturen ist dies nur für Rotationsübergänge der Fall, ein stoßinduzierter Vibrationsübergang liegt energetisch zu hoch. Infolgedessen wird *line mixing* nur bei Linien derselben Vibrationsbande mit hoher Wahrscheinlichkeit beobachtet. Da die Populationsverteilung aufgrund von Stößen der Maxwell-Boltzmann Verteilung folgt, gilt für die Intensitätsverschiebung durch *line mixing* das Prinzip der detaillierten Balance, so dass das Verhältnis der Intensitätsverschiebung dem reziproken Verhältnis der Grundzustandspopulationen entspricht.

$$\frac{(2 \leftarrow 1)}{(1 \leftarrow 2)} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.65)$$

Hier wird vereinfacht die Intensitätsverschiebung von Linie i nach Linie j durch $(j \leftarrow i)$ ausgedrückt, ρ_i bezeichnet die Population im Ausgangszustand der Linie i .

Relaxationsmatrix-Formalismus. Im Rahmen der *binary collision impact approximation* kann der Absorptionskoeffizient mit Einführung der sog. Relaxationsmatrix bestimmt werden. Diese ergibt sich aus der allgemeinen Stoßtheorie, die von Fano [63] und Ben-Reuven [64–66] entwickelt wurde. Für N Linien ist der Absorptionskoeffizient gegeben durch

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \Im \left[\mathbf{X}^T (\omega - \omega_0 - i\mathbf{W})^{-1} \rho \mathbf{X} \right] \quad (2.66)$$

$$X_i = \sqrt{\frac{S_i}{\rho_i}} \quad \omega = \omega \mathbf{I} = \begin{pmatrix} \omega & & & \\ & \omega & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega \end{pmatrix}$$

$$\omega_0 = \begin{pmatrix} \omega_{01} & & & \\ & \omega_{02} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega_{0N} \end{pmatrix} \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \Gamma^1 & W_{12} & W_{13} & \cdots \\ W_{21} & \Gamma^2 & W_{23} & \cdots \\ W_{31} & W_{32} & \Gamma^3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

ρ bezeichnet einen Vektor der Länge N , dessen Einträge ρ_i durch die Besetzungszahldichte der unteren Zustände der Übergänge gegeben sind. Der Vektor \mathbf{X} setzt sich aus ebendiesen Besetzungszahldichten sowie den einzelnen Linienintensitäten zusammen. ω ist eine $N \times N$ -Matrix mit jeweils der Frequenz ω auf der Diagonalen. Die Einträge der $N \times N$ Diagonalmatrix ω_0 sind durch die Zentralfrequenzen der Linien gegeben. Die Diagonaleinträge der Relaxationsmatrix \mathbf{W} sind die (komplexen) Verbreiterungs- und Verschiebungsparameter der Linien Γ^i . Die Off-Diagonal-Elemente beschreiben die Kopplung zwischen den Linien, wobei sie aufgrund detaillierter Balance verknüpft sind durch

$$W_{ij} = W_{ji} \frac{\rho_j}{\rho_i} \quad (2.67)$$

Störungstheoretische Näherung. Im Fall geringer Teilchenzahldichte bzw. niedrigen Drücken und geringem Linienüberlapp kann Gl. 2.66 im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes genähert werden. Die erste Ordnung eines solchen Ansatzes wurde von Rosenkranz 1975 angewandt [67] und liefert folgenden Ausdruck:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{S_i \Gamma}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \Gamma^2} + \frac{Y_i S_i (\omega - \omega_0 - \Delta)}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \Gamma^2} \quad (2.68)$$

$$Y_i = 2 \sum_{n \neq i} \frac{d_i}{d_n} \frac{W_{i,n}}{\omega_n - \omega_i} \quad (2.69)$$

Mit Y_i wird der sog. Rosenkranz-Parameter der Linie i bezeichnet, der über die Dipolmatrixelemente d mit den Off-Diagonal-Elementen der Relaxationsmatrix zusammenhängt. Im Allgemeinen ist Y eine komplexe Größe, wobei der Imaginärteil meist 0 gesetzt wird. Ähnlich wie Gl. 2.67 gilt auch hier aufgrund detaillierter Balance eine Bedingung für Y_i :

$$\sum_i S_i Y_i = 0 \quad (2.70)$$

Ein Vorteil der Parametrisierung von *line mixing* in der Rosenkranz-Näherung ist, dass die Möglichkeit der Modellierung von Absorption mehrerer Linien in Form einer Summe über Einzellinien erhalten bleibt, wobei die Kopplung der Linien durch je einen weiteren Linienparameter beschrieben ist. In Gl. 2.69 sind noch keine weiteren Effekte, wie z. B. Doppler-Verbreiterung, berücksichtigt. Die Faltung mit dem Doppler-Profil ergibt ein Voigt-Profil, das *line mixing* in der Rosenkranz-Näherung beinhaltet. Die Erweiterung des HTP um *line mixing* ist auf gleiche Weise möglich, allerdings muss bei der Definition des Rosenkranz-Parameters auf dessen Vorzeichen geachtet werden. Ngo *et al.* definieren *line mixing* anders (Gl. 9 in [56]) als in der Literatur üblich [67–69]. In dieser Arbeit ist Rosenkranz *line mixing* folgenderweise definiert, wobei $K(x, y)$ die jeweilige komplexe Profilkurve bezeichnet.

$$F_{LM}(\tilde{\omega}) = \Re [(1 - iY)K(x, y)] \quad (2.71)$$

Modellierung der Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von *line mixing* wurde im Rahmen dieser Arbeit in Übereinstimmung mit der Implementierung in der Software PROFFWD [70] gewählt. PROFFWD ist ein Code zur Berechnung von Strahlungstransfers, der über Jahre in der bodengebundenen Atmosphärenfernerkundung im TCCON-Netzwerk eingesetzt wurde und wird. Abweichend von der Definition in PROFFWD wurde

in dieser Arbeit die Referenztemperatur T_{ref}^Y auf 296 K gesetzt.

$$Y = p_p Y_s (1 + T_Y (Y_s^{T1} + T_Y Y_s^{T2})) + \sum_i p_i Y_i (1 + T_Y (Y_i^{T1} + T_Y Y_i^{T2})) \quad (2.72)$$

$$T_Y = \frac{1}{60} (T - T_{\text{ref}}^Y) \quad (2.73)$$

In der Literatur findet sich auch eine Temperaturmodellierung nach einem Potenzgesetz, analog zu Gl. 2.57 [69, 71].

2.2 Stand der Wissenschaft – H₂O Linienparameter im Bereich

1850–4000 cm⁻¹

Linienparameter zur Beschreibung von Absorption von Strahlung sind in den bereits genannten Datenbanken abgelegt. Die Datenbanken werden in regelmäßigen Abständen verbessert bzw. erweitert. Zur Darstellung des Stands der Wissenschaft wird im Folgenden zunächst auf den Stand der Datenbanken eingegangen. Anschließend werden aktuelle theoretische und experimentelle Arbeiten, die über den Inhalt der Datenbanken hinausgehen, beschrieben.

2.2.1 Stand der Datenbanken

Die wohl bekannteste und am häufigsten in der Fernerkundung der Erdatmosphäre genutzte Datenbank ist HITRAN in der aktuellen Version von 2012 [3], die neben Linienparametern auch Absorptionsquerschnitte, Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme sowie Informationen zu Aerosolen und *collision induced absorption* beinhaltet. Die Ursprünge von HITRAN liegen in den 1960er Jahren, als die erste Datenbank an den *Air Force Cambridge Research Laboratories* zusammengestellt wurde. Sie wird aktuell am *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics* betreut und stetig erweitert bzw. verbessert. Die Datenbank GEISA in der aktuellen Version 2015 [4] ist von der Zielsetzung vergleichbar mit HITRAN und hat ihre Ursprünge in den 1970er Jahren. Des Weiteren sind der JPL-Katalog [72, 73] und der CDMS-Katalog [74, 75] zu nennen, deren Fokus jedoch auf Rotationsübergängen liegt. In vielen Anwendungsfällen werden Datenbanken speziell für das entsprechende Instrument zusammengestellt bzw. ermittelt, so dass ein vollständiger Überblick den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Im Folgenden werden die Linienparameter in HITRAN12 genauer betrachtet.

Überblick über HITRAN12. Im Bereich 1850–4000 cm⁻¹ beinhaltet HITRAN12 gut 30000 H₂O-Linien (aller Isotopologe) mit den Voigt-Linienparametern Position, Selbst- und Fremdverbreiterung, Fremdverschiebung und einem Exponenten für die Temperaturkonversion der Linienbreite sowie die LSE, die zur Bestimmung der Linienintensität bei Temperaturen ungleich der Referenztemperatur notwendig ist. Die Anzahl der aufgrund ihrer Intensität ($S > 10^{-26}$ cm molecule⁻¹) für die Spektroskopie am DLR zugänglichen Linien beträgt 11660, wobei 5907 Linien dem Hauptisotopolog zuzuordnen sind und die Liniendichte (Anzahl der Linien in gewissem Linienintensitätsbereich) in etwa exponentiell mit der Intensität sinkt.

Für $S \geq 10^{-26}$ cm molecule⁻¹ stammen die Linienparameter des Hauptisotopologs aus den Quellen, die in Tab. 2.3 zusammengefasst sind. Es wird deutlich, dass ein Großteil der Parameter aus

Tab. 2.3: Übersicht über die Quellen der spektroskopischen Parameter von H_2^{16}O in HITRAN12 im Spektralbereich $1850\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ für Intensitäten $S \geq 10^{-26}\text{ cm molecule}^{-1}$.

Parameter	Quelle	Anzahl	Kommentar
σ	Toth [76]	5707	kein <i>peer-review</i>
	Tennyson <i>et al.</i> [77]	199	
	Sonstige [78]	1	nicht veröffentlicht
S	Toth [76]	5588	kein <i>peer-review</i>
	Martin <i>et al.</i> [79]	183	<i>effective hamiltonian</i> , nicht veröffentlicht
	Barber <i>et al.</i> [20]	136	<i>ab initio</i> (BT2)
$\gamma_{0,a}$	Jacquemart <i>et al.</i> [80]	3090	semi-empirisch, CRB-Rechnungen
	Gamache [81]	1506	CRB-Rechnungen
	Toth <i>et al.</i> [24, 25, 76, 82, 83]	927	teilweise kein <i>peer-review</i>
	Zou und Varanasi [84]	342	
	Sonstige [9, 85]	42	
$\gamma_{0,s}$	Antony & Gamache [86]	4613	CRB-Rechnungen, Polynomfit in J'' [87]
	Toth [23, 25, 76]	739	teilweise kein <i>peer-review</i> , nicht veröffentlicht
	Mandin <i>et al.</i> [88, 89]	345	
	Gamache <i>et al.</i> [9]	119	
	Sonstige [85, 90, 91]	91	
$\delta_{0,a}$	Jacquemart <i>et al.</i> [80]	4493	semi-empirisch, CRB-Rechnungen
	Toth [24, 25, 76]	1014	
	Zou & Varanasi [84]	351	
	Sonstige [9, 92]	49	
n	Birk & Wagner [91]	5444	Großteil Mittelwert als Fkt. von J'' , übertragen aus Bereich $1250\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$.
	Toth <i>et al.</i> [83, 93]	394	Mittelwert als Fkt. von J''
	Zou und Varanasi [84]	69	

Rechnungen (*effective hamiltonian*, *ab initio* oder *Complex Robert-Bonamy Theory* (CRB) – siehe folgender Abschnitt) oder Arbeiten von Toth *et al.* stammen. Eine Ausnahme bilden die Temperaturexponenten, wobei diese für den Spektralbereich teilweise nicht direkt gemessen, sondern von gemessenen Linien mit gleichen Rotationsquantenzahlen aus dem Spektralbereich $1250\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ übernommen wurden [3].

Die Genauigkeiten bzw. Unsicherheiten der Parameter in HITRAN sind durch Fehlercodes parametrisiert, die die Linienparameter bestimmten Kategorien zuordnen. Ein Überblick über die Fehler für Linien im Bereich $1850\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ mit $S > 10^{-26}\text{ cm molecule}^{-1}$ ist in Abb. 2.5 gegeben. Auffällig ist, dass Linienintensitäten überwiegend mit einer Genauigkeit von $< 10\%$ und Fremdverbreiterungsparameter von $< 5\%$ und $< 10\%$ angegeben sind. Des Weiteren sind die Genauigkeiten vieler Selbstverbreiterungs- und Fremdverschiebungsparameter entweder nicht spezifiziert oder es handelt sich um Abschätzungen, Mittelwerte oder Konstanten. Vergleicht man die angegebenen Fehler mit den Ansprüchen der bodengebundenen Fernerkundung (Abschnitt 1.2), wird die Notwendigkeit zur Verbesserung der Datenbasis deutlich, um dieses Missverhältnis zu beseitigen.

2.2.2 Jüngere theoretische Arbeiten

Die theoretischen Arbeiten lassen sich im Hinblick auf Linienpositionen und Linienintensitäten aufteilen in die Herangehensweise mittels *effective hamiltonian* und *ab initio*. Zur theoretischen Bestimmung von Linienformparametern hat sich die komplexe Robert-Bonamy Theorie etabliert.

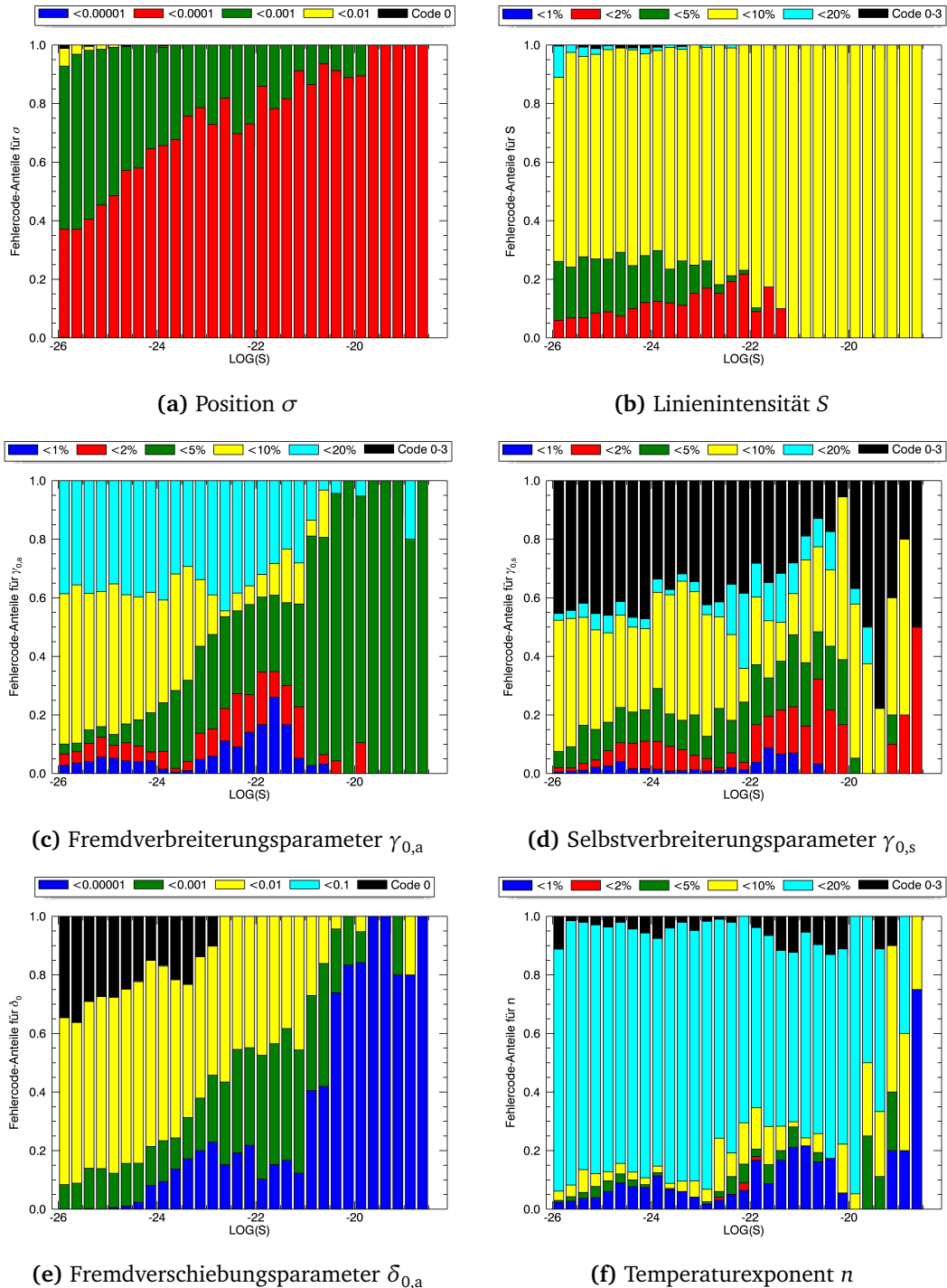


Abb. 2.5: Übersicht der den spektroskopischen Parametern in HITRAN12 zugeordneten Fehlerkategorien für H₂O-Linien im Bereich 1850–4000 cm⁻¹ mit $S > 10^{-26}$ cm molecule⁻¹. Die Fehlercodes 0–3 (schwarz) entsprechen einem Fehler ohne obere Grenze oder ohne Angabe bzw. einem Parameter, der als Konstante, Mittelwert oder Abschätzung festgesetzt wurde.

Im Folgenden werden die Herangehensweisen kurz erläutert und die neuesten für die Arbeit relevanten Publikationen dargestellt.

Potential Energy Surface und Dipole Moment Surface. Grundlage der theoretischen Rechnungen ist die Kenntnis der *Potential Energy Surface* (PES). Sie beschreibt das elektrische Potential, in dem sich die Kerne bewegen, wobei dieses Potential selbst eine Funktion der Kernpositionen ist [20]. Die PES ist als Teil des rovibronischen Hamiltonoperators notwendig, um die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte zu bestimmen. Um mit diesen Linienintensitäten errechnen zu können, ist die Kenntnis des Dipolmoments des Moleküls notwendig (Gl. 2.33). Wird die Abhängigkeit des Dipolmoments als Funktion der Kernkonfiguration parametrisiert, nennt man diese *Dipole Moment Surface* (DMS).

Ab initio/Variationsrechnungen. Die PES kann in einem *ab initio*-Ansatz parametrisch bestimmt werden, und dann so angepasst werden, dass die Übereinstimmung berechneter Energieeigenwerte mit experimentellen Linienpositionen maximiert wird [94]. PES hoher Qualität wurden beispielsweise von Shirin *et al.* [95] oder Barletta *et al.* [96] bestimmt. In ähnlicher Weise kann eine *ab initio*-DMS angesetzt werden, wobei eine Anpassung an experimentelle Linienintensitäten keine Verbesserung zur Folge hat [20]. Dies ist dadurch bedingt, dass – im Gegensatz zu experimentellen Linienpositionen – für Intensitäten keine experimentellen Daten hinreichender Qualität vorhanden sind. Zur Bestimmung der Wellenfunktionen von Wasser hat sich gezeigt, dass die Variationsrechnung und die *Discrete Variable Representation* (DVR) zu guten Ergebnissen führt [97–99]. Linienlisten, die auf diesem Ansatz beruhen, sind z. B. die sogenannte BT2-Liste [20] sowie die Arbeiten von Tennyson und Lodi [100, 101].

Effektiver Hamiltonian-Ansatz. Ein weiterer möglicher Ansatz zur theoretischen Bestimmung von Linienpositionen und -intensitäten ist der *effective hamiltonian approach*. Dabei wird ein effektiver Hamiltonoperator aufgestellt und daraus Wellenfunktionen und Energieeigenwerte bestimmt. Die Parameter des Hamiltonoperators werden dabei gefittet, so dass Energieeigenwerte und Übergangselemente zu experimentellen Linienpositionen und -intensitäten passen. Voraussetzung für einen solchen Ansatz ist somit eine umfangreiche und qualitativ hochwertige experimentelle Datenbasis. Neue Arbeiten, die einen *bending-rotation hamiltonian* nutzen (vgl. Abschnitt 2.1.1), sind die Arbeiten von Coudert *et al.* [32, 33]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stellen den Großteil der Linienintensitäten der neuesten GEISA-Datenbank im Spektralbereich unterhalb 5100 cm^{-1} .

Komplexe Robert-Bonamy Rechnungen. Linienformparameter wie Breiten und Druckverschiebung lassen sich für Wasserlinien im Rahmen der CRB theoretisch berechnen [102]. Verbreiterungsparameter als Ergebnis solcher semi-klassischen [81, 103] und auch semi-empirischen [80] Rechnungen wurden in HITRAN12 und GEISA15 aufgenommen, wenn keine experimentellen Daten zur Verfügung standen. Mit Hilfe der CRB ist es auch möglich, Temperaturabhängigkeiten von Verbreiterungsparametern zu bestimmen, wobei beobachtet wird, dass das Potenzgesetz zur Temperaturkonversion von Breiten (Gl. 2.57) theoretisch nicht korrekt ist [104] und nur über einen entsprechend kleinen Temperaturbereich sinnvoll angewendet werden kann. Die Berechnung von Verbreiterungs- und Verschiebungsparametern von Wasserlinien im Rahmen der CRB ist Gegenstand aktueller Forschung und muss, um die Anforderungen der Fernerkundung zu erfüllen, weiter verfeinert werden [105]. Ngo *et al.* [106] zeigen die Möglichkeit auf, im Rahmen der *Classical Molecular Dynamics Simulation* in Kombination zur CRB auch Effekte wie die Geschwindigkeitsabhängigkeit und *Dickening* theoretisch zu betrachten.

2.2.3 Jüngere experimentelle Arbeiten

Da das Wissen über spektroskopische Parameter des Wasserdampfes essentiell für atmosphärische Anwendungen ist, ist Wasser eines der Moleküle, dessen Absorptionseigenschaften am intensivsten untersucht wurden [z. B. 24, 25, 84, 91, 107–114]. Trotz der großen Fortschritte sind experimentelle Arbeiten, die die umfangreiche Bestimmung von Linienparametern von H₂O im für diese Arbeit relevanten Spektralbereich zum Ziel haben, rar. Nicht umsonst sind die Quellen vieler Parameter in spektroskopischen Datenbanken theoretischer Natur (mit der Ausnahme der Arbeiten von Toth, vgl. Tab. 2.3 und [4]). Eine umfassende Untersuchung, die auch Nicht-Voigt-Linienformen berücksichtigt, existiert nicht.

Mikhailenko *et al.* [115] veröffentlichten im Rahmen der sogenannten IUPAC-validation campaign Linienintensitäten und -positionen für schwache bis mittelstarke Linien im Bereich 1600–6600 cm⁻¹. Ptashnik *et al.* [116] nutzten eine 5 mm Absorptionszelle und eine Auswertung mit dem Rautian-Sobel'man-Profil, um Intensitäten und Selbstverbreiterungsparameter für starke Linien in den Bereichen 1400–1840 cm⁻¹ und 3440–3970 cm⁻¹ zu bestimmen. Ein Vergleich der Linienintensitäten mit HITRAN12-Werten ergab für den oberen Spektralbereich eine mittlere Abweichung von ca. 2 %, wohingegen ein Vergleich mit *ab initio*-Daten eine nahezu perfekte Übereinstimmung ergab. Pogány *et al.* [117] bestimmten mittels Laserspektroskopie Intensitäten ausgewählter Linien im Bereich 3700–7140 cm⁻¹.

Die Notwendigkeit, Nicht-Voigt-Modelle zu nutzen, um die Form von Wasserdampf-Absorptionslinien korrekt zu modellieren, wurde in zahlreichen Arbeiten dargestellt [z. B. 118–121]. Lisak *et al.* [122] testeten das HTP und andere Nicht-Voigt-Linienprofile an ausgewählten synthetischen sowie mit hohem *Signal to Noise Ratio* (SNR) gemessenen Wasserlinien. Es wurde gezeigt, dass die Verwendung des HTP im Vergleich zu den anderen genutzten Profilen die besten Ergebnisse liefert. Die Fitresiduen wurden von über 2 % (Voigt) auf unter 0.05 % (HTP) gebracht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass ein SNR von über 1000 notwendig wäre, um Abweichungen der Messung von einer HTP-Modellierung zu beobachten. Für Messungen mit niedrigerem SNR wird vorgeschlagen, Parameter wie η oder δ_2 auf Null zu setzen, um die Konvergenz des Fits sicherzustellen und Kompatibilität mit dem HTP zu wahren. *Line mixing* wurde im relevanten Spektralbereich von Brown *et al.* [123] sowie Petrova *et al.* [124] bei zwei Linienpaaren beobachtet.

3 Messung und Auswertung molekularer Absorptionsspektren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Fourier-Transform-Spektroskopie (FTS) sowie die am DLR vorhandene Instrumentierung zur quantitativen Molekülspektroskopie dargestellt. Da die Multireflexionszelle im Rahmen dieser Arbeit generalüberholt wurde, wird neben dem Aufbau des hochauflösenden Fourier-Transform-Spektrometers Bruker IFS 125 HR und der Absorptionszellen auf den Stand der Technik von Zellen großer Absorptionsstrecke eingegangen. Ein Abschnitt über die Grundlagen der Spektrenauswertung mittels *least squares fit* bildet den Abschluss des Kapitels.

3.1 Fourier-Transform-Spektroskopie

Fourier-Transform-Spektrometer basieren prinzipiell auf dem Konzept eines Interferometers, das 1891 von Michelson entworfen wurde [125, 126]. Der Aufbau sowie die Funktionsweise dieses Interferometers ist in zahlreichen Lehrbüchern und Veröffentlichungen ausführlich beschrieben [z. B. 127–130]. Im Folgenden werden die Grundlagen dargestellt und instrumentelle Einflüsse auf Spektren und auf die Form gemessener Absorptionslinien beschrieben.

3.1.1 Funktionsweise

In diesem Abschnitt wird das ideale Fourier-Transform-Spektrometer beschrieben, das aus einem Strahlteiler, einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel besteht. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Betrachtet man zunächst einen monochromatischen kollimierten Strahl der Wellenzahl σ_0 , der auf den Strahlteiler fällt, so wird dieser in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, wobei der eine auf den festen Spiegel trifft und der andere auf den beweglichen. Zurück am Strahlteiler überlagern sich die beiden Teilstrahlen, die – abhängig von der Position des beweglichen Spiegels – eine unterschiedlich lange Wegstrecke zurückgelegt haben, und werden in Richtung Detektor geleitet. Der Unterschied der optischen Weglängen der beiden Teilstrahlen wird als optische Pfaddifferenz oder *Optical Path Difference* (OPD), x , bezeichnet.

$$x = 2(x_2 - x_1) \quad (3.1)$$

mit x_1 und x_2 sind die Abstände der beiden Spiegel vom Strahlteiler bezeichnet. Geht man von einer eingehenden Amplitude $A_i \propto e^{i\omega t}$ aus, so ergibt sich durch Aufteilung und Rekombination der Strahlung eine ausgehende Amplitude A_o und Intensität I_o von

$$A_o \propto e^{i\omega t} (e^{-2\pi i \sigma_0 \cdot 2x_1} + e^{-2\pi i \sigma_0 \cdot 2x_2}) \quad (3.2)$$

$$I_o(x) \propto A_o A_o^* \propto 1 + \cos[2\pi \sigma_0 x] \quad (3.3)$$

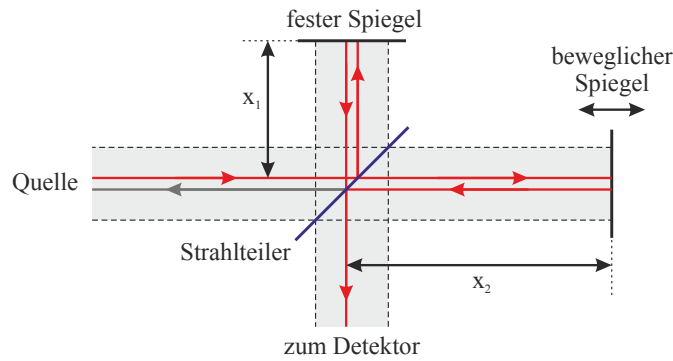


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. Der einfallende Strahl wird am Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Der erste wird auf einen festen, der zweite auf einen beweglichen Spiegel geleitet. Zurück am Strahlteiler überlagern sich die beiden Teilstrahlen und werden zum Detektor geführt. Zur Anschaulichkeit sind die Strahlverläufe versetzt gezeichnet.

Die ausgehende Strahlungsintensität besteht somit aus einem konstanten Anteil (DC-Signal, I_{DC}) und einem mit der optischen Weglängendifferenz modulierten Anteil $I(x)$. Der modulierte Anteil der Intensität wird Interferogramm genannt und trägt die spektrale Information der Strahlung.

$$I(x) = B(\sigma_0) \cos 2\pi\sigma_0 x \quad (3.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor $B(\sigma_0)$ setzt sich aus den Eigenschaften des Strahlteilers (Reflexions- und Transmissionsgrad), dem Reflexionsgrad der Spiegel, der Intensität der eingehenden Strahlung sowie weiteren instrumentellen Einflüssen, wie zum Beispiel der Detektorsensitivität und den spektralen Eigenschaften eingesetzter Filter, zusammen.

3.1.2 Vom Interferogramm zum Spektrum

Wird nun anstelle einer monochromatischen eine Quelle mit breitbandiger Intensitätsverteilung betrachtet, so ergibt sich für das Interferogramm das Integral über den Wellenzahlbereich.

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\sigma) \cos[2\pi\sigma x] d\sigma \quad (3.5)$$

Gleichung 3.5 kann durch Konstruktion eines generalisierten, symmetrischen Spektrums $\tilde{B}(\sigma)$ umgeschrieben werden, wodurch dieses Spektrum durch Kosinus-Transformation aus dem gemessenen Interferogramm erhalten werden kann. Da das Interferogramm eine gerade Funktion des Gangunterschieds ist, ist nur die Kenntnis einer Seite des Interferogramms notwendig.

$$\tilde{B}(\sigma) = \frac{1}{2} (B(\sigma) + B(-\sigma)) \quad \rightarrow \quad I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{B}(\sigma) \cos[2\pi\sigma x] d\sigma \quad (3.6)$$

$$\tilde{B}(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos[2\pi\sigma x] dx = 2 \int_0^{+\infty} I(x) \cos[2\pi\sigma x] dx \quad (3.7)$$

Die Kosinus-Transformation ist ein Spezialfall der allgemeinen komplexen Fourier-Transformation \mathcal{F} . Diese berücksichtigt in ihrem Imaginärteil ungerade Anteile der zu transformierenden Funktion. Da diese für ein ideales Interferogramm gleich Null sind, ist die Fourier-Transformation mit der Kosinus-Transformation für diesen Fall identisch.

$$\tilde{B}(\sigma) = \mathcal{F}[I(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2\pi i \sigma x} dx \quad (3.8)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi \sigma x dx - i \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \sin 2\pi \sigma x dx}_{=0, \text{ wenn } I(x)=I(-x)} \quad (3.9)$$

Das diskrete Interferogramm. In der Praxis werden von Fourier-Transform-Spektrometern üblicherweise keine kontinuierlichen Interferogramme gemessen. Stattdessen liefern Fourier-Transform-Spektrometer Intensitätsmessungen für diskrete, äquidistante OPDs. Ein diskretes Interferogramm kann formal durch eine Multiplikation des kontinuierlichen Interferogramms mit einem sog. Dirac-Kamm, III , beschrieben werden. Der Kamm setzt sich zusammen aus Dirac-delta-Funktionen⁵ δ , deren Abstand der *sampling*-Periode Δx des Interferogramms entspricht. Das Spektrum eines solchen diskreten Interferogramms entspricht nach dem Faltungstheorem einem Spektrum, das mit der Fourier-Transformierten des Dirac-Kamms gefaltet wurde. Die Fourier-Transformation eines Dirac-Kamms liefert wiederum einen Kamm mit einer Periode, die dem Kehrwert der ursprünglichen Periode entspricht.

$$\mathcal{F}\left[\text{III}\left(\frac{x}{\Delta x}\right)\right] = \text{III}(\Delta x \sigma) \quad (3.10)$$

$$\tilde{B}(\sigma) \rightarrow \tilde{B}(\sigma) \otimes \text{III}(\Delta x \sigma) \quad (3.11)$$

Die Diskretisierung des Interferogramms führt also zur Wiederholung des Spektrums in periodischen Abständen $1/\Delta x$. Da es sich beim Spektrum \tilde{B} um eine gerade Funktion handelt, erscheint der nicht-physikalische Teil ($\sigma < 0$) des Spektrums bei Wellenzahlen unterhalb $\sigma_s = 1/\Delta x$ als sogenannter *ghost*. Dies ist eine Eigenschaft der Fourier-Transformation und muss bei der Wahl der Samplingperiode des Interferogramms berücksichtigt werden. Diese muss so gewählt werden, dass die Periode im Spektralraum größer ist als die doppelte maximale Wellenzahl. Diese Regel wird als *Nyquist criterion* bezeichnet.

$$\sigma_s = \frac{1}{\Delta x} > 2\sigma_{\max} \quad (3.12)$$

Wird die Samplingfrequenz zu klein gewählt, überlagert sich das Spektrum mit dem ersten *ghost*. Der Teil des Spektrums, der oberhalb σ_{\max} liegt, wird bildlich zurückgefaltet und zum Spektrum addiert, was als *aliasing* oder *folding* bezeichnet wird.

Das Interferogramm ist nicht nur diskret, sondern besitzt auch nur eine endliche Länge ($x \in [-L, +L]$), und damit eine endliche Anzahl Datenpunkte $N = 2L/\Delta x$, die der Anzahl statistisch unabhängiger Datenpunkte im Spektrum entspricht. Das Spektrum \tilde{B} besitzt eine Periodizität von $\sigma_s = 1/\Delta x$, womit sämtliche Information des Interferogramms im Wellenzahlbereich einer Periode

⁵Aus streng mathematischer Sicht handelt es sich hierbei nicht um eine Funktion, sondern vielmehr um eine Distribution.
 $\delta(x) = 0 \forall x \neq 0, \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1, \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$

enthalten ist. Der Abstand statistisch unabhängiger Datenpunkte ist somit gegeben durch

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_s}{N} = \frac{1}{2L} \quad (3.13)$$

Damit ergibt sich für die Berechnung des Spektrums aus dem Interferogramm und umgekehrt mit der – nun diskreten – Fourier-Transformation (DFT):

$$\tilde{B}(\sigma_n) = \text{DFT}[I(x_m)] = \Delta x \sum_{m=0}^{N-1} I(x_m) e^{-2\pi i \sigma_n x_m} \quad (3.14)$$

$$I(x_m) = \text{DFT}^{-1}[\tilde{B}(\sigma_n)] = \Delta\sigma \sum_{n=0}^{N-1} \tilde{B}(\sigma_n) e^{2\pi i \sigma_n x_m} \quad (3.15)$$

$$\sigma_n = n \Delta\sigma = \frac{n}{2L} \quad (3.16)$$

$$x_m = m \Delta x = 2L \frac{m}{N} \quad (3.17)$$

Interpolation/Zero filling. Der Abstand statistisch unabhängiger Datenpunkte im Spektrum beträgt $1/(2L)$. Um den spektralen Abstand der Datenpunkte zu verringern, kann das Interferogramm mit einer gewissen Anzahl Nullen erweitert werden. Dies stellt lediglich eine Interpolation im Spektralraum dar und erhöht nicht die Auflösung. Die neuen Stützstellen sind nicht mehr statistisch unabhängig, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss. Diese Methode der Interpolation wird *zero filling* genannt und kann z. B. dazu verwendet werden, die Anzahl der Datenpunkte auf eine Zweierpotenz zu erhöhen, um die Berechnung der DFT zu beschleunigen, oder um dem Spektrum optisch eine glattere Form zu geben.

Phaseneffekte. Bisher wurde davon ausgegangen, dass das Interferogramm eine gerade Funktion des Gangunterschieds ist und das errechnete Spektrum folglich real ist und mit der Kenntnis eines einseitigen Interferogramms berechnet werden kann. In der Praxis ist das Interferogramm jedoch nicht symmetrisch um den *Zero Optical Path Difference* (ZOPD) und das Spektrum kann nicht mit der Kosinus-Transformation berechnet werden. Gründe für Abweichungen von der Symmetrie können z. B. eine Unkenntnis des genauen ZOPD, vorhandene Dispersion in optischen Elementen oder elektronische Filter mit frequenzabhängiger Verzögerung der Phase sein [127].

Wird ein Spektrum aus einem Interferogramm $I'(x)$ mit Phasenfehler $\Phi(\sigma)$ berechnet, erhält man ein komplexes Spektrum $\tilde{B}'(\sigma)$. Dieses Spektrum enthält die volle Information des Interferogramms, jedoch auf die komplexe Ebene verteilt.

$$I'(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{B}(\sigma) \cos[2\pi\sigma x + \Phi(\sigma)] d\sigma \quad (3.18)$$

$$\tilde{B}'(\sigma) = \mathcal{F}[I'(x)] = \tilde{B}(\sigma) e^{i\Phi(\sigma)} \quad (3.19)$$

Bei einem doppelseitigen Interferogramm ist die Bestimmung des Amplitudenspektrums \tilde{B} unkompliziert, da die Phase vollständig bekannt ist. Eine Berechnung des Amplitudenspektrums aus einem einseitigen Interferogramm ist jedoch nicht möglich. In der Praxis wird ein Teil des Interferogramms doppelseitig aufgenommen, um aus diesem die Phase in niedriger Auflösung zu bestimmen. Mit der

Annahme, dass sich die Phase nur langsam mit der Wellenzahl ändert, kann das hochaufgelöste komplexe Spektrum korrigiert werden. Diese Möglichkeit zur Korrektur wird Mertz-Phasenkorrektur genannt [131].

$$\Phi_{\text{DS}}(\sigma) = \text{atan} \frac{\Im[\tilde{B}_{\text{DS}}(\sigma)]}{\Re[\tilde{B}_{\text{DS}}(\sigma)]} \quad (3.20)$$

$$\tilde{B}(\sigma) = \tilde{B}'(\sigma)e^{-i\Phi_{\text{DS}}(\sigma)} \quad (3.21)$$

$$(3.22)$$

\tilde{B}_{DS} bezeichnet das niedrigaufgelöste komplexe Spektrum, das aus dem doppelseitigen Interferogrammteil berechnet wird.

3.1.3 Instrumentelle Linienprofilfunktion und ihre Charakterisierung

Bei einem realen Fourier-Transform-Spektrometer müssen weitere Einflüsse beachtet werden. Zum einen ist es nicht möglich, ein kontinuierliches Interferogramm bis $x \rightarrow \infty$ aufzuzeichnen, zum anderen handelt es sich bei der Strahlungsquelle nicht um eine punktförmige, sondern um eine ausgedehnte Quelle, die auf eine meist kreisförmige Blende endlicher Größe abgebildet wird. Der Einfluss auf das Spektrum durch diese beiden Eigenschaften eines realen Instruments wird im Folgenden dargestellt.

Einfluss der endlichen Interferogrammgröße. Reale Instrumente können keine unendlich langen Interferogramme aufzeichnen. Die Messung eines Interferogramms muss bei einem bestimmten *Maximum Optical Path Difference* (MOPD), L , abgebrochen werden. Formal kann dieser Umstand durch Multiplikation des Interferogramms $I(x)$ mit einer boxcar-Funktion Π beschrieben werden.

$$\Pi\left(\frac{x}{2L}\right) = \begin{cases} 1 & -L \leq x \leq L \\ 0 & |x| > L \end{cases} \quad (3.23)$$

Eingesetzt in Gl. 3.8 kann diese mit Hilfe des Faltungssatzes umgeschrieben werden.

$$\tilde{B}(\sigma) \rightarrow \mathcal{F}\left[\Pi\left(\frac{x}{2L}\right) \cdot I(x)\right] = \tilde{B}(\sigma) \otimes \mathcal{F}\left[\Pi\left(\frac{x}{2L}\right)\right] \quad (3.24)$$

$$\mathcal{F}\left[\Pi\left(\frac{x}{2L}\right)\right] = 2L \frac{\sin 2\pi\sigma L}{2\pi\sigma L} = 2L \text{sinc } 2\sigma L \quad (3.25)$$

Die endliche Länge des Interferogramms führt somit zu einer Faltung des Spektrums mit der Fourier-Transformierten der boxcar-Funktion, einer sinc-Funktion. Diese Funktion ist in Abb. 3.2 exemplarisch dargestellt. Sie schneidet die Abszisse bei $\sigma = n/2L$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$), ist normiert, und hat eine FWHM von $0.604/L$. Diese Breite wird als maximale theoretische Auflösung eines Fourier-Transform-Spektrometers bezeichnet. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass zwei Linien mit einem Abstand, der der FWHM der sinc-Funktion entspricht, nicht aufgelöst sind (siehe Abb. 3.3). Ein Abstand von $0.73/L$ führt zu einem *dip* von ca. 22% zwischen den Linien und ist damit eine sinnvolle Definition der Auflösung. Die Firma Bruker definiert die Auflösung als $0.9/L$. Aufgrund der unterschiedlichen Definitionen der Auflösung wird in dieser Arbeit stattdessen der MOPD angegeben.

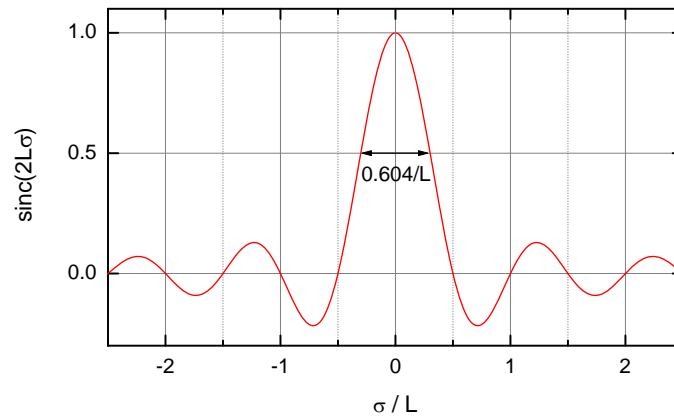


Abb. 3.2: Die endliche Länge des Interferogramms führt zu einer Faltung des Spektrums mit einer sinc-Funktion. Diese hat eine Halbwertsbreite von etwa $0.604/L$ und schneidet die Abszisse bei $\sigma = n/2L$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$).

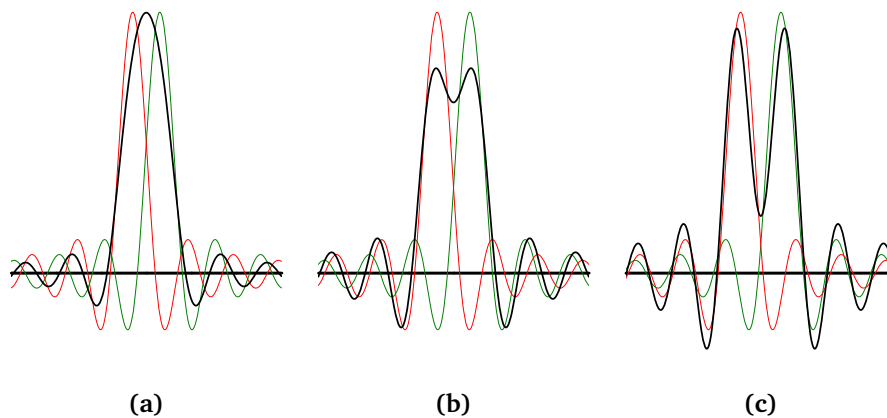


Abb. 3.3: Überlagerung zweier sinc-Funktionen mit Abstand (a) $0.604/L$, (b) $0.73/L$ und (c) $0.9/L$. In rot und grün sind die beiden einzelnen Funktionen dargestellt, in schwarz deren Überlagerung. Bei einem spektralen Abstand von $0.604/L$, der der maximalen theoretischen Auflösung eines Fourier-Transform-Spektrometers entspricht, sind die Linien nicht aufgelöst. Ein Abstand von $0.73/L$ führt zu einem *dip* von ca. -22% . Die Firma Bruker definiert die Auflösung als $0.9/L$.

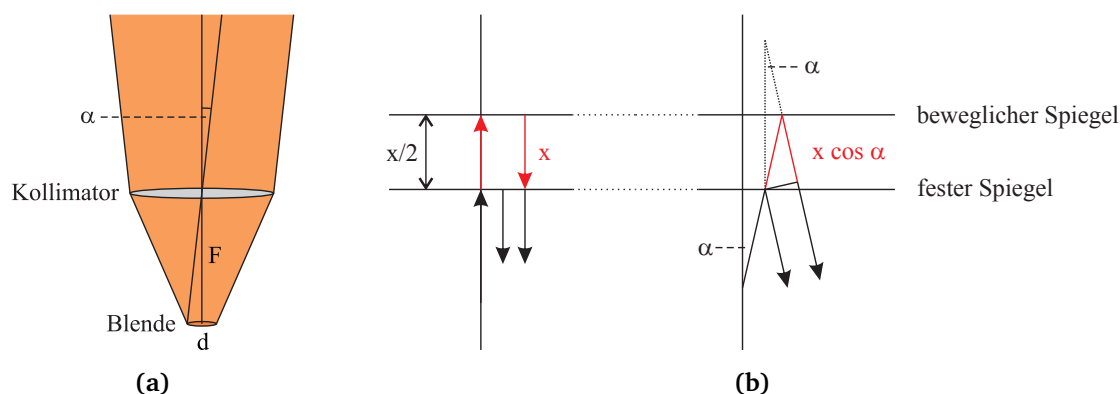


Abb. 3.4: (a) Die endliche Größe der Eintrittsblende führt zu einer gewissen Divergenz des Strahlenbündels im Interferometer. (b) Ein Einfall unter dem Divergenzwinkel α zur optischen Achse führt zu einer geringeren optischen Pfaddifferenz als beim parallelen Fall.

Apodisierung. Die endliche Länge eines realen Interferogramms führt zu einer Faltung des Spektrums mit einer sinc-Funktion. Die relativ stark ausgeprägten Minima und Maxima der sinc-Funktion können in der Auswertung zu Schwierigkeiten führen, wenn z. B. schwache Linien im Minimum einer benachbarten starken Linie übersehen werden. Dieses sog. *ringing* kann durch Gewichtung des Interferogramms unterdrückt werden, was eine mathematische Filterung darstellt und als Apodisierung bezeichnet wird.

$$\tilde{B}(\sigma) = \mathcal{F} \left[w(x) \Pi \left(\frac{x}{2L} \right) I(x) \right] \quad (3.26)$$

Verwendet man z. B. eine Gewichtungsfunktion $w(x)$, die vom ZOPD zum MOPD linear abfällt, kann die relative Amplitude des größten Nebenextremums im Vergleich zum nicht apodisierten Fall von -21% auf 4.5% reduziert werden. Gleichzeitig wird allerdings die Auflösung reduziert. Für das Beispiel vergrößert sich die FWHM von $0.604/L$ auf $0.886/L$. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf eine Apodisierung verzichtet. Stattdessen wird in den Messungen eine Auflösung gewählt, bei der die Linienbreite gegenüber der Breite der sinc-Funktion dominiert.

Einfluss der endlichen Größe der Eintrittsblende. Aufgrund der endlichen Größe der Eintrittsblende ist der Strahl im Interferometer nicht perfekt kollimiert und es tritt eine gewisse Divergenz auf. Ein nicht parallel zur optischen Achse verlaufender Strahl erfährt im Vergleich zu einem parallelen eine geringere Pfaddifferenz. Dies ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Mit Hilfe der Kleinwinkelnäherung erhält man für die Abhängigkeit des OPD vom Divergenzwinkel α

$$x(\alpha) = x_{\parallel} \cos \alpha \approx x_{\parallel} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (3.27)$$

Um diese Pfaddifferenz im Signal zu berücksichtigen, muss über den Raumwinkel Ω_m integriert werden. Setzt man Rotationssymmetrie voraus, hängt der Raumwinkel Ω mit dem Divergenzwinkel über Gl. 3.28 zusammen. Der maximale Raumwinkel Ω_m ist dabei durch den Durchmesser der

Blende, d , und den Abstand der Blende vom Kollimator, F , bestimmt.

$$\alpha^2 = \frac{\Omega}{\pi} \quad (3.28)$$

$$\Omega_m = \frac{\pi d^2}{4F^2} \quad (3.29)$$

Für das aufgenommene Interferogramm ergibt sich damit

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\Omega_m} \tilde{B}(\sigma) \cos \left[2\pi\sigma x \left(1 - \frac{\Omega}{2\pi} \right) \right] d\Omega d\sigma \quad (3.30)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{B}(\sigma) \frac{\pi d^2}{4F^2} \operatorname{sinc} \left[\frac{\sigma x d^2}{8F^2} \right] \cos \left[2\pi\sigma x \left(1 - \frac{d^2}{16F^2} \right) \right] d\sigma \quad (3.31)$$

Der Einfluss einer endlichen Größe der Eintrittsblende kann somit an zwei Dingen festgemacht werden. Zum einen kommt es zu einer Verschiebung des OPD von x zu $x' = x(1 - d^2/16F^2)$. Dies kann in der Berechnung des Spektrums berücksichtigt werden, indem x' anstatt x verwendet wird oder die Wellenzahlachse des berechneten Spektrums entsprechend skaliert wird. Zum anderen wird das Interferogramm mit einer (frequenzabhängigen) sinc-Funktion multipliziert, die im Spektralraum aufgrund des Faltungstheorems einer Faltung mit einer Kastenfunktion der Breite $\sigma d^2/8F^2$ entspricht.

Da die sinc-Funktion für gewisse Bereiche negativ wird, kann es zu einem Verlust an Information (und einer Erhöhung des Rauschens) kommen, wenn diese Bereiche zur Berechnung des Spektrums verwendet werden. Üblicherweise wird die Kombination aus Auflösung bzw. MOPD und Blendengröße so gewählt, dass die sinc-Funktion für die größte Wellenzahl beim MOPD maximal ist. Daraus ergibt sich eine Beschränkung der Größe der Eintrittsblende.

$$\operatorname{sinc} \frac{\sigma_{\max} \text{MOPD } d^2}{8F^2} \propto \sin \frac{\sigma_{\max} \text{MOPD } \pi d^2}{8F^2} \quad (3.32)$$

$$\frac{\sigma_{\max} \text{MOPD } \pi d^2}{8F^2} \stackrel{!}{=} \frac{\pi}{2} \quad (3.33)$$

$$\Rightarrow d_{\max} = \sqrt{\frac{4F^2}{\sigma_{\max} \text{MOPD}}} \quad (3.34)$$

Die theoretische ILS und ihre Abweichungen. Die endliche Größe der Eintrittsblende und die endliche Länge eines aufgenommenen Interferogramms führen zu einer theoretischen *Instrumental Line Shape function* (ILS) im Spektralraum für Strahlung der Wellenzahl σ_0 von

$$\text{ILS}_{\sigma_0}(\sigma) \propto \operatorname{sinc} 2\sigma L \otimes \Pi \left(\frac{\sigma}{w} \right) \quad (3.35)$$

$$w = \frac{\sigma_0 d^2}{8F^2} \quad (3.36)$$

Um den Einfluss des Instruments zu modellieren, muss ein gerechnetes Transmissionsspektrum mit dieser ILS – streng genommen für jede Wellenzahl σ_0 – gefaltet werden.

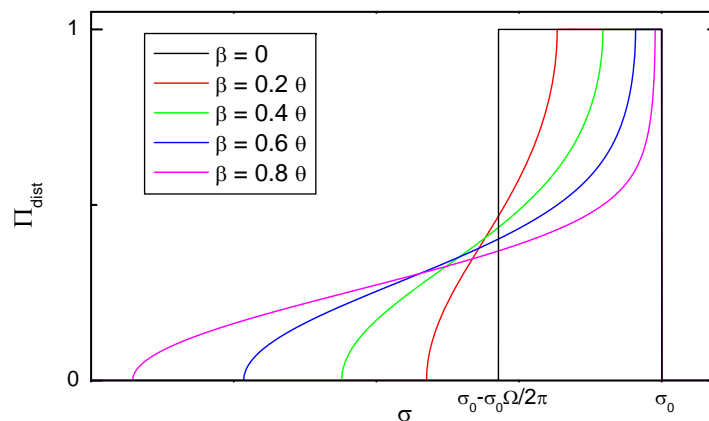


Abb. 3.5: Verzerrung der Instrumentellen Linienprofilfunktion aufgrund einer Abweichung der Bewegungsrichtung des beweglichen Spiegels von der optischen Achse. Mit steigender Abweichung wird die instrumentelle Linienprofilfunktion zunehmend asymmetrisch. θ ist das Verhältnis des Blendendurchmessers zur Brennweite des Kollimators. β ist der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Spiegels und der optischen Achse.

Die ILS wurde für ein perfekt justiertes reales Fourier-Transform-Spektrometer hergeleitet. Abweichungen von den getroffenen Annahmen können jedoch die Form der ILS beeinflussen. Im Folgenden sind mögliche Einflüsse auf die ILS dargestellt.

- Der bewegliche Spiegel läuft nicht entlang der optischen Achse.
- Die Blende befindet sich nicht im Fokus des Kollimators.
- Die Blende ist nicht kreisförmig oder steht schräg.
- Die Ausleuchtung der Blende durch die Strahlungsquelle ist nicht homogen.

Kauppinen und Saarinen [132, 133] haben die Veränderung der ILS aufgrund der beiden ersten o. g. Punkte untersucht. Die endliche Größe der Eintrittsblende führt zu einer Faltung des Spektrums mit einer boxcar-Funktion. Im Folgenden wird beispielhaft dargestellt, welche Auswirkung es hat, wenn sich der bewegliche Spiegel nicht parallel zur optischen Achse bewegt, sondern wenn dessen Bewegungsrichtung einen Winkel β zur optischen Achse aufweist. Dieser Fall ist äquivalent dazu, dass sich die Eintrittsblende in der Fokalebene des Kollimators befindet, jedoch senkrecht zur optischen Achse versetzt ist. Auswirkung einer solchen Instrumentendejustage ist eine Asymmetrie der boxcar-Funktion, die für verschiedene Winkel β in Abb. 3.5 dargestellt ist. Mit zunehmender Abweichung der Bewegungsachse des Spiegels von der optischen Achse erhöht sich die Asymmetrie. Ein ähnliches Verhalten kann auch beobachtet werden, wenn die Eintrittsblende sich zwar auf der optischen Achse, jedoch nicht in der Fokalebene des Kollimators, befindet.

Instrumentencharakterisierung mittels LINEFIT. Die ungestörte boxcar-Funktion ergibt sich aus der Selbstapodisierung des Interferogramms aufgrund der endlichen Größe der Eintrittsblende. Analog kann die asymmetrische, gestörte Funktion als komplexe Apodisierung im Interferogrammraum angesehen werden. Im Gegensatz zum perfekt justierten Gerät erhält man nun eine zusätzliche OPD- und frequenzabhängige Modulationseffizienz und Phase. Die Modulationseffizienz beeinflusst den symmetrischen Teil der ILS, vor allem deren Breite. Die Phase beeinflusst die Symmetrie der

ILS. Sämtliche Realeffekte lassen sich durch eine frei wählbare Phase und Modulation darstellen. Dies ist Grundlage der Methode zur Charakterisierung der ILS nach Hase *et al.*, die in der Software LINEFIT [134] umgesetzt ist.

Zur Charakterisierung der ILS werden Absorptionsspektren mit so geringem Druck aufgenommen, dass die Breite der Absorptionslinien durch den Doppler-Effekt dominiert ist. Für solche Charakterisierungsmessungen sollte ein Molekül gewählt werden, dessen Linien einen hinreichend großen Abstand zueinander aufweisen und ein großer Bereich optischer Tiefe abgedeckt wird, so dass die Information über die Form der ILS maximiert wird. Die Software LINEFIT passt nun neben einigen Parametern, die z. B. das 100 %-Niveau oder die spektrale Kalibrierung beschreiben, die Modulationseffizienz und Phase an, wobei diese durch Werte an 20 Stützstellen zwischen ZOPD und MOPD beschrieben werden. Es ist notwendig, dass die Parameter durch eine einstellbare Regularisierung gekoppelt sind. In der Praxis wird die Stärke der Regularisierung verringert, bis in der Modulationseffizienz und Phase Rauschen deutlich wird [135]. Für die Auswertungen dieser Arbeit wurde LINEFIT in der Version 14.5 verwendet.

3.2 Instrumentierung zur quantitativen FT-Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden das verwendete Spektrometer und die genutzte Kurzzelle beschrieben. Anschließend wird auf die Funktionsweise der Multireflexionszelle und den Stand der Technik für Langwegzellen eingegangen.

3.2.1 Hochauflösendes Spektrometer Bruker IFS 125 HR

Beim genutzten Fourier-Transform-Spektrometer handelt sich um ein kommerzielles hochauflösendes Spektrometer IFS 125 HR der Firma Bruker Optics. Der Aufbau ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Das Spektrometer kann grob in vier Abschnitte unterteilt werden: die Quellenkammer (gelb), den Interferometerraum (blau), die Probenkammern (grün) und den Detektorbereich (rot).

In der Quellenkammer befinden sich drei unterschiedliche Quellen, die je nach zu messendem Spektralbereich gewählt werden können: eine Hochdruck-Quecksilberdampfampe für Messungen im fernen Infrarot, eine thermische Quelle (Global), die bei einer Temperatur von etwa 1100 K für Messungen im mittleren Infrarot genutzt wird, sowie eine Wolfram-Lampe für Messungen im nahen Infrarot und sichtbaren Spektralbereich. Zusätzlich ist es möglich, die Strahlung einer externen UV-Quelle in das Gerät einzukoppeln.

Die Strahlung wird durch die Eintrittsblende, deren Durchmesser in einem Bereich von 0.5 bis 12.5 mm gewählt werden kann, in den Interferometerraum geleitet. Die Blende befindet sich in der Fokalebene des Kollimators. Der Abstand der Blende vom Kollimator beträgt 41.8 cm. Dort wird sie zu einem Strahl von ca. 7 cm Durchmesser kollimiert und auf den Strahlteiler geleitet. Der Strahlteiler kann je nach spektralem Bereich gewählt werden, es stehen Mylar, KBr, CaF₂ und Quarz zur Verfügung. Der bewegliche Spiegel kann bis zu einem Abstand von etwa 2.75 m vom Strahlteiler verfahren werden, der feste Spiegel befindet sich in einem Abstand von ca. 50 cm vom Strahlteiler entfernt. Interferogramme können somit bis zu einem MOPD von 550 cm aufgenommen werden, wobei eine doppelseitige Aufnahme bis 100 cm möglich ist. Zusätzlich zum Quelleninterferogramm wird intern das Interferogramm eines frequenzstabilisierten HeNe-Lasers aufgenommen. Dieses besitzt äquidistante Nulldurchgänge, mit Hilfe derer die Samplingpositionen bestimmt werden. Nach Durchlaufen des Interferometers passiert die Strahlung eine zweite Blende und wird in eine der Probenkammern geleitet. Es besteht die Wahlmöglichkeit zwischen zwei Probenkammern, wobei

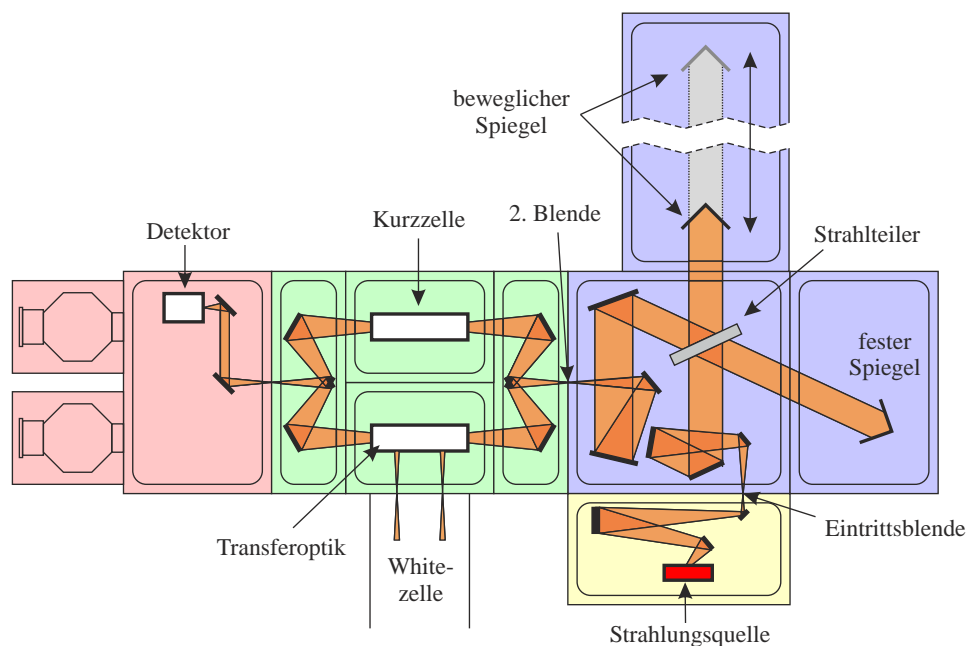


Abb. 3.6: Aufbau des hochauflösenden Fourier-Transform-Spektrometers IFS 125 HR der Firma Bruker Optics. Das Spektrometer kann in vier Abschnitte unterteilt werden: (gelb) Quellenkammer, (blau) Interferometerraum, (grün) Probenkammern und (rot) Detektorbereich. Nach [136].

in der einen die Kurzzelle (Abschnitt 3.2.2), in der anderen die Transferoptik zur Nutzung der Multireflexionszelle (Abschnitte 3.2.3 und 4.1) platziert werden kann. Nach der Probenkammer wird die Strahlung in der Detektorkammer auf den gewählten Detektor geleitet. Je nach Spektralbereich stehen hier verschiedene Detektoren zur Verfügung: Bolometer, MCT- und InSb-Detektor, Si-Photodiode und weitere.

Als strahlbegrenzende Strukturen wirken die Eintrittsblende, der Strahlteiler und zwei Halter, die die Dioden zur Detektion des Laserinterferogramms tragen. Die Diodenhalter und der Strahlteiler können als eine effektive zweite Blende angesehen werden, so dass der Strahl innerhalb des Spektrometers durch die Eintrittsblende, die effektive zweite Blende und dem Abstand zwischen Eintrittsblende und Kollimator charakterisiert ist.

Es besteht die Möglichkeit, das gesamte Spektrometer zu evakuieren. Herstellerseitig ist dazu eine Pumpleitung vorgesehen, über die wahlweise mit einer Drehschieberpumpe oder einem Turbopumpenstand gepumpt werden kann. In die Pumpleitung ist eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, installiert. Während der Messungen hat sich ergeben, dass trotz Pumpen mit Turbopumpe und Kühlfalle noch Absorption durch Wasserdampf im Spektrometer messbar ist. Aus diesem Grund wurde eine weitere Kühlfalle gefertigt, die so konzipiert ist, dass zwischen Spektrometer und kalter Oberfläche keine Schlauchverbindung besteht. Die Kondensationspumpe befindet sich direkt über dem Interferometerarm und bietet eine deutliche Verbesserung der Pumpleistung von kondensierbaren Gasen, v. a. von Wasserdampf.

3.2.2 Kurzzelle

Die genutzte Kurzzelle wurde bereits in einigen Arbeiten verwendet und beschrieben [32, 91, 137, 138]. Abbildung 3.7 zeigt die Zelle. Sie besteht aus einem Duranglas-Doppelmantelkörper mit einem inneren Durchmesser von 4 cm und AgCl-Fenstern, die mit optimiertem Wärmekontakt an den Zellenkörper angebracht sind. Der thermische Kontakt zur Zelle ist durch eine Silberfolie realisiert, wobei gleichzeitig die Fenster von der tragenden Struktur thermisch entkoppelt sind. Um Fabry-Perot-Effekte durch Mehrfachreflexion der Strahlung innerhalb eines Fensters zu unterdrücken, weisen die Fenster eine Keilform auf. Außerdem sind die Fenster gegenüber der optischen Achse um 5° verkippt, so dass Mehrfachdurchläufe des Strahls durch das Probengas vermieden werden. Die Dichtung der Fenster erfolgt über federverstärkte PTFE-Dichtungsringe. Um Messungen eines kontinuierlichen Probengasflusses zu ermöglichen, wie es bei instabilen oder stark an den Zellenwänden adsorbierenden Molekülen notwendig ist, sind zwei Durchführungen für Zufuhr und Abfluss vorhanden.

Die Zelle ist für den Betrieb bei atmosphärischen Temperaturen (ca. 195–350 K) konzipiert und wird durch einen kontinuierlichen Kühl-/Heizmittelfluss durch den Doppelmantel temperiert. Die Temperatur wird mit zwei an der Außenseite der Zelle angebrachten kalibrierten PT100 Temperatursensoren gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen beträgt 0.2 K und wurde spektroskopisch durch Messung relativer Linienintensitäten, einem Fit der Gastemperatur (vgl. Abschnitt 5.2.2) und dem Vergleich mit den entsprechenden Temperaturmesswerten bestätigt. Tabelle 3.1 fasst die wichtigsten Eigenschaften der Zelle zusammen.

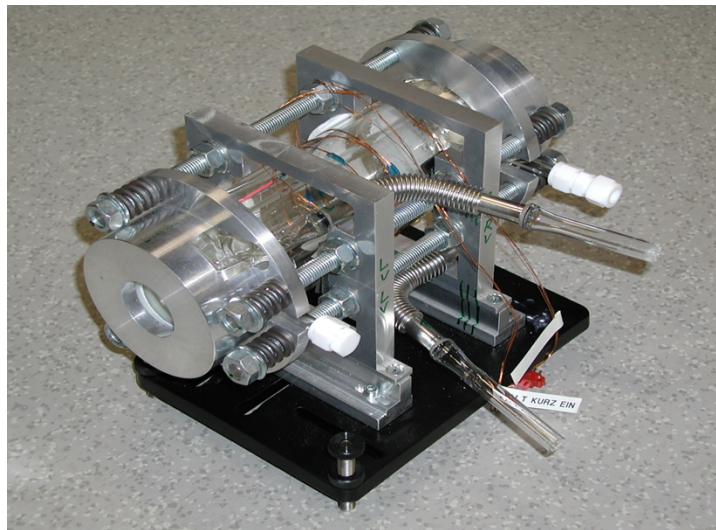


Abb. 3.7: Gaszelle mit 24.9 cm Absorptionsstrecke.

Tab. 3.1: Eigenschaften der verwendeten Kurzzelle.

Absorptionsstrecke	24.9 cm
Unsicherheit Absorptionsstrecke	0.1 cm
Fenster	AgCl, gekeilt, verkippt verbaut
Temperaturbereich	190–350 K
Temperaturgenauigkeit	0.2 K

3.2.3 Multireflexionszelle

Seit den späten 1990er Jahren wird zur quantitativen Molekülspektroskopie am DLR neben der bereits beschriebenen Kurzzelle für größere Absorptionsstrecken eine Multireflexionszelle genutzt [91, 139–142]. Im Folgenden wird das Funktionsprinzip kurz beschrieben. Im Anschluss daran wird ein kurzer Überblick über den Aufbau und die grundlegenden Eigenschaften gegeben.

Optisches Prinzip. Das optische Prinzip der Multireflexionszelle wurde 1942 von White [143] vorgestellt und von Bernstein und Herzberg [144] modifiziert (im Folgenden wird die Multireflexionszelle auch Whitezelle genannt). Abbildung 3.8 zeigt schematisch den Aufbau der Optik, die aus drei sphärischen Spiegeln besteht. Der interferometerseitige Spiegel wird als T-Spiegel bezeichnet, bei den anderen spricht man von D-Spiegeln. Alle drei Spiegel besitzen denselben Radius R , der dem Abstand zwischen den Spiegeln T und $D_{1/2}$ entspricht. Dieser Abstand wird auch Basislänge der Multireflexionszelle genannt. Die D-Spiegel sind exzentrisch angeordnet. Die Sphärenmittelpunkte der gegenüberliegenden Spiegel sind in Abb. 3.8b durch \times markiert und mit $N_{1,2}$ bezeichnet. In der Darstellung ist der Spiegel D_1 nach oben, der Spiegel D_2 nach unten versetzt.

Im IFS 125 HR wird der Strahl durch zwei Blenden (Eintrittsblende, effektive Strahlteilerblende) und deren Abstand zueinander charakterisiert. Die Optik der Zelle wurde so ausgelegt, dass der Strahlteiler auf den D-Spiegeln und die Eintrittsblende in der Ebene des T-Spiegels abgebildet werden. Der T-Spiegel übernimmt somit die Funktion eines Feldspiegels für die Abbildung der Eintrittsblende. Die scharfe Abbildung des Strahlteilers ist nicht Teil des standardmäßigen Konzepts, sondern wurde eingeführt, um eine Überstrahlung der D-Spiegel bei Messungen im fernen Infrarot zu verhindern [145]. Das Bild der Blende befindet sich in einem Abstand von den D-Spiegeln, der der doppelten Brennweite entspricht. Durch Reflexion an einem der D-Spiegel wird somit wieder ein Abbild der Blende in der Ebene des T-Spiegels erzeugt.

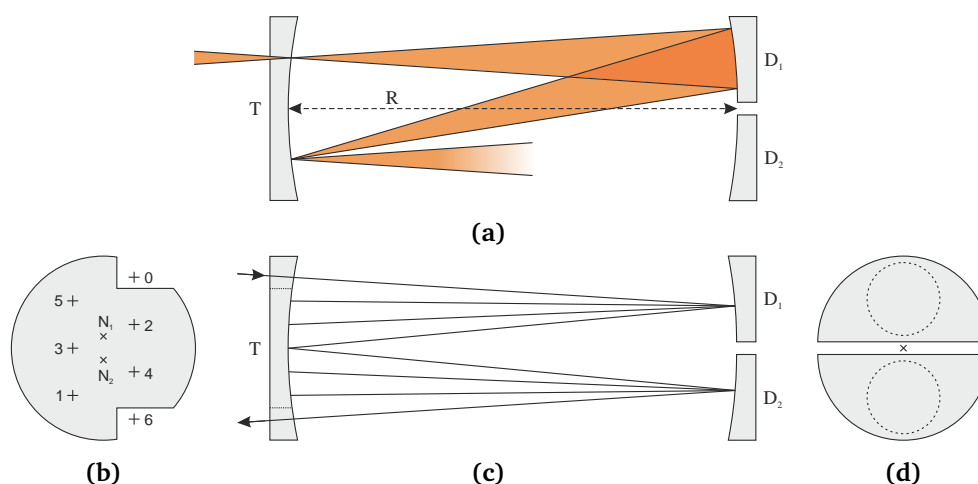


Abb. 3.8: Optisches Prinzip einer Multireflexionszelle nach White [143]. (a) Das Bild der Blende in der Ebene des T-Spiegels wird durch Reflexion an einem der beiden D-Spiegel wieder auf dem T-Spiegel abgebildet (konfokale Anordnung der Spiegel). (c) Der Strahl durchläuft die Zelle mehrfach. Die Lage der Blendenbilder (*spots*) auf dem T-Spiegel (b) ist durch die Schnittpunkte der Spiegelnormalen der D-Spiegel mit dem T-Spiegel bestimmt. Diese sind durch $N_{1,2}$ gekennzeichnet. + gibt die Lage der *spots* wieder. (d) zeigt schematisch die Abbildung des Strahlteilers auf den D-Spiegeln.

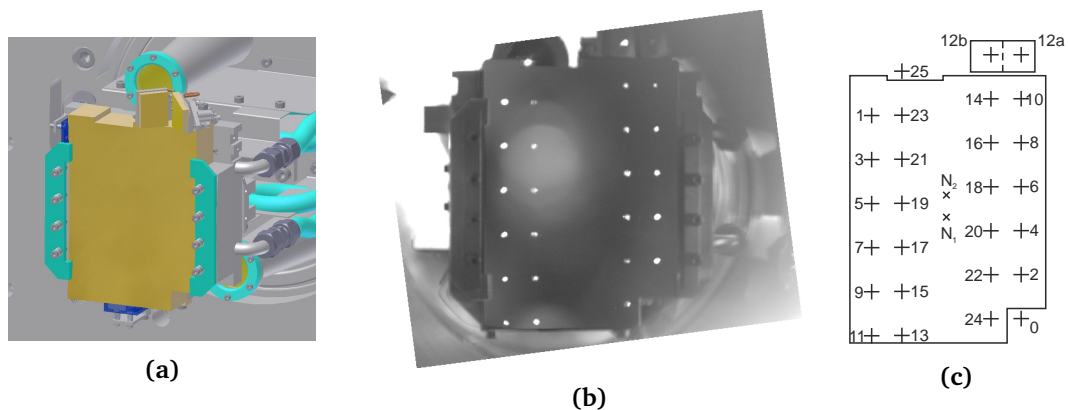


Abb. 3.9: (a) Bild des 3D-Modells des T-Spiegel-Aufbaus. Die *Assembly*-Spiegel sind in *rooftop*-Geometrie oberhalb des T-Spiegels angebracht. (b & c) Bild und schematische Darstellung der *spots* bei einer eingestellten Absorptionsstrecke von ca. 40 m.

Der gesamte Strahlverlauf ist in Abb. 3.8b-d durch Darstellung des Zentralstrahls gezeigt. Die Lage der Bilder der Blende in der Ebene des T-Spiegels (im Folgenden auch *spots* genannt) sind in Abb. 3.8b jeweils durch + markiert und ihrer Abfolge nach nummeriert. Die Lage des Eintrittsbildes (0) ist durch die Einkopplung bestimmt. Dieses Bild wird durch Reflexion an D_1 auf den T-Spiegel abgebildet (1), der den Strahl auf den Spiegel D_2 umlenkt. Nach Reflexion an D_2 wird die Blende erneut auf dem T-Spiegel abgebildet (2). Ein solcher Verlauf (T- D_1 -T- D_2 -T) wird als Umlauf bezeichnet. Das Prinzip der Multireflexionszelle besteht nun darin, mehrere solcher Umläufe aneinanderzureihen und damit die vom Strahl innerhalb der Zelle zurückgelegte Strecke zu vergrößern. Die Lage der *spots* auf dem T-Spiegel lässt sich geometrisch durch sukzessive Punktspiegelung der *spots* an N_1 und N_2 bestimmen. Nach einer gewissen Anzahl an Umläufen verlässt der Strahl die Whitezellenoptik (6).

Um eine möglichst große Absorptionsstrecke zu realisieren, ist die Whitezelle am DLR nach dem Prinzip von Horn und Pimentel [146] erweitert. Dabei wird ein weiteres Paar Spiegel eingesetzt, das den Strahl nach komplettem Durchlauf der Zelle in der Ebene des T-Spiegels seitlich versetzt und umlenkt, so dass er die Whitezellenoptik in umgekehrter Richtung nochmals durchläuft. Der Strahlversatz wird durch Anordnung der beiden Spiegel, die auch *Assembly*-Spiegel genannt werden, in *rooftop*-Geometrie erreicht, wobei einer der beiden Spiegel plan ist und der andere dieselben abbildenden Eigenschaften wie der T-Spiegel hat. Der Abstand der Reihen ist dabei so gewählt, dass Astigmatismus minimiert wird [145]. Abbildung 3.9 gibt einen Überblick über den Aufbau des T-Spiegel-Systems und den Strahlverlauf, der durch die *Assembly*-Spiegel erreicht wird. Folgende Beschreibungen beziehen sich auf den optischen Aufbau, wie er in der Whitezelle des DLR realisiert ist, d. h., mit *Assembly*-Spiegeln und doppeltem Durchlauf durch die Zelle.

Die Strecke, die vom Strahl innerhalb der Zelle zurückgelegt wird, hängt neben der Basislänge von der Anzahl der Durchläufe ab, die wiederum durch die Anordnung der D-Spiegel bestimmt ist. Die Lage des ersten *spots* auf dem T-Spiegel ist durch die Stellung des Spiegels D_1 bzw. der Lage von N_1 gegeben. Wird N_1 vertikal um x durch Verkippen des Spiegels D_1 um die Horizontalachse verschoben, ändert sich die Lage des ersten *spots* um $2x$. Der Abstand zweier Bilder in einer vertikalen Reihe entspricht $2\overline{N_1N_2}$. Daraus folgt, dass die Lage des Austrittsbildes nur durch die Lage von N_2 bzw. die Anordnung des Spiegels D_2 bestimmt ist. Ohne Änderung der Lage des Austrittsbildes lässt sich die Absorptionsstrecke der Whitezelle durch Verkippen des Spiegels D_1 um die

Horizontalachse einstellen. Die gesamte Absorptionsstrecke ist dann gegeben durch

$$l = (4N_{\text{Reihe}} + 1) \cdot 2R + d_1 + d_2 \quad (3.37)$$

Mit N_{Reihe} ist die Anzahl der *spots* in einer vertikalen Reihe (ohne Eintritts- und Austritts-*spot*) bezeichnet. d_1 und d_2 bezeichnen die Abstände der Eintritts- und Austrittsfenster von der T-Spiegel-Ebene.

Überblick und Eigenschaften. Die Multireflexionszelle am DLR besteht aus einem Duranglas-Körper mit einem Innendurchmesser von 20 cm und einer Länge von ca. 1.2 m. Über eine Länge von 90 cm ist der Körper zur Temperierung doppelwandig aufgebaut. Das Kühl-/Heizmittel kann über zwei Flansche, die an Ober- und Unterseite angebracht sind, durch den Zellenmantel geleitet werden. Die Temperierung der Spiegel erfolgt über eine thermische Kopplung an die Innenseite des Zellenkörpers durch Kupferbänder. Neben einem Flansch mit 80 mm Durchmesser, der für den Anschluss des Pumpsystems konzipiert ist und zur Minimierung des Totvolumens durch den Doppelmantel geführt wird, besitzt der Körper zwei weitere Durchführungen in das Zellenninnere, über die Messleitungen für Temperatursensoren und Druckmessgeräte angeschlossen werden.

Die offenen Seiten des Glaskörpers werden jeweils mit Edelstahlflanschen, an die die Halterungen der Spiegel angebracht sind, über O-Ring-Dichtungen verschlossen. Vier Edelstahlstangen zwischen den beiden Flanschen definieren den Abstand der Flansche. Einer der Flansche wird am Spektrometer angeschraubt, wodurch eine direkte Einkopplung des Strahls ermöglicht wird. Die Basislänge der Zelle (und damit auch der Radius der Spiegel) beträgt nominell 80.0 cm. Die Spiegelsubstrate bestehen aus Zerodur-Glaskeramik, einem Material, das einen sehr geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, und sind mit 15 μm Gold beschichtet. In der Probenkammer des Spektrometers befindet sich ein Optiksistem, das den Strahl in die Zelle einkoppelt, wobei die Eintrittsblende in die T-Spiegel-Ebene und der Strahlteiler auf dem Spiegel D_1 abgebildet werden. Die Fenster, durch die die Strahlung in die Zelle ein, und aus ihr wieder heraustritt, befinden sich ca. 20 cm vom spektrometerseitigen Flansch in das Zellenvolumen versetzt am Ende zweier kegelförmiger Rohrstücke. Es besteht die Möglichkeit, Fenster verschiedenen Materials zu verwenden (AgCl, KBr, Polyethylen). Die Fenster sind keilt (außer Polyethylen) und verkippt gegen den Strahl verbaut, um Mehrfachreflexion zu unterdrücken. Die Justage der D-Spiegel erfolgt mechanisch über Durchführungen im Flansch. In diesem Flansch befindet sich auch ein Fenster, durch das die *spots* auf dem T-Spiegel betrachtet werden können. Des Weiteren ist in den Flansch ein Anschluss zum Füllen der Zelle angebracht. Dadurch ist es auch möglich, in einem stetigen Probegasfluss zu messen. Die maximal einstellbare Absorptionsstrecke beträgt ca. 85 m, was 106 Durchläufen durch das Zellenvolumen entspricht. Die Zelle kann bei Temperaturen zwischen 200 K und 350 K eingesetzt werden.

3.2.4 Stand der Technik – Langwegzellen

In diesem Abschnitt wird eine Auswahl anderer Langwegzellen, die in Kombination mit einem Fourier-Transform-Spektrometer betrieben werden, verglichen. Der Vergleich ist nicht vollständig und zeigt andere Realisierungsmöglichkeiten und Einsatzbereiche auf.

- *Single/double pass-Zelle IUP Bremen* [147]. Am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen (IUP) wird eine 1.35 m lange Zelle, die einfach und doppelt vom Strahl durchlaufen werden kann, mit einem Bruker IFS 125 HR verwendet, um Linienparameter und Absorptionsquerschnitte atmosphärischer Spurengase zu bestimmen. Das Ziel, Referenzdaten für die

Fernerkundung der Erdatmosphäre zu liefern, deckt sich mit dem des DLR. Die Zelle besitzt ähnliche Spezifikationen wie die Whitezelle und deckt einen Absorptionsstreckenbereich ab (1.35/2.70 m), der am DLR nicht zugänglich ist.

- *RAL Whitezelle* [148]. Am *Rutherford Appleton Laboratory* (RAL) wird eine kühlbare Whitezelle mit einer Absorptionsstrecke von bis zu ca. 1 km betrieben. Diese große Absorptionsstrecke wird durch eine Basislänge von 8 m erreicht. Das optische Prinzip folgt dem von White [143] und Bernstein [144]. Die Temperierung der Zelle erfolgt über ein Kühlmittelkreislauf, wobei die Temperatur des Kühlmittels durch Wärmeaustausch mit flüssigem Stickstoff und einer zusätzlichen Heizung eingestellt wird, was zu relativ langen Abkühlzeiten und einem hohen Stickstoffverbrauch führt. Eine aktive Kühlung während laufender Messung ist aufgrund von Vibrationen nicht möglich, so dass ein Temperaturdrift von 1 K/h akzeptiert wird. Die Zelle wurde für zahlreiche Messungen eingesetzt [z. B. 149–153].
- *Herriott-Zelle am JPL* [154, 155]. Ein prinzipiell anderer Aufbau wurde beim Bau einer Multireflexionszelle angewandt, die am *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) eingesetzt wird. Das Prinzip wurde 1964 von Herriott *et al.* [156] vorgestellt. Eine Herriott-Zelle besteht aus zwei Spiegeln, die – im Gegensatz zu einer Whitezelle – nicht in konfokaler Anordnung zueinander stehen, d. h., der Abstand der Spiegel entspricht nicht der doppelten Brennweite. Die Absorptionsstrecke eines Strahls ist neben der Zellengeometrie durch den Einfallswinkel der Strahlung bestimmt. Der Nachteil, der daraus entsteht, ist der, dass bei Kopplung an das Interferometer die Absorptionsstrecke durch die Transferoptik festgelegt ist. Vorteile sind zum einen, dass sich in der Zelle keine bewegliche Teile befinden, und es somit zu keinen optomechanischen Störungen kommen kann, und zum anderen, dass der Aufbau bestens geeignet ist, eine geringe Temperaturinhomogenität sowie optische Stabilität bei niedrigen Temperaturen sicherzustellen.
- *Chernin/Barskaya-Zelle SOLEIL/LISA* [157]. Eine weitere Möglichkeit einer Multireflexionszelle wurde durch das *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques* (LISA) und eine Gruppe des Synchrotrons SOLEIL realisiert. Das optische Design stammt von Chernin und Barskaya [158, 159] und beruht auf insgesamt fünf Spiegeln. Der optische Aufbau ist prinzipiell dem einer Whitezelle ähnlich, jedoch wird durch geschickte Wahl der Spiegel die Fläche des Feldspiegels möglichst umfassend durch mehrere nochmalige Durchläufe ausgenutzt – im Gegensatz zum Design der Whitezelle am DLR, bei der der Stahl die Zelle nur ein weiteres Mal durchläuft. Eine weitere Besonderheit der Zelle ist ihr Temperiersystem, das aus mehreren Mänteln besteht. Der äußerste Mantel ist evakuiert und dient zur thermischen Isolation, der nächste ist mit flüssigem Stickstoff gefüllt, der über eine Konvektionsschicht, die sich im nächsten Mantel befindet, das Probegas kühlt. Der Wärmeübertrag ist damit durch die Art und den Druck des Gases bestimmt, das in der Konvektionsschicht eingesetzt wird. Die Wand des Probegasbehälters kann zusätzlich gegengeheizt werden, um Temperaturinhomogenitäten auszugleichen. Vorteil dieser Methode ist, dass keinerlei Vibrationen durch einen Kühlmittelstrom auftreten. Allerdings sind die Wartezeiten, die zum Erreichen der Solltemperatur notwendig sind, unter Umständen sehr lang.

In Abschnitt 4.1.4 werden die hier beschriebenen Zellen mit der im Rahmen dieser Arbeit verbesserten Multireflexionszelle im Detail verglichen.

3.3 Least-Squares-Fit als Methode zur Bestimmung von Linienparametern

Um aus gemessenen Absorptionsspektren Linienparameter zu bestimmen, wird üblicherweise Software eingesetzt, die unter Variation der zu bestimmenden Parameter eine Modellfunktion an die Messung(en) anpasst. In einem sogenannten *least squares fit* wird dabei der Unterschied zwischen Messung und Rechnung minimiert. In der Arbeitsgruppe am DLR wurden zur Bestimmung von Linienparametern bisher die Software INTBAT [160], *Fit Molecular Absorption Spectra* (FitMAS) [161] und ein selbst entwickeltes Programm [162], geschrieben in *Interactive Data Language* (IDL), verwendet. Diese Programme sind dafür konzipiert, jeweils eine Modellfunktion für einzelne Spektren in kleinen spektralen Ausschnitten, sogenannten *microwindows*, anzupassen. Um Linienparameter aus mehreren Spektren zu erhalten, was z. B. für die Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten notwendig ist, ist nach dem Fit einzelner Spektren ein weiterer Datenreduktionsschritt notwendig. In der Auswertung molekularer Absorptionsspektren ist mittlerweile der Einsatz sogenannter Multispektrenfit-Software etabliert [z. B. 58, 163, 164]. Mit einer solchen Software werden mehrere Spektren simultan angepasst, so dass der zweite Schritt der Datenreduktion bereits enthalten ist. Diese Vorgehensweise bietet gegenüber dem Einzelspektrenfit einige Vorteile.

Im Folgenden wird zunächst auf die mathematischen Grundlagen eines *least squares fit* eingegangen, gefolgt von einer Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der Spektrenauswertung mittels Einzel- und Multispektrenfit.

3.3.1 Mathematisches Konzept

Der *least squares fit* ist das mathematische Standardverfahren zur Anpassung einer Kurve an Datenpunkte, wobei die Parameter der theoretischen Kurve, der Modellfunktion, so angepasst werden, dass die Summe der quadratischen Abweichungen der Datenpunkte von der Kurve minimiert wird. Da das Verfahren in der Literatur ausführlich beschrieben ist [z. B. 165, 166], wird an dieser Stelle nur auf seine Eckpfeiler eingegangen.

Für M Datenpunkte (\mathbf{x}, \mathbf{y}) , an die eine Kurve f , die durch N Parameter (\mathbf{p}) beschrieben wird ($N < M$), angepasst werden soll, ist die zu minimierende Größe gegeben durch

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M [W_{ii} (y_i - f(x_i, \mathbf{p}))]^2 \quad (3.38)$$

W_{ii} bezeichnet das Gewicht des Messwertes y_i , das bei normalverteilter Messungsgenauigkeit und unkorrelierten Fehlern dem reziproken Wert der Varianz entspricht. Ist die Funktion f linear in \mathbf{p} , kann sie als Linearkombination von Funktionen $\phi_j(x_i)$ dargestellt werden.

$$f(x_i, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N p_j \phi_j(x_i) \quad (3.39)$$

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \mathbf{A} \mathbf{p} \quad (3.40)$$

$$A_{ij} = \phi_j(x_i) = \frac{\partial f(x_i, \mathbf{p})}{\partial p_j} \quad (3.41)$$

Das Problem der Minimierung von χ^2 lässt sich dann durch die Jacobimatrix \mathbf{A} ausdrücken, wobei gefordert wird, dass die Ableitungen von χ^2 nach den Fitparametern Null ergibt.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial p_k} \propto \sum_{i=1}^M W_{ii} \left(y_i - \sum_{j=1}^N A_{ij} p_j \right) A_{ik} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.42)$$

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A}) \mathbf{p} \stackrel{!}{=} (\mathbf{A}^T \mathbf{W}) \mathbf{y} \quad (3.43)$$

Die Matrix \mathbf{W} enthält auf ihrer Diagonalen die Gewichte der Messwerte. Durch Inversion der Matrix $\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A}$ können die Parameter \mathbf{p} bestimmt werden.

Handelt es sich bei der Funktion f um eine nichtlineare Funktion in \mathbf{p} , muss die Minimierung von χ^2 iterativ erfolgen. Eine Möglichkeit bietet das Gauß-Newton-Verfahren, das gewisse Startwerte \mathbf{p}^0 für den Parametervektor benötigt. Um diese Startwerte wird die Funktion f genähert und das daraus folgende lineare Minimierungsproblem gelöst, um verbesserte Parameter \mathbf{p}^1 zu erhalten. Diese Vorgehensweise wird wiederholt ($\mathbf{p}^2, \mathbf{p}^3 \dots \mathbf{p}^n$), bis die Parameteränderung unter eine gewisse Schwelle fällt.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial p_k^n} \propto \sum_{i=1}^M W_{ii} (y_i - f(x_i, \mathbf{p}^n)) \frac{\partial f}{\partial p_k^n} = 0 \quad (3.44)$$

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A}) \Delta \mathbf{p} = \mathbf{A}^T \mathbf{W} \Delta \mathbf{y} \quad (3.45)$$

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}^{n+1} - \mathbf{p}^n \quad \Delta \mathbf{y} = \mathbf{y} - f(\mathbf{x}, \mathbf{p}^n) \quad (3.46)$$

$$f(x_i, \mathbf{p}^{n+1}) = f(x_i, \mathbf{p}^n) + \sum_{j=1}^N A_{ij} \Delta p_j \quad (3.47)$$

$\Delta \mathbf{p}$ bezeichnet die Parameteränderung einer Iteration, $\Delta \mathbf{y}$ den Unterschied der Messwerte zu den modellierten Werten. Eine Erweiterung des Gauß-Newton-Verfahrens stellt der Algorithmus nach Levenberg und Marquardt dar, bei dem eine Regularisierung eingeführt wird. Dadurch wird erreicht, dass der Algorithmus mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auch bei schlechten Startparametern konvergiert. Eine Alternative zur Lösung des Gleichungssystems 3.45 bietet die sogenannte QR-Zerlegung, bei der die Jacobimatrix in eine orthogonale und eine Dreiecksmatrix⁶ zerlegt wird. Dies führt zu einem Gleichungssystem, das auf einfache Weise gelöst werden kann.

3.3.2 Fitqualität und Parameterkorrelation

Nach einem abgeschlossenen Fit kann der sog. reduzierte χ_{red}^2 -Wert zur Beurteilung der Anpassungsgüte herangezogen werden. Dieser Wert wird aus den gewichteten quadratischen Abweichungen der finalen Modellfunktion von den Messwerten, χ^2 (Gl. 3.38), und der Anzahl der Freiheitsgrade bestimmt. Die Anzahl der Freiheitsgrade lässt sich aus der Differenz der Anzahl der Messpunkte, N ,

⁶Hierbei handelt es sich im Allgemeinen nicht um eine quadratische Matrix. Die Bezeichnung als Dreiecksmatrix ist daher evtl. irreführend. Die Matrix ist zusammengesetzt aus einer Dreiecksmatrix und einem Block gefüllt mit Nullen.

und der Anzahl der gefitteten Parameter, P , abschätzen.

$$\chi_{\text{red}}^2 = \frac{\chi^2}{N - P} \quad (3.48)$$

χ_{red}^2 gibt einen ersten Anhaltspunkt über die Güte des Fits. Liegt der Wert deutlich über 1, wird die Modellfunktion der Messung nicht gerecht. Liegt der Wert unter 1, könnten durch die Modellfunktion bereits Teile des Rauschens gefittet werden. Ein Wert nahe 1 legt eine gute Anpassung des Modells an die Messung nahe. Dabei muss bedacht werden, dass χ_{red}^2 einer gewissen statistischen Verteilung, der sogenannten χ^2 -Verteilung, folgt und Abweichungen von 1 durchaus zufällig sein können. Darüber hinaus ist die Bestimmung der Anzahl der Freiheitsgrade nach Gl. 3.48 bei nicht-linearen Modellfunktionen nicht notwendigerweise korrekt und damit die Aussagekraft von χ_{red}^2 fraglich. Einen guten Überblick über die Eigenschaften von χ_{red}^2 geben Andrae *et al.* [167], die anstelle der Betrachtung von χ_{red}^2 eine Untersuchung der Verteilung der Fitresiduen auf Abweichungen von einer Normalverteilung mit Mittelwert 0 und Standardabweichung 1 favorisieren.

Mit Hilfe der Kovarianzmatrix \mathbf{C} , die von Fitprozeduren ausgegeben wird, können die Korrelationskoeffizienten r_{ij} der Fitparameter bestimmt werden. Die Korrelationskoeffizienten liegen stets im Intervall $[-1, +1]$ und liefern Informationen darüber, wie stark Fitparameter einander beeinflussen.

$$\mathbf{C} = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} \quad (3.49)$$

$$r_{ij} = \frac{C_{ij}}{\sqrt{C_{ii} C_{jj}}} \quad (3.50)$$

3.3.3 Multispektrenfit vs. Einzelspektrenfit

Der grundsätzliche Unterschied eines Multispektrenfits gegenüber einem Fit einzelner Spektren ist, dass Linienparameter direkt durch Anpassung der Modellfunktion an mehrere Messungen, die unter verschiedenen Messbedingungen aufgenommen wurden, ermittelt werden. Beim Einzelspektrenfit erfolgt meist ein zweiter Datenreduktionsschritt unter Anwendung der Modelle zur Bestimmung der (druck- und temperaturabhängigen) Profilparameter aus Linienparametern. Die Vor- und Nachteile der Vorgehensweise in einer Auswertung mit Einzelspektrenfits bzw. Multispektrenfits sind:

- *Rechenaufwand.* Der Einzelspektrenfit benötigt im Gegensatz zum Multispektrenfit einen deutlich geringeren Rechenaufwand, da in einem *least squares fit* bei jeder Iteration eine Matrix, deren Größe mit der Anzahl der Datenpunkte ansteigt, invertiert wird.
- *Modell der Datenreduktion.* Beim Multispektrenfit muss das Modell zur Datenreduktion bekannt sein, wohingegen der Einzelspektrenfit den Test des Modells ermöglicht.
- *Qualitätsbeurteilung.* Der Einzelspektrenfit bietet die Möglichkeit, die Qualität der Fits der einzelnen Spektren zu überprüfen. Es besteht die Möglichkeit, systematische Abweichungen der Fitparameter eines Spektrums gegenüber den anderen zu erkennen (sog. *file cuts*, siehe Abschnitt 5.2.3).
- *Fehlerkovarianzen.* Durch den zweiten Datenreduktionsschritt beim Einzelspektrenfit geht die Information über die Kovarianzen verloren.
- *Genauigkeit und Präzision.* Der Multispektrenfit liefert in vielen Fällen eine bessere Präzision und in manchen Fällen eine höher Genauigkeit [59].

- *Parameterkorrelationen.* Der gleichzeitige Fit mehrerer Spektren, die unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen wurden, ermöglicht die Dekorrelation von Parametern, die in einem Einzelspektrenfit nicht unterschieden werden können [54, 168]. Dies ermöglicht es beispielsweise, opake Linien, bei denen in einem Einzelspektrenfit die Breite und die Linienintensität ununterscheidbar sind, mitzufitten. Dies stellt die maßgebliche Stärke eines Multispektrenfits dar.

Die genannten Punkte machen deutlich, dass beide Herangehensweisen Vor- und Nachteile haben. Die Wahl der Auswertemethodik muss daher auf das Ziel der Auswertung ausgerichtet sein. Eine optimale Herangehensweise ist die Kombination der beiden Fitmethoden und damit das Ausnutzen aller Vorteile. Software, die für Multispektrenfits konzipiert ist, ist grundsätzlich in der Lage, Einzelspektrenfits durchzuführen.

Teil III

Experiment, Auswertung und Ergebnisse

4 Experiment

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Maßnahmen der Überarbeitung der Multireflexionszelle sowie auf die Charakterisierung der verbesserten Zelle eingegangen. Im Anschluss werden die Aufbauten sowie die Vorgehensweise zur Messung der Transmissionsspektren dargestellt.

4.1 Überarbeitung der Multireflexionszelle

Um die für die bodengebundene Fernerkundung der Atmosphäre relevanten schwachen Linien nach Möglichkeit in Labormessungen zugänglich zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die vorhandene Multireflexionszelle generalüberholt. Dabei wurde spezielles Augenmerk auf eine verbesserte und vereinfachte Justage und eine größere maximale Absorptionsstrecke gelegt. Ein weiterer Ansatzpunkt zur Verbesserung der Whitezelle war die Optimierung der Temperaturgenauigkeit und -homogenität. Im ursprünglichen Aufbau wurden die Spiegel über thermische Kopplung an den Zellenkörper durch Verwendung von Kupferbändern temperiert, was bei niedriger Temperatur und mittlerem Druck (233 K, 200 mbar) zu Unterschieden zwischen der Temperatur der Spiegel und der des Zellenkörpers von bis zu 20 K führte [91]. Bei der Überarbeitung blieben die optischen Eigenschaften der Zelle unverändert. Durch die Arbeiten an der Multireflexionszelle wurde die maximal einstellbare Absorptionsstrecke von ca. 85 m auf über 200 m erhöht. Durch das verbesserte thermische Konzept wurde die Temperaturhomogenität optimiert und die maximale Differenz von Temperaturmesswerten innerhalb der Zelle bei 200 K und 500 mbar auf unter 1 K reduziert. Abbildung 4.1 zeigt einen Überblick der Zelle.

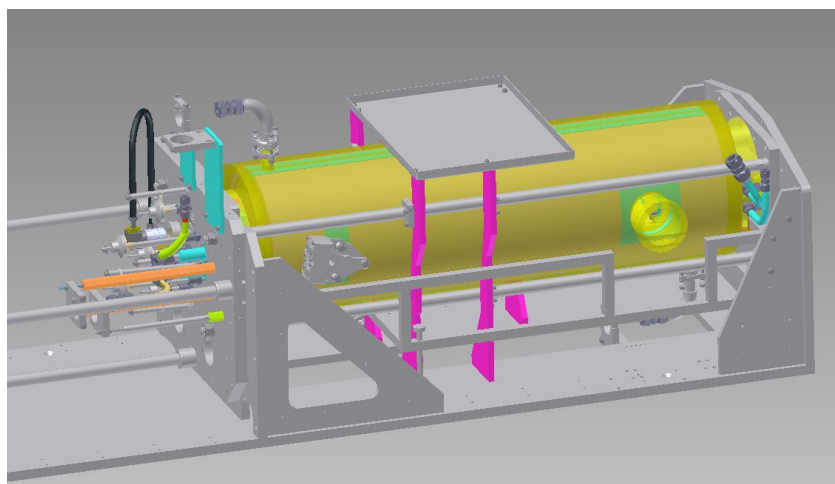


Abb. 4.1: Überblick über den Aufbau der Multireflexionszelle. Der Zellenkörper ist in gelb dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich der Flansch, an dem die D-Spiegel angebracht sind, auf der rechten der Flansch zur mechanischen Kopplung an das Spektrometer.

4.1.1 Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften

Bis auf den Zellenkörper und die Spiegel wurde die Konstruktion sämtlicher Teile der Zelle modifiziert. Die Überarbeitung der Zelle erfolgte in gemeinsamer Arbeit der Gruppe mit Unterstützung eines externen Konstrukteurs. Die Maßnahmen zur Verbesserung der Temperaturhomogenität und der Genauigkeit der Temperaturerfassung waren:

- *Isolationsmaterial des Zellenkörpers.* Das bisher verwendete thermische Isolationsmaterial wurde durch Vakuumisolationspaneele der Firma va-Q-tec ersetzt. Diese umhüllen den temperierten Bereich des Zellenkörpers. Eine zusätzliche dünne Schicht Schaumstoff (PE-TROBLOC) schützt die Paneele vor mechanischer Einwirkung.
- *Temperiermittelschläuche.* Die Schläuche, die für Zu- und Abfluss des Kühl-/Heizmittels verwendet wurden, wurden durch vakuumisolierte Schläuche der Firma Cryovac ersetzt.
- *Aktive Temperierung der Spiegel.* Im bisherigen Design wurde der thermische Kontakt der Spiegel durch Kupferbänder an die Zellenwand realisiert. Dies hatte den Effekt, dass die Spiegel erst nach langer Wartezeit eine konstante Temperatur erreichten und diese nicht der Zellentemperatur entsprach. Das thermische Konzept der Spiegel wurde vollständig überarbeitet. Wie in Abb. 4.2a zu sehen ist, sind die Spiegel in großflächigem Kontakt zu einer Platte (helles orange), die von Temperiermittel durchflossen wird. Diese Kühleinheiten besitzen einen gewundenen Kühlmittelkanal, um die wärmetauschende Oberfläche zu maximieren, und sind thermisch von der übrigen Struktur durch glasfaserverstärkten Kunststoff (GFK) isoliert.
- *Konvektionsbarrieren.* Im Bereich zwischen den temperierten Spiegeln und dem Flansch, der Raumtemperatur hat, kann es bei großer Temperaturdifferenz und ausreichendem Druck in der Zelle zu Konvektion und damit zu schwer charakterisierbarem Wärmeaustausch kommen. Aus diesem Grund wurden in diesen Bereichen dünne Bleche verbaut, die Konvektion minimieren sollen. Diese Konvektionsbarrieren sind in Abb. 4.2a rot dargestellt.
- *Thermisches Schott.* Bei großer Abweichung der Zellentemperatur von der Raumtemperatur und Drücken über 100 mbar in der Zelle wurde an der Oberseite der Zelleninnenseite eine deutlich höhere Temperatur als auf der entsprechenden Unterseite gemessen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Konvektionsbarrieren einen Wärmeaustausch zwischen dem Raumtemperaturbereich hinter den Spiegeln und dem temperierten Bereich vor den Spiegeln nicht verhindern können. Aus diesem Grund wurde eine weitere Barriere aus *Multilayer Insulation* (MLI) installiert. Diese umschließt den Spiegelhalter ringsum und minimiert den Wärmeaustausch im Gas dadurch, dass sich Lamellen an die Zellenwand legen und damit eine möglichst geschlossene Konvektions- und Strahlungsbarriere bilden. Dieses sog. thermische Schott ist in Abb. 4.2 braun dargestellt. Diese Verbesserung erfolgte erst nach dem Abschluss der Messungen dieser Arbeit.
- *Temperatursensoren.* Die Temperatursensoren wurden durch insgesamt acht PT100 Platinwiderstandsthermometer ersetzt. Jeweils zwei Sensoren wurden an der Zellenwandober- und -unterseite angebracht. Jeweils ein Sensor befindet sich an den D-Spiegeln und insgesamt zwei am T-Spiegel. Die Temperatursensoren besitzen eine Güteklasse von 1/10 B. Die Temperaturmessung erfolgt in Vierleiterschaltung, wobei auf eine gute thermische Anbindung der Leitungen an die Zellenwand bzw. Spiegelseiten geachtet wurde. Es hat sich herausgestellt, dass die Sensoren nicht den Spezifikationen entsprachen bzw. unter Vakuum ihre Kalibrierung verloren haben. Aus diesem Grund wurden sie durch vakuumtaugliche PT100-Sensoren ersetzt, die in der Einbaukonfiguration gegen kalibrierte Sensoren kalibriert wurden. Siehe hierzu auch Abschnitt (4.1.3).

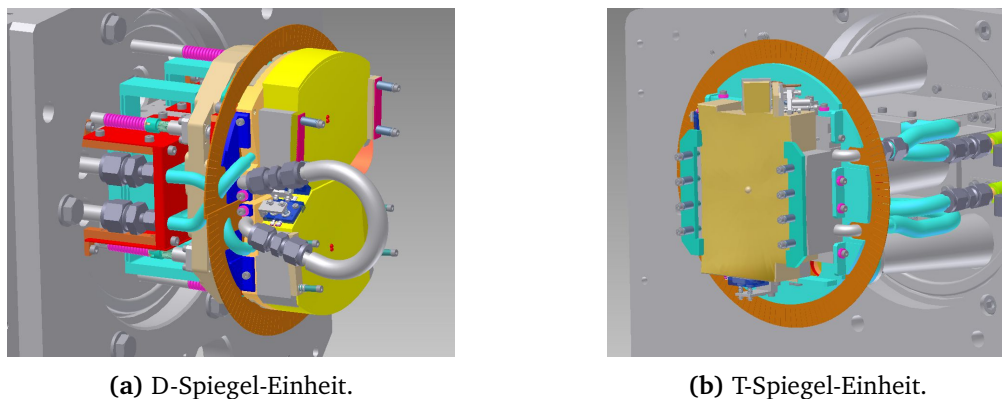


Abb. 4.2: Detailansicht der beiden Spiegeleinheiten der Multireflexionszelle. Gelb sind die Spiegel dargestellt, in hellem orange die Kühleinheiten, braun das thermische Schott, rot die Konvektionsbarrieren und türkis der Linearversteller der D-Spiegel.

- *Temperaturerfassung.* Die Temperaturerfassung erfolgt digital, wobei der Messwertverlauf aller Sensoren aufgezeichnet werden kann. Die genutzten Geräte sind in Abschnitt 4.2.1 und Anhang A beschrieben.
- *Materialwahl.* Möglichst alle Teile wurden aus Edelstahl (V2A) gefertigt, zum einen, um Spannungen aufgrund verschiedener thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu vermeiden, zum anderen, da die Zelle auch für korrosive Gase einsetzbar sein sollte. Ausnahmen bilden die Spiegel und die thermischen Barrieren (GFK, MLI).

Um die Justage der Spiegel zu vereinfachen, die maximale Absorptionsstrecke zu erhöhen und die Reproduzierbarkeit der Justage sicherzustellen, wurden folgende Änderungen durchgeführt:

- *Dickerere Flansche.* Es hatte sich herausgestellt, dass die Flansche sich bei großer Druckdifferenz zwischen Laborumgebung und Zelleninnerem zu stark durchbiegen, was gerade bei großen Absorptionsstrecken zum Verlust der Justage beim Übergang von evakuierter zu gefüllter Zelle führt. Die Flansche wurden entsprechend verstärkt.
- *Versteifung der Stangen.* Durch den Temperiermittelfluss durch den Zellenmantel kam es zu Schwingungen der Abstandsstangen. Diese wurden durch vier Edelstahlteile miteinander und mit dem Tisch verbunden (magenta in Abb. 4.1).
- *Verwindungsfreier Linearversteller.* Um den Abstand der T- und D-Spiegel zueinander einzustellen, ohne dabei die Orientierung der D-Spiegel zu ändern, wurde eine Linearverstelleinheit installiert, die aufgrund der Konstruktionsweise durch Verwendung sog. *flexures* Verwindungen minimiert (türkis in Abb. 4.2a). Die Einstellung des Abstandes erfolgt über eine Feingewindeschraube mit Steigung 0.5 mm, die einer Genauigkeit der Linearverstellung von 5 μm entspricht.
- *Feingewinde- und Differentialschrauben.* Die benötigte Einstellgenauigkeit der D-Spiegel wurde mit Hilfe einer *raytracing*-Software [162] ermittelt. Dabei wurde die Toleranz der Lage des Austritts-spots mit 0.5 mm angesetzt und für eine Absorptionsstrecke von 104 m die geforderte Genauigkeit der Verkippung der Spiegel bestimmt. Für die Verkippung um die horizontale und vertikale Achse ergaben sich Mindestgenauigkeiten von 20" und 2" [145]. Die Orientierungseinstellung der D-Spiegel wird durch eine Dreipunkthalterung ermöglicht. Die Verstellung um die horizontale Achse erfolgt über eine Feingewindeschraube der Steigung 0.25 mm, was

einer Winkeleinstellgenauigkeit von $13''$ entspricht. Die Verkippung der D-Spiegel um die vertikale Achse erfolgt über eine Differentialschraube. Diese besitzt durch Untersetzung zweier Gewinde leicht unterschiedlicher Steigungen eine effektive Steigung von 0.05 mm , die einer Winkeleinstellgenauigkeit von $1.7''$ entspricht.

- *Skala zur Dokumentation der Schraubenstellung.* Die Stellung der Schrauben kann nun von außen an einer Skala mit einer Genauigkeit von 3.6° abgelesen werden.
- *Live-Bild des T-Spiegels.* Über eine Kamera wird ein aktuelles Bild des T-Spiegels, das durch das Fenster im Flansch aufgenommen wird, auf einem Bildschirm wiedergegeben, um die Einstellung der Absorptionsstrecke zu erleichtern (vgl. Abb. 3.9b).
- *Entfernung der Fasen an T- und Assembly-Spiegeln.* Bei großen Absorptionsstrecken wird der Abstand der *spots* in einer Reihe auf dem T-Spiegel sehr klein. Um ein Abschneiden zu vermeiden, wurden die Fasen am T-Spiegel und an den *Assembly*-Spiegeln entfernt, damit der Spalt zwischen den Spiegeln geschlossen werden kann.

Die Eigenschaften der Whitezelle, die durch die Summe der Maßnahmen verbessert wurden, sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

4.1.2 Absorptionsstrecke und ihre Genauigkeit

Nach Gl. 3.37 lässt sich die in der Zelle vom Strahl zurückgelegte Strecke bestimmen, wenn der Abstand der Spiegel und die zusätzlich zu berücksichtigenden Wege zwischen den Fenstern und der T-Spiegel-Ebene bekannt sind. Der nominelle Abstand der Spiegel ist 80.0 cm . Durch die Verbesserungen der Mechanik der D-Spiegel-Positionierung wurde es möglich, Absorptionsstrecken von ca. 14.4 m bis zu 206.4 m einzustellen.

Um den tatsächlichen Abstand der Spiegel, und damit die genaue Absorptionsstrecke, zu bestimmen, wurde die Zelle auf eine Absorptionsstrecke von ca. 72 m justiert, die Zelle geöffnet, und der Abstand der zentralen Platte des D-Spiegel-Halters zum Flansch an drei Stellen mit einem Messschieber gemessen. Mit diesen Messungen wurden die Spiegel im 3D-Konstruktionsmodell positioniert und der Abstand R bestimmt. Die Unsicherheit wurde durch Fehlerfortpflanzung der Fertigungstoleranzen und Messunsicherheiten errechnet. Der Abstand ergab sich zu $R = 80.016(80)\text{ cm}$. Die Abstände zwischen den Fenstern und der T-Spiegel-Ebene wurde ebenso aus dem Konstruktionsmodell bestimmt. Da diese Strecken nur einfach in die Absorptionsstreckenberechnung eingehen, ist die Genauigkeit nicht kritisch. Eine Ungenauigkeit von 2 mm führt im *worst case* (minimale Absorptionsstrecke 14.4 m) zu einer relativen Unsicherheit von 0.013% . Der Abstand der Spiegel in justierter Konfiguration wurde für das alte Design interferometrisch bestimmt. Dazu wurde bei großer Eintrittsblende eine große Absorptionsstrecke eingestellt, so dass sich die *spots* überlagerten. Dadurch wurde willentlich ein Resonator im Strahlengang erzeugt, der bei Messungen im fernen Infrarot zu einem Intensitätsmaximum im Interferogramm führt. Aus der Lage des Maximums wurde die Resonatorlänge mit $80.137(55)\text{ cm}$ bestimmt [169]. Die bestimmten Spiegelabstände stimmen innerhalb ihrer Fehler überein.

Um eventuell vorhandene Abweichungen der Absorptionsstrecke von der Berechnung mittels Gl. 3.37 festzustellen, wurde die Absorptionsstrecke mit der vorhandenen *raytracing*-Software bestimmt und mit der nominellen Strecke verglichen. Die Software wurde von Birk *et al.* [162] speziell für die Simulation des Strahlverlaufs in der Whitezelle entwickelt. Dazu wird der Verlauf des Hauptstrahls sowie vieler sog. Randstrahlen durch das Spektrometer und die Zelle berechnet. Abbildung 4.3 zeigt die relative Abweichung der berechneten von der simulierten Absorptionsstrecke,

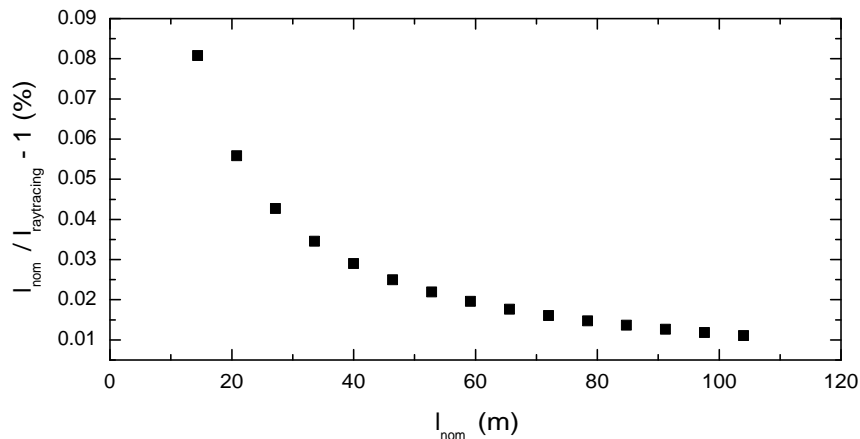


Abb. 4.3: Abweichungen der nach Gl. 3.37 berechneten Absorptionsstrecke von der Absorptionsstrecke, die mit Hilfe einer *raytracing*-Software bestimmt wurde. Der Unterschied liegt im *worst case* bei ca. 0.08 % und nimmt mit steigender Absorptionsstrecke rasch ab.

aufgetragen über die gesamte Absorptionsstrecke. Die maximale Abweichung von 0.08 % erhält man bei der minimalen Strecke von 14.4 m. Bei der simulierten Absorptionsstrecke wurde der Abstand der T- und D-Spiegel nicht geändert. Bei der Justage der realen Zelle wird jedoch der Abstand so angepasst, dass das Detektorsignal maximiert wird. Dazu ist es notwendig, den Abstand der Spiegel für niedrige Absorptionsstrecken leicht zu verringern. Das Verhältnis $I_{\text{nom}}/I_{\text{real}} - 1$ ist folglich kleiner als die in Abb. 4.3 gezeigten Werte, die somit als *worst case* angesehen werden können.

Da der Strahl innerhalb der Whitezelle relativ stark aufgeweitet wird, wurden die Unterschiede der Absorptionsstrecke für verschiedene Teilstrahlen mit der *raytracing*-Software untersucht. Die maximale relative Abweichung der Strecke eines Randstrahls von der des Hauptstrahls beträgt 0.02 %, die maximale mittlere relative Abweichung der Randstrahlen ca. 10^{-5} , jeweils bei 14.4 m. Die Größe des Fehlers verringert sich stark mit steigender Absorptionsstrecke.

Bei der Angabe der Absorptionsstreckengenauigkeit muss auch die Temperaturabhängigkeit der Spiegelradien aufgrund thermischer Ausdehnung berücksichtigt werden. Zerodur-Glaskeramik besitzt einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 0–100 °C. Unter 0 °C sinkt der Koeffizient auf etwa -10^{-7} K^{-1} bei -75 °C [170]. Bei einer Zelleneinstellung von 20.8 m musste der Abstand der Spiegel beim Wechsel von Raumtemperatur auf -75 °C um 1.455(21) mm angepasst werden, was einer relativen Änderung von 0.18 % entspricht. Dieser Wert stellt einen *worst case*-Fehler dar, da zum einen Linienparameter (mit Ausnahme derer, die die Temperaturabhängigkeit beschreiben) ausschließlich aus Messungen bei Temperaturen nahe der Referenztemperatur von 296 K bestimmt wurden. Zum anderen wird bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen die Säulendichte üblicherweise angepasst. Der Fehler aufgrund der Längenausdehnung der Spiegel schlägt sich also nur in vernachlässigbarer Größe in den Parametern zur Temperaturabhängigkeit nieder.

Die Unsicherheit in der Bestimmung des Spiegelabstandes ist der dominierende Beitrag für die Unsicherheit der Absorptionsstrecke. Der Beitrag zur Unsicherheit ist unabhängig von der eingestellten Absorptionsstrecke – im Gegensatz zu den anderen Fehlerquellen, deren Einfluss rasch mit der Strecke abfällt. Aufgrund der o. g. Fehler und deren Größe wurde für alle Absorptionsstrecken eine Unsicherheit von 0.1 % bei Raumtemperatur angesetzt.

Tabelle 4.1 fasst die mechanischen und optischen Spezifikationen der Whitezelle zusammen.

Tab. 4.1: Zusammenfassende Darstellung der optischen Eigenschaften der Whitezelle.

Basislänge	80.016(80) cm
Strecke Fenster-T-Spiegelebene*	17.49(20) cm
mögliche Fenstermaterialien	CaF ₂ , AgCl, KBr, PE
Spiegel	15 µm Gold auf Zerodur
Minimale Anzahl Reflexionen	18
Maximale Anzahl Reflexionen	258
Minimale Absorptionsstrecke	14.578 m
Maximale Absorptionsstrecke	206.62 m
Unsicherheit Absorptionsstrecke	0.1 %

*für AgCl- und KBr-Fenster

Tab. 4.2: Messparameter für die Bestimmung der Zelltemperatur.

Blende	1.15 mm	Molekül	N ₂ O
MOPD	250 cm	Druck	0.1 mbar
Absorptionsstrecke	46.4 m	T_{Zelle}	293.15 K
SNR	370	T_{Fit}	293.079(45) K

4.1.3 Temperaturgenauigkeit und -homogenität

Die Temperatur der Zelle wird durch einen stetigen Kühl-/Heizmittelfluss durch den Mantel der Zelle sowie durch die Kühleinheiten der D- und T-Spiegel eingestellt. Die Zelle und die Spiegel werden mit Umlaufthermostaten mit spezifizierter Temperaturkonstanz von 0.2 K bzw. 0.05 K temperiert, wobei sowohl für die Spiegel als auch für die Zelle die Temperaturmesswerte für ± 80 °C keine Abweichungen größer als 0.02 K vom mittleren Wert zeigten. Die Temperaturmessung erfolgte über insgesamt acht PT100 Platin-Widerstandsthermometer der Güteklasse 1/10 B, deren Genauigkeit 0.03 K bei 0 °C beträgt. Während der Messungen hat sich herausgestellt, dass die Temperatursensoren ihre Kalibrierung, vermutlich durch Betrieb im Vakuum, über die Zeit verlieren. Dies äußerte sich dadurch, dass beim Betrieb der Zelle bei Raumtemperatur im Vakuum die Messwerte der einzelnen Zellsensoren voneinander abwichen. Aus diesem Grund wurden sie durch vakuumtaugliche Sensoren ersetzt. Dazu wurden unkalibrierte Sensoren in der Konfiguration, in der sie in der Zelle verbaut werden sollten, mit kalibrierten PT100-Widerständen kalibriert, so dass sie im gesamten relevanten Temperaturbereich um weniger als 0.1 K von den Messwerten der kalibrierten Sensoren abwichen. Die spezifizierte absolute Genauigkeit der kalibrierten Referenzsensoren beträgt ± 23 mK bei 305 K. Die neuen Sensoren zeigten beim Betrieb in der Zelle bei Raumtemperatur eine Übereinstimmung von 0.1 K. Die Temperaturen für Raumtemperaturmessungen, die mit den alten Temperatursensoren gemessen wurden, wurden über die Messwerte der neuen Temperatursensoren bei Raumtemperatur nachkalibriert.

Um die Genauigkeit der Temperaturmessung bei Raumtemperatur zu überprüfen, wurde ein Absorptionsspektrum der ν_3 Schwingungsbande des N₂O mit hohem SNR gemessen. Der Druck wurde so gering gewählt, dass die Linienform durch den Doppler-Effekt bestimmt ist. Dieses Spektrum wurde ausgewertet, wobei ein Voigt-Profil verwendet wurde und Linienpositionen und -intensitäten angepasst wurden. Aus den erhaltenen relativen Linienintensitäten wurde die Temperatur bestimmt, wobei HITRAN12 als Intensitätsreferenz herangezogen wurde (das genaue Verfahren ist in Abschnitt 5.2.2 erläutert). Die so ermittelte Gastemperatur wich von der gemittelten gemessenen Temperatur um 69 mK ab, was in guter Übereinstimmung mit den Sensormesswerten und deren Genauigkeit ist. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Messparameter und Temperaturen.

Tab. 4.3: Ergebnisse der Temperaturbestimmung ohne und mit thermischem Schott.

P_{total} (mbar)	ohne therm. Schott			mit therm. Schott		
	T_{Zelle} (K)	T_{Fit} (K)	$T_{\text{Fit}} - T_{\text{Zelle}}$ (K)	T_{Zelle} (K)	T_{Fit} (K)	$T_{\text{Fit}} - T_{\text{Zelle}}$ (K)
100	198.34	200.807(45)	2.47	198.71	198.853(61)	0.14
200	198.61	203.384(40)	4.77	198.73	198.981(56)	0.25
500	199.38	211.623(68)	12.24	198.96	199.817(75)	0.86

Tab. 4.4: Thermische Spezifikationen der Whitezelle.

Temperaturbereich	200 – 360 K
Temperaturgenauigkeit bei 296 K	0.1 K
Temperaturinhomogenität $ T_{\text{Fit}} - T_{\text{Zelle}} $	< 1 K
Temperaturinhomogenität x	< 1 %

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Linienformparametern (Breiten, Druckverschiebung, etc.) sind Messungen bei niedriger/hocher Temperatur notwendig. Dabei ist nicht nur die Kenntnis der mittleren Gastemperatur, sondern auch die Temperaturhomogenität relevant. Eine *worst case*-Abschätzung der Temperaturinhomogenität liefert die Abweichung gefitteter Temperaturen von Sensormesswerten an den Zellenwänden. Für eine Temperatur von ca. 200 K wurden Messungen von N_2O , verbreitert durch Luft, mit Gesamtdrücken zwischen 100 und 500 mbar durchgeführt und die Gastemperatur aus relativen Linienintensitäten bestimmt. Dieser Test wurde vor und nach Einbau des thermischen Schotts an den Spiegelhaltern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass durch Einbau des thermischen Schotts die thermischen Eigenschaften der Zelle bei niedrigen Temperaturen deutlich verbessert werden konnten. Die maximale Abweichung der gefitteten von der gemessenen Temperatur liegt unter 1 K. Dieser Wert kann zur Quantifizierung der Inhomogenität herangezogen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung der Inhomogenität besteht darin, anzunehmen, dass die gefittete Gastemperatur sich als Mischtemperatur aus der gemessenen Temperatur und Raumtemperatur bzw. 296 K darstellen lässt [171]. Das Mischungsverhältnis x stellt dann ein Maß der Inhomogenität dar.

$$T_{\text{Fit}} = 296 \text{ K} \cdot x + T_{\text{Zelle}} \cdot (1 - x) \quad (4.1)$$

Die auf diese Weise quantifizierte Inhomogenität beträgt bei 500 mbar und 200 K 0.89 %. Zur weiteren Untersuchung der Auswirkungen einer vorhandenen Temperaturinhomogenität wurde eine N_2O -Messung mit einem Gesamtdruck von ca. 100 mbar durchgeführt, wobei künstlich eine große Temperaturinhomogenität eingeführt wurde. Die Zellenwände wurden bei 198 K gehalten und die Spiegel bei 285 K. Die aus relativen Linienintensitäten gefittete Gastemperatur betrug 217.052(17) K. Betrachtet man die Ergebnisse des Fits der einzelnen Linienintensitäten, aufgetragen über die LSE (Abb. 4.4a), so erkennt man deutliche Abweichungen von den Referenzwerten gerade für hohe LSE. Dies ist zu erwarten, da die Linienintensitäten von der Besetzungsdichte des Ausgangszustandes abhängen, und diese gerade bei hoher LSE stark temperaturabhängig ist. Abbildung 4.4b zeigt zum Vergleich die Residuen der Linienintensitäten eines Temperaturfits einer Messung mit gleicher Zellen- und Spiegeltemperatur. Es sind keine Auswirkungen von Temperaturinhomogenität sichtbar. Tabelle 4.4 fasst die thermischen Spezifikationen der Whitezelle zusammen.

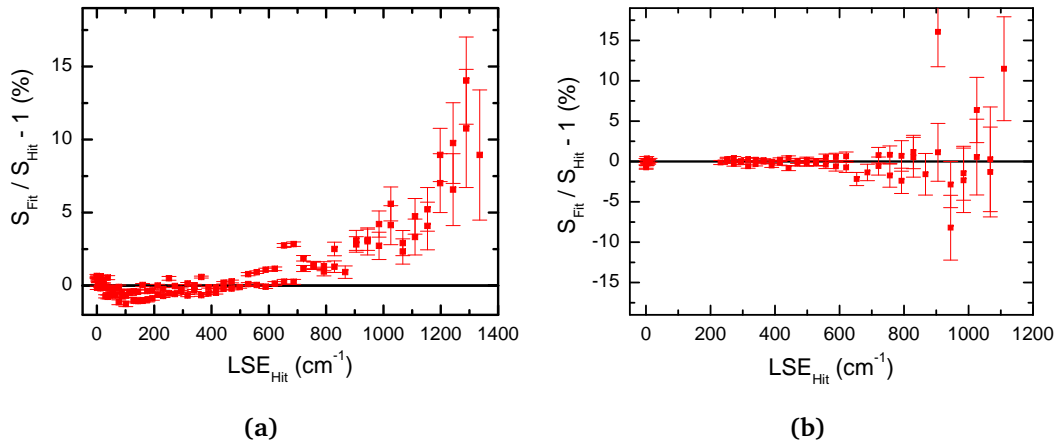


Abb. 4.4: Residuen von Temperaturfits für (a) eine Messung mit starker Temperaturinhomogenität (Spiegel bei Raumtemperatur, Zelle bei 200 K) und (b) eine Messung ohne Temperaturinhomogenität. Mit Hit sind die Referenzintensitäten aus HITRAN12 gekennzeichnet.

Tab. 4.5: Vergleich der Eigenschaften der Whitezelle mit vier weiteren Langwegzellen.

	DLR	IUP [147]	RAL [148]	JPL [154, 155]	SOLEIL [157]
Design	White	<i>single/double pass</i>	White	Herriott	Chernin/Barskaya
Basislänge (m)	0.80	1.35	8.0	0.375	1.5
Strecke (m)	14.4–206	1.35/2.70	16.75–960	20.9	3–141
rel. Fehler (%)	0.1	0.07/0.04	0.13–0.18	0.03	0.07
Temperaturbereich (K)	190–360	193–296	190–300	50–250	80–400
Fehler bei 296 K (K)	0.1	1	0.7	0.1	0.2

4.1.4 Gegenüberstellung mit vergleichbaren Gaszellen

Tabelle 4.5 stellt die Spezifikationen der Whitezelle des DLR mit den in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Zellen zusammenfassend gegenüber. Es wird deutlich, dass jede der Zellen gewisse Vor- und Nachteile aufweist. Die *single/double pass*-Zelle des IUP deckt einen Absorptionsstreckenbereich ab, der mit den anderen Zellen nicht zugänglich ist. Die RAL-Whitezelle weist eine große maximale Absorptionsstrecke auf, kann jedoch nicht geheizt werden. Die Herriott-Zelle des JPL ist optimiert auf eine hervorragende Absorptionsstrecken- und Temperaturgenauigkeit, jedoch ist die Absorptionsstrecke nicht einstellbar und Messungen sind auf tiefe Temperaturen beschränkt. Die Chernin/Barskaya-Zelle, die am Synchrotron SOLEIL betrieben wird, deckt einen großen Temperaturbereich mit hoher Genauigkeit ab, allerdings ist die maximale Absorptionsstrecke auf 141 m beschränkt. Die überarbeitete Multireflexionszelle des DLR ist aufgrund der Kombination der Absorptionsstrecke, der hohen Temperaturgenauigkeit, der kompakten Bauweise und praktikablen Kühl- und Heizmöglichkeit in dieser Form einzigartig und kann in ihren Einsatzmöglichkeiten als komplementär zu den beschriebenen Langwegzellen betrachtet werden.

4.2 Messung von H₂O-Transmissionsspektren

Messplan. Um Selbst- und Fremdverbreiterungsparameter sowie deren Temperaturabhängigkeit zugänglich zu machen, wurden drei Arten von Messungen durchgeführt, wobei atmosphärische

Bedingungen im Hinblick auf Temperatur und Druck möglichst in den Experimenten abgebildet wurden.

- *Reinsubstanzmessungen bei Raumtemperatur:* Diese Messungen wurden durchgeführt, um aus ihnen Linienpositionen, Intensitäten und Linienformparameter zu bestimmen, die ihren Ursprung in Stößen zwischen den Wassermolekülen selbst haben.
- *Fremdverbreiterte Messungen bei Raumtemperatur:* Absorptionsspektren von H₂O-Luft-Gemischen bei Raumtemperatur wurden gemessen, um Linienformparameter, bedingt durch Stöße mit Fremdmolekülen, zu bestimmen.
- *Fremdverbreiterte Messungen bei niedriger/hocher Temperatur:* Ziel dieser Messungen war die Bestimmung der Parameter, die die Temperaturabhängigkeiten der Profilparameter beschreiben.

Um den Linienintensitätsbereich von ca. $1 \cdot 10^{-26}$ bis $5 \cdot 10^{-18}$ cm molecule⁻¹ abzudecken, wurden Messungen sowohl in der Kurzzelle als auch in der Whitezelle mit Absorptionsstrecken bis 174 m durchgeführt.

Die Drücke und Säulendichten der Reinwassermessungen wurden dabei so gewählt, dass der gesamte zugängliche Bereich der Linienintensitäten abgedeckt wird, wobei auch Spektren gemessen wurden, bei denen selbst die stärksten Linien im Spektralbereich nicht opak sind. Es wurde darauf geachtet, dass die Unterschiede der Säulendichten zwischen den Messungen nicht zu groß sind, so dass eine ausreichende Redundanz bei der Bestimmung von Linienparametern vorhanden ist. Die gemessenen Säulendichten unterscheiden sich um nicht mehr als einen Faktor fünf⁷. Trotz der für Laborverhältnisse großen Absorptionsstrecke kann nicht der gesamte Säulendichtebereich, der in der Atmosphäre vorzufinden ist, abgebildet werden. Beispielsweise beträgt der Wasserdampf-Partialdruck in einer tropischen Atmosphäre in den unteren 4 km im Mittel 13 mbar, so dass die Säulendichte etwa einen Faktor 15 über der maximalen Säulendichte der Labormessungen liegt. Bei einem mittleren Gesamtdruck von etwa 800 mbar in der unteren Atmosphäre sind die Linien allerdings stark verbreitert. In Labormessungen sind damit Positionen und Intensitäten relevanter schwacher Linien durch Messungen der Reinsubstanz zugänglich. Information über die Fremdverbreiterung lässt sich aus Messungen bei geringerem Gesamtdruck ableiten, bei denen die Linien entsprechend größere maximale Absorption aufweisen.

Bei den Messungen von H₂O-Luft-Gemischen wurde die Abstufung der Drücke relativ fein gewählt, so dass Effekte wie *speed-dependence*, *Dicke-narrowing* und Fremdverbreiterung voneinander unterschieden werden können. Dabei wurde der für die Erdatmosphäre relevante Druckbereich bis 1000 mbar abgedeckt.

Für Messungen von H₂O-Luft-Gemischen bei hohen und niedrigen Temperaturen wurde ein Gesamtdruck von ca. 100 mbar gewählt, so dass die Absorptionslinien hinreichende Verbreiterung aufweisen und gleichzeitig als separiert betrachtet werden können. Als Temperaturbereich sollte der gesamte relevante Bereich der Atmosphäre abgedeckt werden.

Einen Überblick über die Messungen geben Tab. B.1 – B.4 des Anhangs.

Quelle, Strahlteiler, optisches Filter und Detektor. Als Quelle kamen der Global sowie die Wolframlampe in Betracht. Die Wolframlampe liefert oberhalb 2500 cm⁻¹ ein höheres SNR, jedoch unterhalb ca. 2200 cm⁻¹ im Vergleich zum Global zu wenig Intensität. Den Spektralbereich aufzuteilen und die jeweils bessere Quelle zu nutzen, hätte den experimentellen Aufwand in etwa verdoppelt.

⁷Ausnahme ist die niedrigste gemessene Säulendichte, die notwendig war, um auch die stärksten Linien nicht opak zu messen.

Tab. 4.6: Gewählte Auflösung (MOPD), Blendendurchmesser d und Phasenauflösung ($\text{MOPD}_{\text{Phase}}$) für gemessene Druckbereiche p .

p (mbar)	MOPD (cm)	d (mm)	$\text{MOPD}_{\text{Phase}}$ (cm)
< 100	250/180	1.0	0.9
100	120	1.0	0.9
≥ 300	90	1.3	0.9

Deshalb wurde der Globar als Quelle gewählt und der spektrale Bereich breitbandig gemessen. Die möglichen Strahlteilersubstrate KBr und CaF_2 liefern ein ähnliches SNR, wobei die Nutzung des CaF_2 -Strahlteilers eine spektral etwas geringere Variabilität der Intensität bedingte. Als optisches Filter wurde ein Tiefpassfilter mit Grenzwellenzahl 4000 cm^{-1} verwendet. Als Detektor wurde der interne photovoltaische InSb-Detektor verwendet und das Filter direkt vor dem Detektorfenster angebracht.

MOPD, Blende und Phasenauflösung. Die Breite von Absorptionslinien hängt von der Temperatur, der Probengaszusammensetzung und dem Druck ab. Die Auflösung und der Blendendurchmesser wurden so gewählt, dass die Linienbreite die Breite der ILS übertrifft. Die Doppler-Breite für Wasserlinien beträgt bei 200 K und 1850 cm^{-1} in etwa 0.0044 cm^{-1} . Die MOPD, bei der die FWHM der sinc-Funktion diesem Wert entspricht, ist ca. 140 cm. Als MOPD für Messungen, bei denen der Doppler-Effekt den dominierenden Verbreiterungsmechanismus darstellt, wurden 180 oder 250 cm gewählt. Nach Gl. 3.34 ergibt sich damit für die zu wählende Blende ein Durchmesser von 1 mm. Für fremdverbreitete Messungen wurde mit HITRAN12 die minimale FWHM der relevanten Wasserlinien für die Gesamtdrücke von 30 – 1000 mbar bestimmt und daraus – in gleicher Weise wie bei Doppler-Limitierung – die notwendige Auflösung und entsprechende Blende bestimmt. Niedrigaufgelöste Hintergrundspektren wurden mit einem MOPD von 9 cm aufgenommen.

Zur Phasenkorrektur des Spektrums ist es notwendig, einen gewissen Teil des Interferogramms doppelseitig aufzunehmen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Um die notwendige Phasenauflösung zu bestimmen, wurde ein Spektrum mit maximalem doppelseitigen Anteil aufgenommen. Die Phase zeigte keine spektralen Signaturen, für die eine größere Phasen-MOPD als 0.9 cm nötig wäre. Tabelle 4.6 gibt die gewählten MOPD und Blendendurchmesser sowie die Phasenauflösung für die gemessenen Gesamtdrücke an.

4.2.1 Aufbauten und Durchführung

Spezifikationen der verwendeten Geräte und Gase. Die Messung von Drücken in den Zellen erfolgte mit mks Baratron Kapazitätmanometer. Die Baratrons wurden mit mks PR4000B Auslesegeräten betrieben, deren Messwerte digital von einem Rechner erfasst wurden. Je nach Druckbereich und Messung wurden verschiedene Typen verwendet. Die Unsicherheit der Messwerte setzt sich zusammen aus der grundsätzlichen Unsicherheit der Messung, der Auflösung des Auslesegerätes, der Stabilität der Nullpunktseinstellung bei Temperaturschwankung sowie der Abweichung des Messwertes durch Temperaturänderung. Für die maximale Temperaturschwankung wurde $1 \text{ }^\circ\text{C}$ angenommen und sämtliche Beiträge für die jeweiligen Messwerte addiert. Die Gesamtunsicherheit der Baratrons liegt im Bereich von 0.06 bis 0.32 %. In Tab. A.1 sind die verwendeten Baratron Typen mit ihren kombinierten Genauigkeit angegeben. Die Messung von Drücken am Eingang von Turbomolekularpumpen erfolgte mit Pfeiffer PKR 251 Druckmessgeräten mit einem Messbereich von $5 \cdot 10^{-9}$ – 1000 mbar und einer Genauigkeit von 30 %.

Die Temperaturmessung der Zellen erfolgte mit PT100-Sensoren, wie in den Abschnitten 3.2.2 und 4.1 beschrieben. Die Sensoren wurden mit einem LakeShore 218E Temperatur-Auslesegerät betrieben und die Messwerte digital mit einem Rechner erfasst. Die kombinierte Messunsicherheit bei Raumtemperatur beträgt 0.2 K für die Kurzzelle und 0.1 K für die Whitezelle. Zur Temperierung der Zellen wurden Umwälzthermostate verwendet. Die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Thermostate sind in Tab. A.2 zusammengefasst.

Als Probengas wurde Leitungswasser verwendet, das vor der Nutzung gereinigt wurde. Dazu wurde das Wasserreservoir in flüssigen Stickstoff getaucht, um das Wasser zu frieren. Nachdem das Wasser vollständig gefroren war, wurde die Gasphase vorerst mit einer Drehschieberpumpe, dann mit einer Turbopumpe abgepumpt. Danach wurde das Wasser aufgetaut. Diese Prozedur wurde mehrfach (mindestens dreimal) wiederholt, um möglichst die gesamte Luft sowie im Wasser gelöste, nicht kondensierbare, Substanzen zu entfernen. Der gemessene Druck an der Turbopumpe war im letzten Reinigungszyklus unter $5.4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Wasserprobe wurde auf diese Weise regelmäßig, spätestens alle zwei Tage, gereinigt.

Für fremdverbreitete Messungen wurden H_2O -Luft-Gasmischungen hergestellt. Die Spezifikationen und relevante Verunreinigungen der synthetischen Luft sind in Tab. A.3 zusammengefasst. Die synthetische Luft wurde mit einem Air Liquide alphasgaz purifier H_2O -FREE weiter gereinigt. Dieser reduziert den Wassergehalt auf unter 20 ppb.

Reinwassermessungen in der Kurzzelle. Abbildung 4.5 zeigt den schematischen Aufbau zur Messung von Reinsubstanzspektren in der Kurzzelle. Die Kurzzelle befindet sich in der Probenkammer des Spektrometers, wobei zur Befüllung der Zelle keine Belüftung des Spektrometers notwendig ist. Probengas- und Temperiermittel werden durch Durchführungen in die Zelle bzw. durch ihren Mantel geleitet. Um das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche der Zelle zu vergrößern, wurde ein 35 l Ausgleichsgefäß, bestehend aus Edelstahl, an die Zelle angeschlossen. Als Wasserdampfquelle wurde gereinigtes Leitungswasser aus einem Duranglasbehälter verdampft. Die Druckmessung erfolgte durch mehrere mks Baratrons. Der gesamte Aufbau ist durch ein Pumpsystem, bestehend aus einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kondensationspumpe und wahlweise einer Drehschieberpumpe oder einer Turbomolekularpumpe evakuierbar.

Vor der Messung von Wasserspektren wurden Spektren mit evakuierter Zelle (Hintergrundspektren) mit niedriger Auflösung aufgenommen. Da in diesen Absorption durch Wasser im Interferometer sichtbar war, wurden einige Hintergrundspektren mit der gleichen Auflösung aufgenommen, die für die Wassermessungen gewählt wurde. Die in den Hintergrundspektren sichtbaren Wasserlinien waren Anlass für die Ausstattung des Spektrometers mit der Kühlfalle (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Vor dem Füllen der Zelle mit Wasserdampf wurde jeweils die Gasphase im Wasserreservoir abgepumpt. Aufgrund der wandhaftenden Natur des Wassermoleküls musste nach dem Einfüllen gewartet werden, bis sich Temperatur und Druck innerhalb der Zelle stabilisiert hatten. Um die Stabilität des Probengases sicherzustellen, wurden Messungen in gewissem zeitlichen Abstand gestartet und die Spektren auf Veränderungen der Absorption hin überprüft. Erst wenn keine Änderung der Säulendichte erkennbar war, wurde die Messung gestartet, wobei mehrere Messungen direkt hintereinander (Blöcke) durchgeführt wurden. Die Messung von Blöcken erlaubt es, in der späteren Auswertung Änderungen des Probengases festzustellen.

Fremdverbreitete Messungen in der Kurzzelle. Abbildung 4.6 zeigt den schematischen Aufbau zur Messung von H_2O -Luft-Gemischen in der Kurzzelle. Der Aufbau ist dem zur Messung von Reinwasserspektren ähnlich, jedoch besteht ein grundsätzlicher Unterschied in der Messmethode, da nicht mit geschlossener Zelle, sondern mit einem kontinuierlichen Probengasfluss gemessen wird.

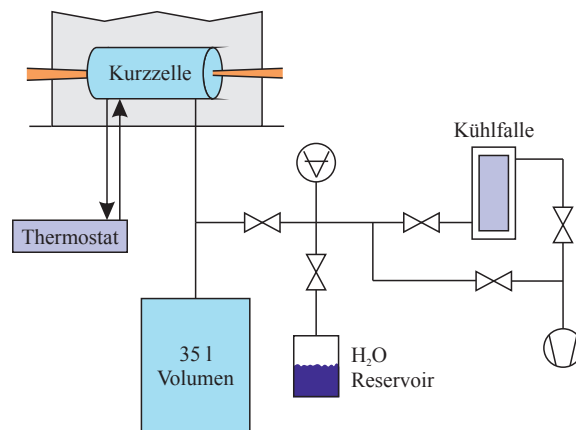


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Messung von Reinwasserspektren in der Kurzzelle. Die Zelle befindet sich in der Probenkammer des Spektrometers und wird mit einem Umwälzthermostaten temperiert. Direkt an die Zelle angeschlossen ist ein 35 l Edelstahltank, der das Oberflächen/Volumen-Verhältnis verkleinert. In einem Duranglas-Behälter befindet sich flüssiges Wasser, das zum Befüllen der Zelle verdampft wird. Die gesamte Apparatur ist evakuierbar.

Zusätzlich zum Wasserreservoir ist nun eine Zuleitung für synthetische Luft angeschlossen. Der 35 l Edelstahltopf wurde bei diesem Aufbau zur Herstellung und Aufbewahrung des H_2O -Luft-Gemischs verwendet. Die Zuleitung des Probengases in die Zelle erfolgt über ein *Mass Flow Controller* (MFC), das die eingestellte Flussrate regelt. Am Ausgang der Zelle befindet sich ein Regelventil, das den Druck in der Zelle konstant hält. Der Fluss des Probengases durch die Zelle wird durch eine Drehschieberpumpe hinter dem MFC angetrieben.

Zur Herstellung von H_2O -Luft-Gemischen wurde der Edelstahltopf mit der Turbopumpe auf einen Druck unter $5.4 \cdot 10^{-6}$ mbar gebracht. Danach wurde er mit Wasserdampf bis zum gewünschten Partialdruck gefüllt und schließlich mit synthetischer Luft bis zum gewünschten Gesamtdruck gefüllt. Um eine homogene Mischung zu erhalten, wurde daraufhin etwa eine Stunde gewartet. In dieser Zeit wurde die Zelle mit Wasserdampf bis zu einem Druck gefüllt, der dem H_2O -Partialdruck der anstehenden Messung entsprach. Diese Vorgehensweise minimiert die Zeit, die zur Stabilisierung des Wassergehalts in der Zelle während des Probengasflusses notwendig ist, und wird als Vorkonditionierung bezeichnet. Nach der Vorkonditionierung wurde der Probengasfluss gestartet. Die Flussrate wurde für ca. 30 min bei 100 sccm gehalten, und dann zur Messung auf einen Wert reduziert, der einer mittleren Verweildauer von 2 oder 3 min (für 1000 mbar-Messungen) innerhalb des Zellenvolumens entsprach. Die Verweildauer wurde aufgrund der Erfahrungen von vorherigen Messungen im Fluss gewählt [91]. Nach der spektroskopischen Überprüfung der Stabilität des Wassergehaltes in der Zelle wurde die Messung gestartet, wobei auch hier mehrere Blöcke aufgenommen wurden.

Reinwassermessungen in der Whitezelle. Der Aufbau für Messungen von reinem Wasserdampf in der Multireflexionszelle ist in Abb. 4.7 dargestellt. Die Whitezelle ist direkt an die Probenkammer des Spektrometers angebracht.

Die Reinwassermessungen in der Whitezelle sollten – im Gegensatz zu denen in der Kurzzelle – mit stetigem Probengasfluss aufgenommen werden. Über ein Regelventil (A in Abb. 4.7) wurde das Wasserreservoir angeschlossen. Die Regelung des Ventils erfolgt über die Zellendruckmessung mit einem Baratron. Die Flussrate wurde mit einem einstellbaren Ventil (B in Abb. 4.7) geregelt, das vor den Messungen kalibriert wurde. Dazu wurde Stickstoff über ein MFC durch die Zelle geströmt

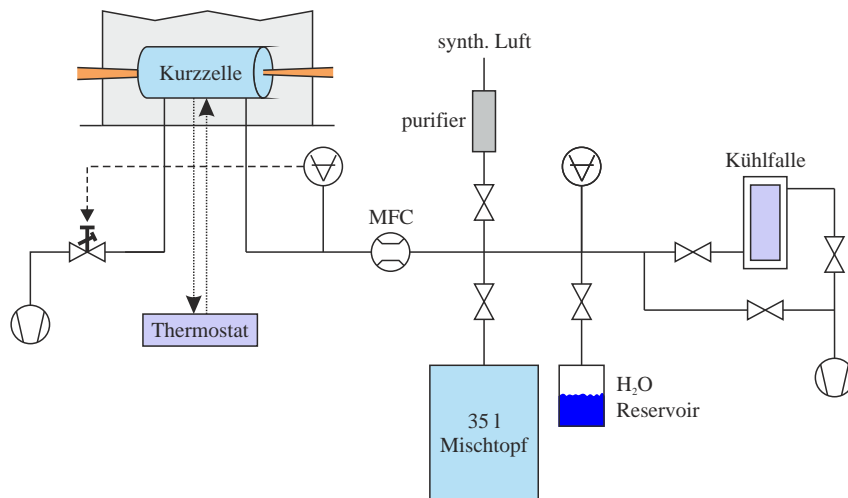


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von fremdverbreiterten Wasserspektren in der Kurzzelle. Diese befindet sich in der Probenkammer des Spektrometers und wird mit einem Umwälzthermostaten temperiert. Die Messung erfolgt in kontinuierlichem Probenfluss, wobei der Druck durch ein Regelventil am Eingang der Zelle geregelt wird und die Flussrate durch ein MFC am Zellausgang. Die Druckmessung erfolgt mit Baratrons. Die Herstellung des Gasgemisches erfolgt in einem 35 l Edelstahltopf. Die gesamte Apparatur ist evakuierbar.

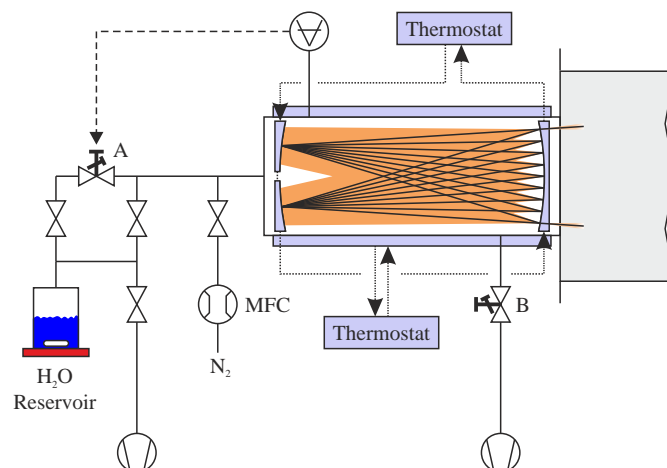


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von Reinwasserspektren in der Whitezelle. Die Zelle ist direkt mit der Probenkammer des Spektrometers verbunden und wird mit zwei Umwälzthermostaten temperiert. Die Messung erfolgt in kontinuierlichem Gasfluss, wobei stetig Wasser aus einem Edelstahlreservoir verdampft wird. Das Wasserreservoir befindet sich auf einer Heizplatte mit integriertem Rührwerk. Der Druck in der Zelle wird über ein Baratron mit einem Regelventil konstant gehalten. Der Fluss wird durch ein kalibriertes Ventil am Zellausgang eingestellt. Die Kalibrierung erfolgte über einen bekannten Fluss N₂. Der gesamte Aufbau ist evakuierbar (Kühlfallen sind hier nicht dargestellt).

und die Abhängigkeit des Zellendrucks von der Ventilstellung bestimmt. Mit dem auf diese Weise kalibrierten Ventil konnte nun die Flussrate für einen gegebenen Zellendruck eingestellt werden. Da bei den Messungen kontinuierlich Wasser aus der Flüssigphase verdunstet wird, nimmt die Temperatur im Reservoir ab. Da dadurch der Dampfdruck sinkt, ist es notwendig, dem Wasser mit einer Heizplatte mit Magnetrührwerk Wärme zuzuführen, um den Gasfluss aufrecht erhalten zu können.

Vor den jeweiligen Messungen wurde die Zelle mit der Turbopumpe auf unter $5.4 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Die Temperatur der Zelle wurde eingestellt und die Absorptionsstrecke justiert, sobald die Temperatur konstant war. Nach der Absorptionsstreckenjustage erfolgte die Hintergrundmessung, bevor der Gasfluss gestartet wurde. Bei aktivem Fluss wurde ca. 30 min gewartet, bevor spektroskopisch die Konstanz der Wassermenge in der Zelle überprüft wurde. Nachdem keine Veränderungen des Spektrums mehr erkennbar waren, wurde die Messung gestartet.

Fremdverbreiterte Messungen in der Whitezelle. Der Aufbau zur Messung von fremdverbreiterten Wasserdampfspektren in der Whitezelle entspricht dem der Reinwassermessungen, wobei zusätzlich ein 800 l Edelstahl-Topf zur Herstellung der H_2O -Luft-Gasgemische angeschlossen ist, wie in Abb. 4.8 dargestellt. Um eine gute Durchmischung des Probengases zu ermöglichen, ist der Mischtopf mit einem Magnetrührwerk ausgestattet. Der Topf wurde an die Pumpleitung angeschlossen und konnte mit der Kühlfalle und einer Drehschieberpumpe oder Turbopumpe evakuiert werden.

Vor der Herstellung von Gasgemischen wurde das Wasser wie in vorangegangenen Abschnitten beschrieben gereinigt und der Topf auf einen Druck unter 10^{-5} mbar evakuiert. Anschließend wurde der Topf mit Wasserdampf bis zum gewünschten Partialdruck gefüllt. Nachdem der Druck sich stabilisiert hatte, was eine Wartezeit von ca. 10 min beanspruchte, wurde der Topf bis zum gewünschten Gesamtdruck mit synthetischer Luft gefüllt. Die Gasmischung wurde für mindestens eine Stunde gerührt.

Vor den Messungen des Gasgemisches wurde die Whitezelle evakuiert und ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Im Anschluss wurde die Zelle vorkonditioniert. Danach wurde der Fluss mit erhöhter Flussrate gestartet, um den überschüssigen Wasserdampf aus der Zelle zu entfernen. Die erhöhte Flussrate entsprach einer durchschnittlichen Verweildauer in der Zelle von 1 min. Nach 10–15 min wurde der Fluss reduziert und eine Verweildauer von 2 min eingestellt. Bei Niedrig- und Hochtemperaturmessungen wurde gewartet, bis die Temperaturmesswerte sich nicht mehr änderten. In manchen Fällen war es notwendig, die Zellenjustage anzupassen. Dies war vor allem bei hohem Druck und niedriger bzw. hoher Temperatur notwendig.

4.2.2 Überblick über durchgeführte Messungen

Tabelle 4.7 gibt einen Überblick über die gemessenen Reinwasser-, fremdverbreiterten und Hoch-/Tiefstemperaturspektren. Die Messungen sind einzeln mit ihren Parametern in Anhang B aufgeführt.

Für Reinwassermessungen wurden als Absorptionsstrecken 0.249, 14.4, 72 und 174.6 m und Wasserdrücke von 0.1 bis 20 mbar gewählt, um Selbstverbreiterungsparameter bestimmen zu können. In den Whitezellenmessungen wurden Druckstufen von 0.2, 1, 5 und 20 mbar gemessen, in der Kurzzelle 0.1, 0.6, 3, 9 und 18 mbar. Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft gemessene Transmissionen einer Linie hoher Intensität ($2.4 \cdot 10^{-19}$ cm molecule⁻¹) und einer Linie mittlerer Intensität ($7.8 \cdot 10^{-23}$ cm molecule⁻¹), gemessen in der Kurzzelle bzw. der Whitezelle bei 14.4 und 72 m.

Die Messungen von Gemischen mit Luft bei Raumtemperatur wurden mit Partialdrücken bis maximal 7.5 mbar und Druckstufen von 30, 100, 300 und 1000 mbar durchgeführt. Hier waren die gewählten Absorptionsstrecken 0.249, 72 und 168 m. Messungen bei hoher und niedriger Temperatur wurden mit einem Gesamtdruck von 100 mbar und Wasser-Partialdrücken von 0.01 bis 9 mbar

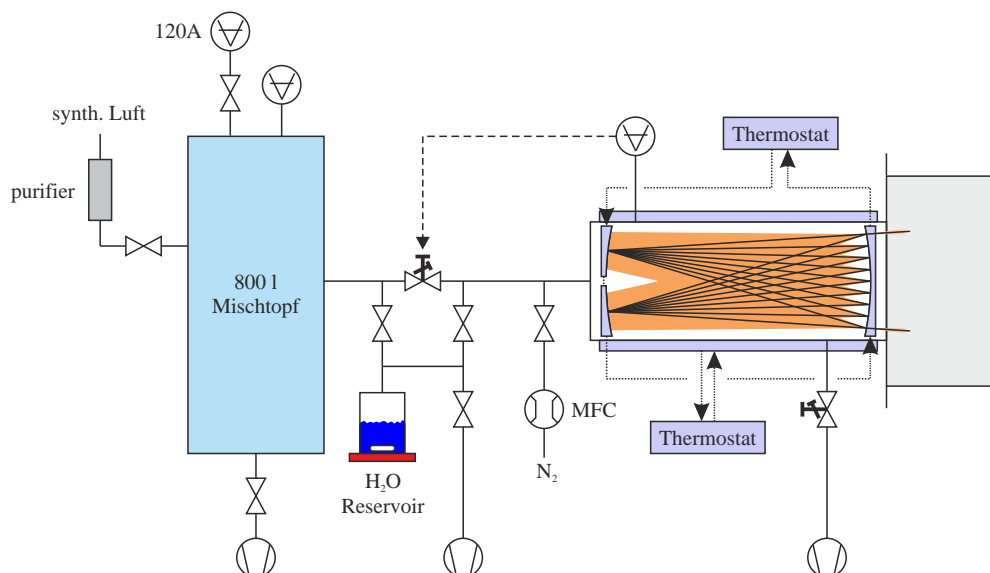


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von fremdverbreiterten Wasserspektren in der Whitezelle. Der Aufbau entspricht Abb. 4.7, wobei ein 800 l Edelstahl-Mischtopf mit magnetischem Rührwerk angeschlossen wurde, in dem das Gasgemisch hergestellt wurde.

Tab. 4.7: Überblick über die durchgeführten Messungen. Die Gesamtdrücke p_{tot} , Wasserdampf-Partialdrücke p_{H_2O} , Absorptionsstrecken l und Temperaturen T wurden so gewählt, dass zum einen atmosphärische Bedingungen möglichst gut abgebildet wurden. Zum anderen sollten auch die stärksten Linien für eine Auswertung zugänglich sein und Effekte wie *speed-dependence*, *Dicke-narrowing* und Fremdverbreiterung unterschieden werden können. Mit RT bzw. HT/LT sind Messungen bei 296 K bzw. bei hoher und tiefer Temperatur bezeichnet.

	H_2O , RT	H_2O -Luft, RT	H_2O -Luft, HT/LT
p_{H_2O} (mbar)	0.1 – 20	0.2 – 7.5	0.01 – 9.0
p_{tot} (mbar)		30 – 1000	100
l (m)	0.249 – 174.61	0.249 – 168.21	0.249 – 168.21
Säulendichte (m^{-2})	$6.3 \cdot 10^{20}$ – $8.5 \cdot 10^{25}$	$2.2 \cdot 10^{21}$ – $2.5 \cdot 10^{25}$	$1.4 \cdot 10^{21}$ – $2.6 \cdot 10^{25}$
T (K)	296	296	213 – 350
Anzahl	16	32	15

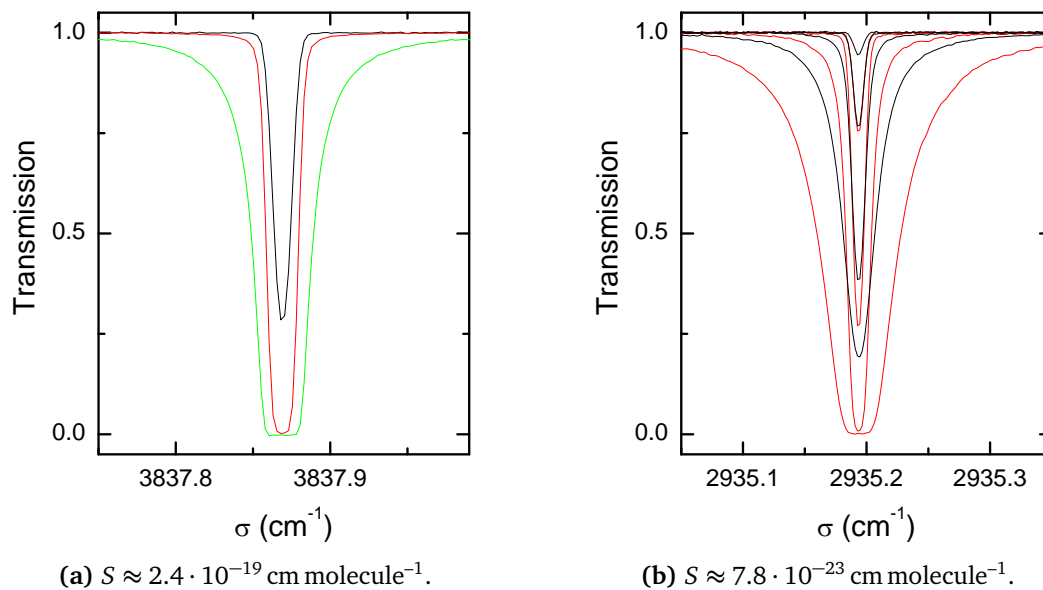


Abb. 4.9: (a) Gemessene Transmission in der Kurzzelle für eine Absorptionslinie hoher Intensität bei ca. 0.1 (schwarz), 0.6 (rot) und 3 mbar (grün). Für alle Linien existiert mindestens eine Messung, in der sie nicht opak sind. (b) Transmission einer Linie mittlerer Intensität in der Whitezelle bei Absorptionsstrecken von ca. 14.4 (schwarz) und 72 m (rot) und Drücken von ca. 0.2, 1, 5 und 20 mbar. Durch die Wahl verschiedener Absorptionsstrecken und Drücken sollte ein hoher Grad an Redundanz erreicht werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Messungen mit höherer Absorptionsstrecke nicht mit abgebildet.

durchgeführt. Es wurden Temperaturstufen um 213, 250 bzw. 260 und 350 K gewählt. Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes von Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen konnten Messungen, die Selbstverbreiterungsinformation enthalten, nur bei hoher Temperatur durchgeführt werden.

4.2.3 Charakterisierungsmessungen

Neben der Messung von Transmissionsspektren von Wasserdampf wurden mehrere Messungen zur Instrumentencharakterisierung durchgeführt. Dazu gehören Messungen zur Charakterisierung der Form der ILS, zur Bestimmung der Kalibrierung der Wellenzahlachse (vgl. Abschnitt 3.1.3) sowie zur Bestimmung von nicht zu vernachlässigender Absorption durch Wasserdampf im Interferometer.

Aufgrund der endlichen Größe der Eintrittsblende eines Fourier-Transform-Spektrometers und der evtl. nicht ausreichend genau bekannten Wellenlänge des Lasers, der für die Positionsbestimmung des beweglichen Spiegels genutzt wird, ist es notwendig, die Wellenzahlachse zu kalibrieren. Beide Effekte führen zu einer Skalierung der Achse. Um den notwendigen Skalierungsfaktor zu bestimmen, wird üblicherweise ein Spektrum eines Moleküls aufgenommen, dessen Linienpositionen genau bekannt sind, und dessen Linienintensitäten groß genug sind, dass bei Messungen im Doppler-Regime eine ausreichende Absorption vorhanden ist. Die Messung bei niedrigem Druck ist notwendig, damit die Druckverbreiterung vernachlässigt werden kann und die Ungenauigkeit der Linienformparameter keine Rolle spielt. Aus solchen Spektren werden effektive Linienpositionen bestimmt, und aus dem Vergleich mit Referenzpositionen der Skalierungsfaktor ermittelt. Zur Charakterisierung der ILS sind ebenso Messungen von Absorptionslinien bei niedrigen Drücken notwendig. Da hier die Form der ILS charakterisiert werden soll, ist es vorteilhaft, mehrere Linien verschiedener

maximaler optischer Tiefe aufzunehmen, um Information über die gesamte Breite der ILS zu erhalten. Linien großer maximaler optischer Tiefe liefern Information über die Abweichung ihrer Form in den Linienflanken, die der Abweichung der ILS von ihrer theoretisch idealen Form zuzuschreiben sind. In dieser Arbeit wurde als Referenzmolekül N_2O gewählt. In der Literatur finden sich Linienpositionen im Bereich 2400 bis 2610 cm^{-1} , die mit einem Heterodynspektrometer ermittelt wurden [172] und als Referenz genutzt werden können. Die Ungenauigkeit der angegebenen Linienpositionen ist mit einem Fehler von $0.9 - 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ spezifiziert. Des Weiteren besitzt N_2O eine starke Absorptionsbande (ν_3) im Bereich 2180 bis 2260 cm^{-1} , die zur ILS-Charakterisierung genutzt werden kann. In der Kurzzelle wurden Charakterisierungsmessungen mit einem Druck von 0.1 mbar und einem Blendendurchmesser von 1 mm durchgeführt, in der Whitezelle bei den Absorptionsstrecken 14.4 , 72.0 und 168 m mit den Blendendurchmessern 1.0 und 1.3 mm . Die Drücke in der Whitezelle lagen im Bereich einiger μbar . Die Parameter und Messbedingungen der N_2O -Messungen sind in Tab. B.1 zusammengefasst.

5 Software

Die Auswertung der Messungen im Hinblick auf Linienparameter erfolgte mit einer Software, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und im folgenden Kapitel im Detail beschrieben wird. Im Anschluss daran wird auf weitere eingesetzte oder entwickelte Software, beispielsweise zum Fit von Teilchenzahldichten und Temperaturen, eingegangen. Dieses Kapitel beschreibt ausschließlich die Funktionsweise bzw. die Funktionalitäten der entwickelten Software. Die Vorgehensweise zur Auswertung der gemessenen Spektren folgt in Kapitel 6.

5.1 Entwicklung einer Software zum gleichzeitigen Fit mehrerer Transmissionsspektren

Bei der Auswertung von Transmissionsspektren muss die verwendete Software oft spezifisch an das absorbierende Molekül und die Messbedingungen der Spektren angepasst werden. Beispielsweise wird meist ein anderer Algorithmus zur Auswahl der Fitparameter für Spektren hoher und niedriger Liniendichte benötigt. Des Weiteren sollte es möglich sein, in der Auswertung bestimmte Besonderheiten der Messungen zu berücksichtigen, wie z. B. Absorption durch Moleküle im Interferometeraum. Aus diesem Grund wurde, ausgehend vom bereits genannten IDL-Auswerteprogramm (Abschnitt 3.3), eine Software zum *microwindow*-basierten Multispektrenfit entwickelt. Diese führt in kleinen spektralen Abschnitten, den sog. *microwindows*, einen simultanen Fit mehrerer Spektren durch. Die Software erlaubt einen intuitiven interaktiven sowie einen automatisierten Modus, wobei verschiedene Linienmodelle angewendet werden können und Einflüsse wie die ILS oder *channelling* berücksichtigt werden. Die Software wurde 2014 auf der HITRAN-Konferenz vorgestellt [173]. Im Folgenden werden die Grundlagen sowie die Funktionalitäten im Detail dargestellt.

5.1.1 Funktionsweise

Die Parameter zur Steuerung des Programms werden in einer Konfigurationsdatei übergeben. Diese beinhaltet sämtliche für den Fit benötigte Informationen. Nach dem Start des Programms werden zunächst die zu fittenden Spektren zusammen mit den Messbedingungen und den Parametern des Probengaszustands eingelesen. Zusätzlich wird jedem spektralen Punkt jedes Spektrums ein Gewicht zugeordnet. Dieses Gewicht entspricht dem Quadrat des reziproken Rauschniveaus an der entsprechenden Stützstelle.

Berechnung von Absorptionskoeffizienten. Im Anschluss werden Absorptionskoeffizienten für jedes zu fittende Spektrum im gewünschten Spektralbereich berechnet. Dazu werden die anfänglichen Linienparameter genutzt, die im HITRAN-Format und/oder im *Output*-Format des Multispektrenfits übergeben werden können. Die Temperaturkonversion von Linienintensitäten erfolgt über

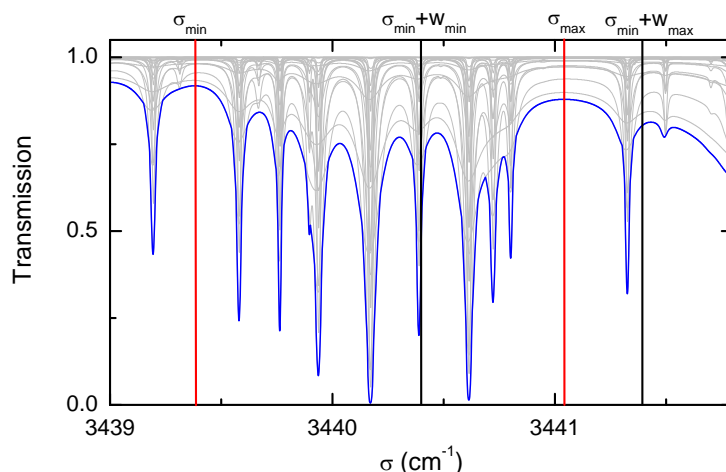


Abb. 5.1: Beispielhafte Darstellung der automatischen Auswahl der *microwindow*-Grenzen. Ausgehend von der unteren Grenze σ_{\min} wird im Bereich $[\sigma_{\min} + w_{\min}, \sigma_{\min} + w_{\max}]$ das Maximum der Einhüllenden $E(\sigma)$ gesucht. $w_{\min/\max}$ bezeichnet die minimale und maximale Breite der *microwindows*. In grau sind die einzelnen Transmissionsspektren dargestellt und in blau die Einhüllende. Der Bereich, in dem nach der oberen Grenze des *microwindows* gesucht wird, ist schwarz eingegrenzt, das resultierende *microwindow* in rot.

Gl. 2.33 unter Verwendung der Zustandssumme nach Fischer *et al.* [174], die Teil der HITRAN-Datenbank ist. Der Abstand vom Linienzentrum, bis zu dem die Absorption einer Linie gerechnet wird, kann vorher festgelegt werden und beträgt üblicherweise 25cm^{-1} . Bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten werden nur Linien berücksichtigt, deren maximale Absorption in mindestens einem Spektrum über einer gewissen Grenze liegt, die in Einheiten des *Root Mean Square* (RMS)-Rauschens spezifiziert wird. Es besteht die Möglichkeit, Absorptionskoeffizienten, die bereits berechnet wurden (z. B. in einem vorherigen Durchlauf), direkt einzulesen. Diese Absorptionskoeffizienten bilden die Grundlage der automatischen Wahl der *microwindows* sowie der Modellierung des Hintergrundes bei der Berechnung der Modellfunktion.

Wahl der *microwindows*. Nach der Berechnung der Absorptionskoeffizienten werden für den zu fittenden Spektralbereich die Grenzen der *microwindows* gewählt. Dies läuft automatisch, wenn die Grenzen nicht manuell gesetzt wurden oder aus einem vorherigen Durchlauf übernommen werden. In der Konfigurationsdatei wird die minimale und die maximale Breite $w_{\min/\max}$ von *microwindows* festgelegt. Die Grenzen der *microwindows* werden sukzessive, ausgehend von niedrigen zu hohen Wellenzahlen, gewählt. Die niederenergetische Grenze σ_{\min} des ersten *microwindows* ist durch die Wahl der unteren Grenze des zu fittenden Spektralbereichs festgelegt. Ausgehend hiervon sucht das Programm nach der nächsten Grenze. Dazu wird zunächst die Einhüllende $E(\sigma)$ aller Transmissionsspektren $T_s(\sigma)$ gebildet.

$$E(\sigma) = \min_s T_s(\sigma) \quad (5.1)$$

Im Anschluss wird im Bereich $[\sigma_{\min} + w_{\min}, \sigma_{\min} + w_{\max}]$ der Spektralpunkt als obere Grenze gewählt, bei dem $E(\sigma)$ maximal ist. Die Auswahl der *microwindow*-Grenzen ist beispielhaft in Abb. 5.1 dargestellt. Befindet sich in dem so gewählten *microwindow* keine Linie, die in mindestens einem Spektrum eine Absorption über einer vorher festgelegten Grenze zeigt, wird das *microwindow* verworfen. Die Mindestabsorption wird – ebenso wie die Grenze der zu berücksichtigenden Linien – in

Einheiten des RMS-Rauschens spezifiziert. Die ermittelte obere Grenze des *microwindows* wird nun als untere Grenze des nächsten *microwindows* gesetzt. Diese Vorgehensweise stellt sicher, dass sich die *microwindow*-Grenzen nicht an oder nahe der Position von Absorptionslinien befinden. Vielmehr wird der Abstand der Grenzen von Absorptionslinien unter Berücksichtigung der Intensitäten und Breiten möglichst groß gewählt.

Berechnung der Modellfunktion und Anpassung der Fitparameter. Ist das *microwindow* gewählt und die zu fittenden Linienparameter gesetzt, werden diese in einem gewichteten *least squares fit* angepasst. Dazu wurde sowohl das Gauß-Newton-Verfahren als auch die Erweiterung nach Levenberg und Marquardt implementiert, wobei der in IDL mitgelieferte Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet wurde. Dieser Algorithmus invertiert $\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A}$, um Gl. 3.45 zu lösen. Zusätzlich wurde für einen Fit über die QR-Zerlegung das Paket *mpcurvefit* von Markwarth [175] verwendet, das auf den MINPACK-1 [176, 177] Routinen beruht und im Vergleich zu den anderen Algorithmen einen deutlichen Geschwindigkeitsvorteil zeigte. Aufgrund dieses Vorteils wurde in der Auswertung der Fit über die QR-Zerlegung genutzt. Die Bestimmung der Jacobimatrix erfolgt über numerische Berechnung der benötigten Ableitungen.

Die Modellfunktion setzt sich zusammen aus einem (nicht angepassten) Hintergrund, der die Absorption von nicht gefitteten Linien sowie Linien, deren Linienzentrum sich außerhalb des *microwindows* befinden, beinhaltet, und dem gefitteten Anteil zusammen. Zur Bestimmung des Hintergrunds wird aus den berechneten Absorptionskoeffizienten die Absorption der zu fittenden Linien herausgerechnet. Das Hintergrundspektrum, dessen Verlauf im *microwindow* üblicherweise keine große Struktur aufweist, sondern eher glatt verläuft, wird interpoliert, wobei der Interpolationsgrad vorher gewählt wurde. Die folgende Berechnung der Modellfunktion erfolgt somit auf einem feineren Wellenzahlraster als die Messung. Dies ist notwendig, um bei der Faltung mit der ILS keine systematischen Fehler einzuführen. Daraufhin wird die Transmission der zu fittenden Linien berechnet und mit dem Hintergrundspektrum multipliziert.

Es wurde die Möglichkeit realisiert, neben dem Hauptabsorber weitere Molekülspezies, die sich im Probengas befinden, zu berücksichtigen. Dies ist entweder über Linienparameter im HITRAN-Format oder über die Einbindung von Absorptionsquerschnitten möglich.

Neben der Berücksichtigung von Verunreinigungen im Probengas ist die Möglichkeit implementiert, Absorption im Spektrometerraum, verursacht beispielsweise durch residuellen Wasserdampf, in die Berechnung der Modellfunktion einzubeziehen. Dazu wird ein effektiver Druck, eine gesonderte Temperatur sowie eine effektive Absorptionsstrecke angegeben. Zu beachten ist hierbei, dass solche Absorptionslinien aufgrund der variablen Absorptionsstrecke durch die Bewegung des *scanners* streng genommen mit einer anderen ILS behandelt werden müssten. Des Weiteren ist es nur zulässig, die Absorption durch eine effektive Absorptionsstrecke zu beschreiben, wenn die maximale Absorption hinreichend gering ist und damit das Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 2.1) linear genähert werden kann.

Eventuell vorhandenes *channelling* kann durch eine sinus-Funktion berücksichtigt und/oder gefittet werden. Die modellierte Transmission wird mit der ILS gefaltet. Dazu wird vom Faltungstheorem Gebrauch gemacht, wobei die Anzahl der Datenpunkte durch *zero filling* auf die nächste Zweierpotenz gebracht wird, um die Geschwindigkeit der Fourier-Transformation zu erhöhen. Da bei experimentellen Spektren die 100 %-Linie (*baseline*) im Allgemeinen nicht bei 1 liegt, wird sie durch ein Polynom ausgedrückt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die 0 %-Linie durch einen konstanten *offset* zu fitten. Die erhaltene Modellfunktion wird abschließend auf das spektrale Raster der Messung gebracht.

Modellierung der ILS. Bei der Berechnung der ILS wird der Einfluss der endlichen Größe der Blende und der endlichen Länge des Interferogramms berücksichtigt. Der Anteil der ILS, der durch die endliche Länge des Interferogramms bedingt ist, wird im Spektralraum berechnet (L^S), der Blendenanteil wird im Interferogrammraum berechnet (B^I). Zusätzlich ist es möglich, Abweichungen von der idealen sincbox durch eine OPD-abhängige Modulationseffizienz $m(x)$ und Phase $\phi(x)$, wie sie mit der Software LINEFIT (siehe Abschnitt 3.1.3) ermittelt werden kann, zu modellieren. Die Faltung der Anteile erfolgt unter Ausnutzung des Faltungstheorems.

$$L^S(\sigma) = \text{sinc}[2\sigma \text{ MOPD}] \quad L^S(0) = 1 \quad (5.2)$$

$$B^I(x) = \text{sinc}\left[\frac{\langle\sigma\rangle x d^2}{8F^2}\right] \quad B^I(0) = 1 \quad (5.3)$$

$$M^I(x) = m(x) e^{i\phi(x)} \quad M^I(-x) = M^I(x)^* \quad (5.4)$$

$$\text{ILS}^S = \mathcal{F}[B^I \cdot \mathcal{F}^{-1}(L^S) \cdot M^I] \quad (5.5)$$

Die ILS wird bis zu einem gewissen Abstand, σ_{\max} , von ihrer Mitte berechnet, wobei dieser Abstand durch eine vorgegebene Anzahl an *wiggles* im Spektralraum spezifiziert wird. Um scharfe Kanten an den Enden der ILS zu vermeiden, werden die Ausläufer der berechneten ILS langsam auf 0 gebracht, indem jeweils die letzten 20 % mit einer Kosinusglocke multipliziert werden. Zuletzt wird die Fläche der ILS normiert (N).

$$\text{ILS}_{\text{apod}}^S(\sigma) = N \cdot \text{ILS}^S(\sigma) \cdot \begin{cases} 1 & |\sigma| \leq 0.8 \sigma_{\max} \\ 0.5 \left(1 + \cos\left[\pi \left(\frac{5|\sigma|}{\sigma_{\max}} - 4\right)\right]\right) & |\sigma| > 0.8 \sigma_{\max} \end{cases} \quad (5.6)$$

Fitqualität, Parameterkorrelation, Informationsbeiträge und Redundanz. Von der Software wird zur Beurteilung der Fitqualität das reduzierte χ_{red}^2 (Gl. 3.48) ausgegeben. Da dieses einer gewissen Streuung unterliegt, wird zusätzlich auch der 3σ -Wert der χ^2 -Verteilung für die entsprechende Zahl der Freiheitsgrade bestimmt. Des Weiteren ist die vollständige Korrelationsmatrix nach Gl. 3.50 Teil der Ausgabe des Fits.

Aus der Kovarianzmatrix \mathbf{C} (Gl. 3.49) können Informationen darüber abgeleitet werden, aus welchen Spektren die Information für die gefitteten Parameter stammt. Nach Abschluss des Fits ist die vorgeschlagene Parameteränderung eines fiktiven weiteren Iterationsschrittes gegeben durch

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{C} \mathbf{A}^T \mathbf{W} \Delta \mathbf{y} \quad (5.7)$$

$\mathbf{C} \mathbf{A}^T \mathbf{W}$ ist eine $P \times N$ -Matrix, wobei P die Anzahl der gefitteten Parameter und N die Anzahl der Messwerte, verteilt über mehrere Spektren, bezeichnen. Der Informationsbeitrag eines Spektrums s zum Parameter p ist nun gegeben durch folgende Gleichung [178], wobei die Summation über alle gemessenen Datenpunkte n bzw. die Datenpunkte n_s des Spektrums s erfolgt.

$$I_{sp} = \frac{\sum_{n_s} \left| (\mathbf{C} \mathbf{A}^T \mathbf{W})_{p, n_s} \right|}{\sum_{n=1}^N \left| (\mathbf{C} \mathbf{A}^T \mathbf{W})_{p, n} \right|} \quad (5.8)$$

Die Redundanz R_p eines Fitparameters p ist ein Maß für die Anzahl statistisch unabhängiger virtueller Messungen mit gleichem Informationsgehalt, die zur Bestimmung des Parameters beigetragen

haben. Sie ist definiert in Gl. 5.9. Die Redundanz liegt zwischen 1 und der Anzahl der gefitteten Spektren. Ist z. B. eine Linie nur in einem der gefitteten Spektren sichtbar, liegt die Redundanz der Linienparameter bei 1. Trägt jedes Spektrum in gleicher Weise zu einem gefitteten Parameter bei, ist die Redundanz gleich der Anzahl der Spektren.

$$R_p = \frac{\sum_s I_{sp}}{\max_s I_{sp}} \quad (5.9)$$

Protokollierung und Output. Während des gesamten Programmablaufs wird jeder Fit mit allen gefitteten und nicht gefitteten Parameterwerten, Korrelationskoeffizienten, χ^2_{red} -Werten und Informationsbeiträgen in einer separaten Datei protokolliert. Wird das Programm beendet, werden die Fitparameter zusammen mit den statistischen Fehlern, Korrelationskoeffizienten, Informationsbeiträgen und Redundanzen gespeichert. Ebenso werden die gefitteten Bereiche des Spektrums sowie die angepasste Modellfunktion ausgegeben.

5.1.2 Funktionalitäten

Linienprofile. Zur Berechnung der Form von Absorptionslinien wurde eine Reihe von Linienprofilen implementiert. Für eine genaue Beschreibung der Profile siehe Abschnitt 2.1.2.

- *Voigt.* Die Routine aus dem Vorgängerprogramm wurde in den Multispektrenfit übernommen.
- *Galatry.* Die Implementierung eines Galatry-Profiles folgt der Implementierung in der Software FitMAS von Schreier [161].
- *Speed-dependent Galatry.* Die Routine von Hase *et al.* aus der Software PROFFWD [70] wurde für den Multispektrenfit übersetzt und implementiert. Mit dieser Routine ist es möglich, die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckverbreiterung sowie Dicke-narrowing im *soft collision model* zu berechnen. Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckverschiebung wird nicht unterstützt. Die Implementierung beruht auf der Arbeit von Ciuryło *et al.* [53]. Rosenkranz *line mixing* kann zusätzlich modelliert werden. Werden entsprechende Parameter auf Null gesetzt, reduziert sich das Profil auf ein SDV, ein reines Galatry-Profil oder ein Voigt-Profil, jeweils mit der Option auf *line mixing*.
- *Speed-dependent Voigt.* Zur Berechnung eines SDV-Profiles wurde zusätzlich die von Boone *et al.* [179] erarbeitete analytische Routine implementiert.
- *HTP.* Das Hartmann-Tran-Profil, das alle in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Mechanismen, die die Linienform beeinflussen, abdeckt, wurde erweitert, so dass *line mixing* in der Rosenkranz-Näherung berücksichtigt werden kann. Zusätzlich wurde die Möglichkeit realisiert, *line mixing* störungstheoretisch in zweiter Ordnung nach Smith [180] zu behandeln.

Die Berechnung der Profilparameter aus den Linienparametern bei gegebenem Druck und Temperatur erfolgt nach Gln. 2.60-2.63 und 2.72. Der Multispektrenfit bietet die Möglichkeit, das zu verwendende Linienprofil für jede Absorptionslinie individuell zu wählen.

Automatische Parameterauswahl. Für die Parameter σ , S , $\gamma_{0,a}$, $\gamma_{2,a}$, $\delta_{0,a}$, $\gamma_{0,s}$, $\gamma_{2,s}$ und $\delta_{0,s}$ wurde eine Routine entwickelt, die automatisch darüber entscheidet, ob der jeweilige Parameter gefittet wird. Dazu wird der Linie, deren Parameterauswahl getroffen werden soll, für jedes Spektrum in verschiedenen Kategorien ein Attribut zugeordnet.

Die Kategorien und Attribute sind:

- *Sichtbarkeit.* Beträgt der maximale Unterschied in der Transmission mit und ohne Berücksichtigung der Linie mehr als eine zuvor festgelegte Grenze x , so wird die Linie als „sichtbar“ eingestuft. Beträgt der Unterschied mehr als das dreifache der Grenze, ist die Linie „deutlich sichtbar“, und wenn der Unterschied die Grenze um mehr als das zwanzigfache übersteigt, wird sie als „dominant“ bezeichnet. Die Grenze wird dabei in Einheiten des SNR-Rauschens spezifiziert.

$$\frac{|T_{\text{BG}}(\sigma_0) - T(\sigma_0)|}{N_{\text{RMS}}} \begin{cases} \leq x, & \text{nicht sichtbar} \\ > x, & \text{sichtbar} \\ > 5x, & \text{deutlich sichtbar} \\ > 20x, & \text{dominant} \end{cases} \quad (5.10)$$

- *Reinsubstanz- oder Mischspektrum.* Ist der Gesamtdruck in einem Spektrum maximal 10 % größer als der Substanz-Partialdruck, wird der Linie für solche Spektren das Attribut „Reinsubstanz“ zugeordnet, ansonsten ist die Bezeichnung „Mischspektrum“.
- *Referenztemperatur.* Beträgt der Unterschied der Temperatur von der Referenztemperatur weniger als 4 K wird das Spektrum als Referenztemperaturspektrum bezeichnet.
- *Doppler-verbreitert.* Ausgehend von den Startparametern wird eine effektive Voigt-Breite der Linie für jedes Spektrum bestimmt. Liegt diese Breite maximal 5 % über der Doppler-Breite, wird die Linie als Doppler-verbreitert bezeichnet.
- *Optische Tiefe.* Beträgt die maximale Absorption der Linie mehr als 98 %, wird die Linie als opak bezeichnet.

Die Entscheidung, ob Parameter gefittet werden, erfolgt nun folgendermaßen:

- σ, S : Ist die Linie in mindestens einem Spektrum sichtbar, werden Position und Linienintensität gefittet.
- $\gamma_{0,a}$: Ist die Linie in mindestens einem Spektrum, das als Mischspektrum bei Referenztemperatur eingestuft wurde, deutlich sichtbar, so wird der Fremdverbreiterungsparameter gefittet. Sollte die Linienintensität gefittet werden, wird zusätzlich gefordert, dass die Linie in mindestens einem Spektrum nicht opak ist.
- $\gamma_{2,a}$: Wenn $\gamma_{0,a}$ gefittet wird und die Linie in mindestens einem Spektrum dominant ist, wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit gefittet.
- $\delta_{0,a}$: Wenn $\gamma_{0,a}$ gefittet wird und die maximale Differenz der Gesamtdrücke der in Frage kommenden Spektren mehr als 100 mbar beträgt, wird $\delta_{0,a}$ gefittet.
- $\gamma_{0,s}$: Für die Entscheidung, ob die Selbstverbreiterung gefittet wird, gilt das äquivalente Kriterium wie für die Fremdverbreiterung. Zusätzlich wird gefordert, dass die Linie in mindestens einem der Spektren nicht Doppler-verbreitert und nicht opak ist. Alternativ wird die Selbstverbreiterung auch bei ausschließlich Mischspektren gefittet, wenn mindestens zwei Spektren vorhanden sind, deren Mischungsverhältnisse sich um 100 % unterscheiden.
- $\gamma_{2,s}$: Für die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Selbstverbreiterung gilt das äquivalente Entscheidungskriterium wie für $\gamma_{2,a}$ und $\gamma_{0,s}$.
- $\delta_{0,s}$: Die Selbstverschiebung wird gefittet, wenn mindestens zwei Reinsubstanzspektren mit einem Druckunterschied von 1 mbar in Frage kommen oder das Kriterium der unterschiedlichen Mischungsverhältnisse gilt. Die Linien müssen in den Spektren deutlich sichtbar sein.

- *Starke Linie in direkter Umgebung.* Befindet sich in unmittelbarer Umgebung (weniger als die Hälfte der effektiven Voigt-Breite) eine weitere Linie, die eine größere Linienintensität aufweist, werden keine Linienparameter gefittet.

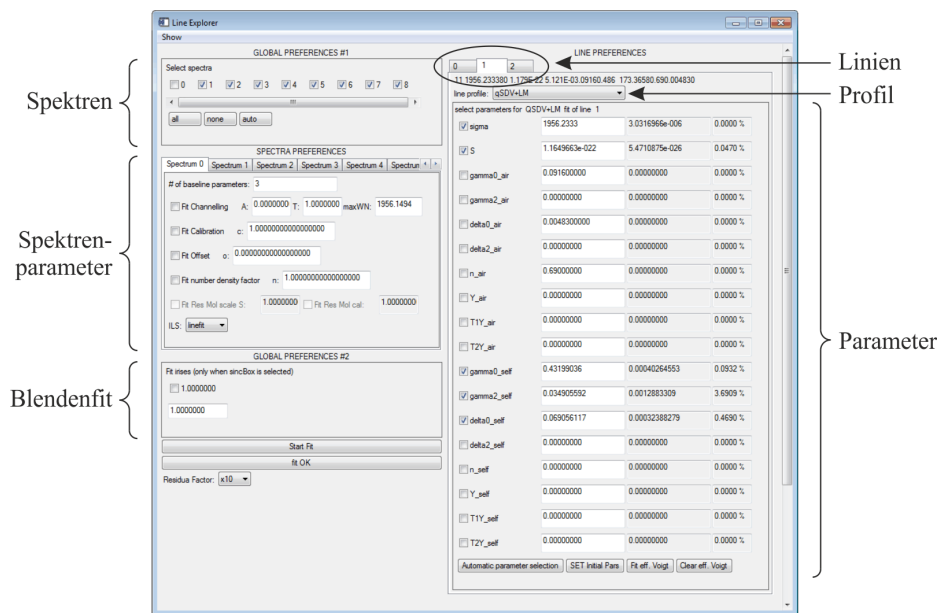
Die Kriterien der automatischen Fitparameterwahl können und müssen beim Einsatz der Software an das jeweilige Problem angepasst werden. Hier dargestellt sind die Kriterien, die in der Auswertung (Kapitel 6) genutzt wurden. Die Linienparameter, die durch die beschriebene Entscheidungslogik nicht abgedeckt werden, müssen bei Bedarf manuell gesetzt werden. Die automatische Linienparameterauswahl liefert erfahrungsgemäß gute Ergebnisse, die jedoch kontrolliert werden müssen, da z. B. eine gleichzeitige Wahl hochkorrelierter Parameter nicht ausgeschlossen ist. Dies kann gerade bei sehr dichten Spektren der Fall sein.

Wellenzahlkalibrierung, Fit der Teilchenzahldichte und Fit des Blendendurchmessers. Die Wellenzahlachse von Spektren, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessen wurden, muss üblicherweise durch Skalierung kalibriert werden. Diese Kalibrierung erfolgt üblicherweise vor der Durchführung eines Multispektrenfits (siehe Abschnitt 5.2.4). In der Software wurde dennoch die Möglichkeit realisiert, spektrenspezifische Kalibrierfaktoren zusammen mit den Linienparametern und den übrigen gefitteten Parametern anzupassen. Da es sich beim Multispektrenfit um ein *microwindow*-basiertes Verfahren handelt, sind auf diese Weise ermittelte Kalibrierfaktoren nicht notwendigerweise für das gesamte Spektrum anwendbar. Jedoch bietet die Möglichkeit, Kalibrierfaktoren anzupassen, einen komfortablen Weg, die Kalibrierung zu überprüfen bzw. eine fehlerhafte Kalibrierung zu erkennen.

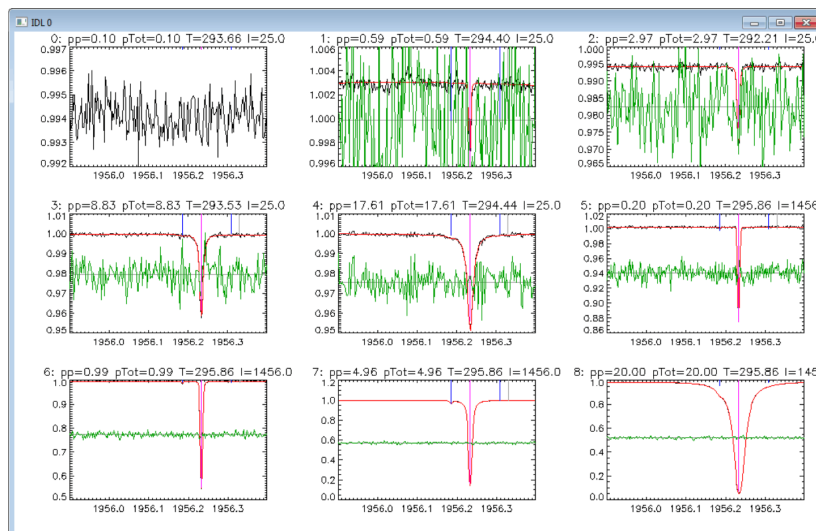
Auf ähnliche Weise kann ein Faktor der Teilchenzahldichte spektren- und *microwindow*-spezifisch angepasst werden. Dies ermöglicht einen Multispektrenfit, selbst wenn die Teilchenzahldichte der Messungen nicht oder nicht genau bekannt ist. Zusätzlich bietet der Fit der Teilchenzahldichte die Möglichkeit zur Identifizierung fehlerhafter Teilchenzahldichten bzw. Absorptionsstrecken oder Partialdrücken.

Ferner wurde die Möglichkeit implementiert, den Durchmesser der Eintrittsblende des Spektrometers anzupassen. Dies stellt eine weitere Möglichkeit – neben der Nutzung von LINEFIT – dar, Abweichungen der ILS von der nominellen Form festzustellen.

Automatischer und interaktiver Modus. Für die Bedienung des Multispektrenfits wurde ein automatischer und ein interaktiver Modus realisiert. Der automatische Modus geht wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben vor und fittet die ermittelten *microwindows* sukzessive. Das zu nutzende Linienprofil wird entweder global spezifiziert oder die Einstellung aus der Startparameterdatei übernommen. Diese stammt entweder aus einem vorherigen Fit oder wurde individuell erstellt. Ebenso wird mit der Auswahl der Fitparameter verfahren. Sie werden entweder automatisch gewählt oder eine vorher getroffene Auswahl übernommen. Nach Abschluss des Fits eines *microwindows* besteht die Möglichkeit, die Notwendigkeit eines erneuten Fits aufgrund von zu großen statistischen Fehlern oder hoher Korrelation von Fitparametern feststellen zu lassen. Liegen die statistischen Fehler oberhalb einer gewissen Schwelle, wird der Fit erneut gestartet, wobei die Parameter mit großen Fehlern nicht angepasst werden. Bei hoher Korrelation zweier Parameter wird der Fit wiederholt, wobei nur einer der beiden korrelierten Parameter angepasst wird und der andere konstant auf dem ursprünglichen Wert gehalten wird. Welcher der beiden Parameter angepasst wird, hängt davon ab, ob es sich um Parameter derselben oder unterschiedlicher Linien handelt. Bei Korrelation von Parametern zweier Linien wird der Parameter der Linie höherer Intensität weiterhin gefittet. Bei Korrelation von Parametern derselben Linie wurden Prioritäten der Parameter festgelegt. Die Prüfung der Notwendigkeit und die automatische Auswahl der neuen Fitparameter aufgrund der



(a)



(b)

Abb. 5.2: (a) Screenshot des graphical user interface zur Bedienung des Multispektrenfits im interaktiven Modus. Die Spektrum sowie die zugehörigen Parameter (z. B. der Grad des *baseline*-Polynoms) können an-/ab- bzw. ausgewählt werden. Für jede Linie im *microwindow* kann das zu verwendende Linienmodell gewählt sowie sämtliche Parameter gesetzt werden. (b) Screenshot der graphischen Ausgabe der Software für ein *microwindow*. Die Messungen sind in schwarz, das Fitergebnis in rot und die Residuen in grün dargestellt. Die Residuen können wahlweise mit den Faktoren 1, 10 oder 100 multipliziert dargestellt werden.

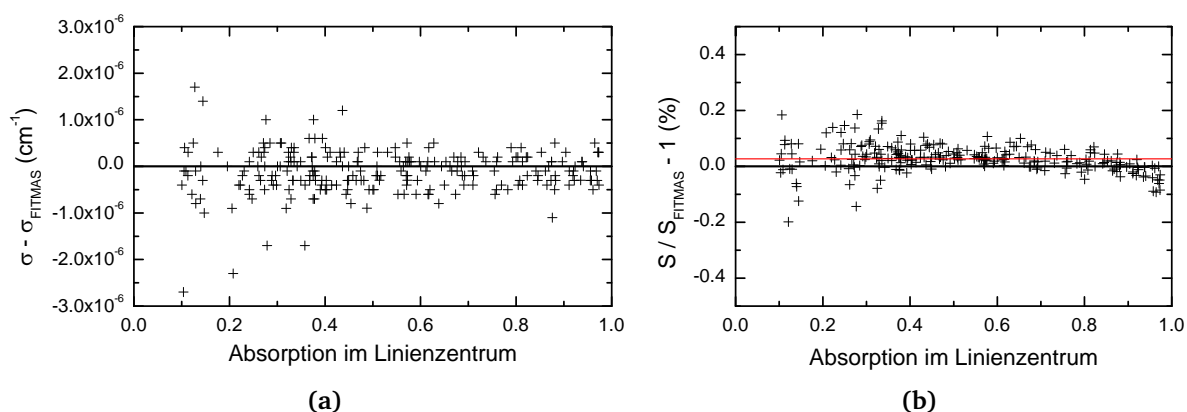


Abb. 5.3: Vergleich der erhaltenen Parameter aus einer H_2O -Messung, ermittelt mit FitMAS und der neuen Auswertesoftware. Die Linienpositionen zeigen keine systematische Abweichung. Die Linienintensitäten weichen im Mittel um 0.027 % ab, wobei eine leichte Abhängigkeit von der optischen Tiefe erkennbar ist.

statistischen Fehler und hoher Korrelation zeigt eine gewisse Fehleranfälligkeit, gerade wenn die primäre Auswahl der Fitparameter nicht restriktiv genug war und/oder das Spektrum eine sehr hohe Dichte an Linien aufweist. Dies liegt daran, dass die statistischen Fehler und Korrelationskoeffizienten streng genommen nur bei einem erfolgreichen Fit aussagekräftig sind. Aus diesem Grund sollten die Residuen sämtlicher gefitteter *microwindows* visuell überprüft werden und bei Bedarf ein manueller interaktiver Fit durchgeführt werden.

Im interaktiven Modus besteht die Möglichkeit, für jede Linie das Linienprofil und sämtliche Fitparameter individuell zu wählen. Auch die Wahl der sonstigen Einstellungen, wie z. B. des Grades des *baseline*-Polynoms, des Fits der Teilchenzahldichte oder des *offsets*, erfolgt interaktiv und spektrenspezifisch. Dem Nutzer werden die gemessenen Spektren, die *a priori* berechneten Transmissionen bzw. die angepasste Modellfunktion sowie die Residuen für jedes Spektrum im gewählten *microwindow* graphisch dargestellt. Nach dem Fit werden die gefitteten Parameter und deren Fehler sowie die Werte zur Beurteilung der Fitqualität und Parameterauswahl ausgegeben. Abbildung 5.2 zeigt das *graphical user interface* und die graphische Ausgabe eines Fitergebnisses.

5.1.3 Vergleich mit unabhängiger Analysesoftware

Um die Richtigkeit der Berechnungen im Multispektrenfit zu überprüfen, wurde ein Wasserdampf-Spektrum im Bereich $1250 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ [91] mit einem Druck von ca. 1 mbar und einer Absorptionsstrecke von 20.8 m sowohl mit der Auswertesoftware FitMAS [161], dem ursprünglichen IDL-Programm, sowie mit dem neuen Multispektrenfit gefittet und die Ergebnisse für insgesamt 240 Linien verglichen. Für die Fits wurde das Voigt-Modell verwendet und Intensitäten sowie Positionen angepasst. Für die Berechnung der ILS wurde jeweils dieselbe Parametrisierung übergeben.

Abbildung 5.3 zeigt die mit der neuen Software ermittelten Parameter im Vergleich zu den Ergebnissen von FitMAS. Bei den Positionen ist eine gewisse Streuung, jedoch kein systematischer Unterschied zu sehen. Die mittlere Abweichung beträgt $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ und die Standardabweichung $4.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Die Ausgabegenauigkeit von Positionen durch FitMAS beträgt 10^{-6} cm^{-1} . Die Linienintensitäten zeigen eine mittlere Abweichung von 0.027 % und eine leichte Abhängigkeit von der maximalen Absorption der Linien. Ursache der Streuung und der systematischen Abweichung können unterschiedliche Definitionen der Grenzen der *microwindows*, eine unterschiedliche Implemen-

Tab. 5.1: Instrumentenkonfiguration für die fremdverbreiterten N₂O-Testmessungen.

Strahlungsquelle	Globar	Zellenfenstermaterial	CaF ₂
Absorptionsstrecke	46.4 m	Optisches Filter	Kurzpass 4000 cm ⁻¹
Eintrittsblende	1.15 mm	Detektor	InSb
Strahlteiler	Si-beschichtetes CaF ₂		

Tab. 5.2: Messbedingungen der fremdverbreiterten N₂O-Testmessungen.

#	p_{tot} (mbar)	$p_{\text{N}_2\text{O}}$ (mbar)	T (K)	MOPD (cm)	Messzeit (h)	RMS-SNR
1	103.7	1.04	294.40	250	11.1	1940
2	205.9	2.07	294.47	125	3.9	2640
3	498.2	5.01	294.40	90	1.6	2295
4	1000.2	10.0	294.03	90	3.3	3355

tierung der Faltung des monochromatischen Spektrums mit der ILS, eine verschiedene Definition der *baseline* oder ein anderes Konvergenzkriterium sein. In jedem Fall liegen die Abweichungen für Positionen und Intensitäten unterhalb des statistischen Fehlers.

Für den Vergleich mit der ursprünglichen IDL-Software wurden beiden Programmen dieselben Grenzen der *microwindows* und die gleichen Parameter zum Fit übergeben. Die Faltung mit der ILS, die Definition der *baseline* sowie das Konvergenzkriterium waren in beiden Fällen identisch. Beim Vergleich der Ergebnisse ergaben sich weder für die Positionen noch für die Intensitäten Abweichungen oberhalb der Rechengenauigkeit.

5.1.4 Funktionstest: Multispektrenfit fremdverbreiteter N₂O-Messungen

Zum weiteren Test der Software wurden fremdverbreiterte N₂O Spektren gemessen und im Bereich der ν_3 -Bande mit dem Multispektrenfit ausgewertet. Dabei war es möglich, erstmalig *speed-dependence* und *line mixing*-Parameter dieser Bande zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung des Experiments, der Auswertung und der Ergebnisse findet sich in [181]. An dieser Stelle soll deshalb nur auf die wesentlichen Inhalte eingegangen werden.

Es wurden insgesamt vier Messungen mit Gesamtdrücken von 100 bis 1000 mbar bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Instrumentenkonfiguration und die Messbedingungen sind in Tab. 5.1 und 5.2 zusammengefasst. Nachdem aus den Messungen in Einzelspektrenfits effektive Linienintensitäten ermittelt wurden, wurden Temperatur und Teilchenzahldichte für jedes Spektrum gefittet, wobei als Referenz HITRAN-Linienintensitäten verwendet wurden. In einem zweiten Schritt wurde ein Multispektrenfit durchgeführt, wobei verschiedene Linienprofile verwendet wurden. Abbildung 5.4 zeigt einen Ausschnitt des untersuchten Bereichs, gefittet mit einem Voigt-Profil, einem Voigt-Profil mit *line mixing* sowie mit dem SDV mit *line mixing*. Beim Fit mit dem Voigt-Profil zeigen sich relativ große Residuen, die eine gewisse Asymmetrie aufweisen. Wird *line mixing* mit berücksichtigt, verschwindet die Asymmetrie und es verbleiben Residuen in W-Form. Durch Verwendung des SDV-Profiles mit *line mixing* werden auch diese Strukturen korrekt modelliert und die Messungen bis auf Rauschniveau gefittet. Aus diesem Grund wurde die gesamte Bande ($|m| \leq 40$) mit diesem Linienprofil unter Anpassung der Parameter σ , S , $\gamma_{0,a}$, $\gamma_{2,a}$, $\delta_{0,a}$ und Y_a gefittet. Dazu wurde die HTP-Implementierung verwendet, wobei die nicht gefitteten Parameter auf HITRAN-Werten festgehalten bzw. auf Null gesetzt wurden. Die ermittelten Linienformparameter sind in Abb. 5.5 zusammen mit HITRAN-Werten dargestellt. Sie zeigen eine glatte Abhängigkeit von m und wurden mit Polynomen nach Gln. 1 und 2 aus [181] angepasst.

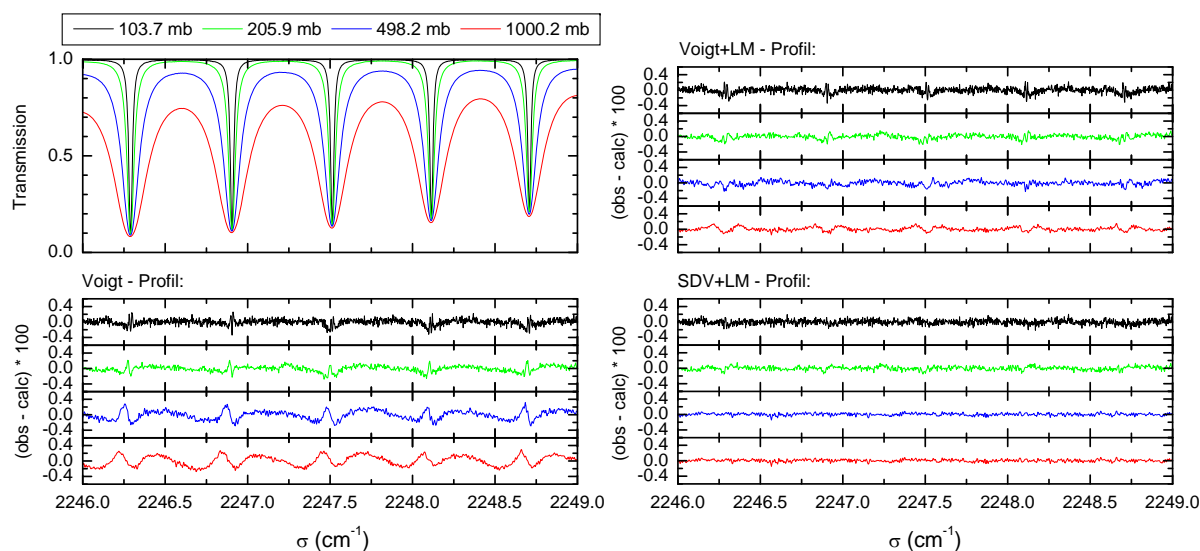


Abb. 5.4: Ausschnitt ($31 \leq m \leq 35$) der gemessenen Spektren und resultierende Residuen für Fits mit dem Voigt-Profil, dem Voigt+LM und dem SDV+LM. Die Residuen des Voigt+LM Fits zeigen typische W-förmige Strukturen, die auf *speed-dependence* zurückgeführt werden können. Die Residuen des Voigt-Fits zeigen den zunehmenden Einfluss des *line mixing* mit steigendem Druck.

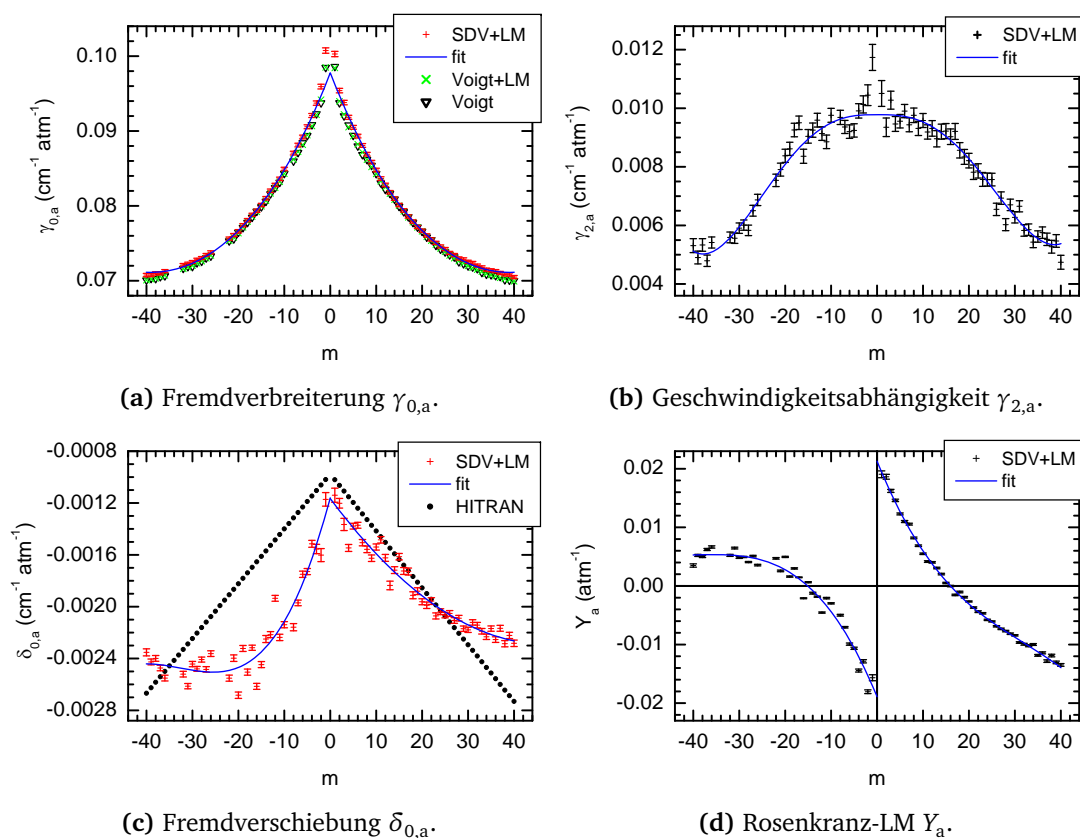


Abb. 5.5: Ermittelte N_2O -Linienformparameter zusammen mit HITRAN-Werten und einem polynomiellen Fit nach Gln. 1 und 2 aus [181]. Die Werte zeigen eine glatte Abhängigkeit von m .

Die Ergebnisse der Testauswertung unterstreichen das Potential eines Multispektrenfits unter Verwendung moderner Linienmodelle. Des Weiteren wird deutlich, dass die Berücksichtigung von Nicht-Voigt-Effekten notwendig ist, um spektrale Signaturen bis auf 0.1 % zu modellieren.

5.2 Weitere entwickelte Software

5.2.1 Residuenexplorer

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, ist es notwendig, die Ergebnisse eines automatischen Fitdurchlaufs zu überprüfen. Dazu wurde eine Hilfssoftware entwickelt, die die Ergebnisse des Fits graphisch darstellt. Die Konfigurationsdatei sowie die gemessenen und angepassten Spektren werden eingelesen und für jedes Spektrum für das jeweils gewählte *microwindow* die Messung, die angepasste Modellfunktion und die Residuen in manuell wählbarer Skalierung dargestellt. Systematische Abweichungen der Residuen von Rauschen können auf diese Weise identifiziert und die Fitparameter für einen folgenden Durchlauf angepasst werden.

5.2.2 Fit von Temperatur und Teilchenzahldichte

Die Linienintensität bei einer Temperatur ungleich der Referenztemperatur ergibt sich aus Gl. 2.33 mit Kenntnis der Zustandssumme. Für die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme wurde HI-TRAN verwendet [3, 174].

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \exp \left[-\frac{\text{LSE}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \frac{1 - \exp \left[-\frac{hc\sigma_0}{k_B T} \right]}{1 - \exp \left[-\frac{hc\sigma_0}{k_B T_{\text{ref}}} \right]} \quad (5.11)$$

Leitet man aus einem Transmissionsspektrum, das bei unbekannter Temperatur aufgenommen wurde, Linienintensitäten ab, so kann unter Anwendung von Gl. 5.11 die Temperatur bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, dass Linienintensitäten bei der Referenztemperatur sowie die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme hinreichend genau bekannt sind. Zusätzlich müssen in den Fit der Temperatur Linienintensitäten von Linien unterschiedlicher LSE eingehen, da die Information über die Temperatur in den relativen Intensitäten von Linien unterschiedlicher LSE liegt.

In ähnlicher Weise kann verfahren werden, um die Teilchenzahldichte einer Messung zu bestimmen. Nach Gl. 2.4 ist der Absorptionskoeffizient einer Linie direkt proportional zu ihrer Intensität sowie zur Teilchenzahldichte. Werden nun effektive Linienintensitäten aus einem Spektrum unbekannter Teilchenzahldichte ermittelt, so kann ein Skalierungsfaktor gefittet werden, der die effektiven Linienintensitäten auf gewisse Referenzdaten abbildet. Der Fit der Teilchenzahldichte kann mit einem Fit der Temperatur zu einem Temperatur-Teilchenzahldichte-Fit (nT-Fit) kombiniert werden.

5.2.3 Einbindung von file cuts

Messungen von Transmissionsspektren weisen im Allgemeinen gewisse systematische Fehler auf. Um in einer Vielzahl an Messungen inkonsistente Spektren zu identifizieren, wurde von Birk und Wagner [91] das Prinzip der *file cuts* eingeführt. Dabei wird die mittlere gewichtete Abweichung der Parameter, die aus einem einzelnen Spektrum ermittelt wurden, mit dem gewichteten Mittelwert der Parameter aller in die Auswertung eingegangener Spektren verglichen. Diese Vorgehensweise

ist auf eine Auswertung mit Einzelspektrenfits ausgerichtet. Für die Anwendung des Prinzips der *file cuts* in einer Multispektrenfit-Auswertung wird der Mittelwert der Parameter aller in die Auswertung eingegangener Spektren durch das Ergebnis des Multispektrenfits ersetzt. Es wird zwischen einem relativen und einem absoluten *file cut* unterschieden:

$$FC_S^{\text{rel}} = \left\langle \frac{p_S^i}{\langle p_s^i \rangle_s} - 1 \right\rangle_i \quad \text{bzw.} \quad \left\langle \frac{p_S^i}{p_{\text{MS}}^i} - 1 \right\rangle_i \quad (5.12)$$

$$FC_S^{\text{abs}} = \left\langle p_S^i - \langle p_s^i \rangle_s \right\rangle_i \quad \text{bzw.} \quad \left\langle p_S^i - p_{\text{MS}}^i \right\rangle_i \quad (5.13)$$

p und S bezeichnen den gewünschten Parameter und das Spektrum, für das der *file cut* berechnet wird. Die Klammern kennzeichnen den gewichteten Mittelwert über alle Spektren (s) bzw. Linien (i). Mit MS sind Parameter aus Multispektrenfits bezeichnet. Im Idealfall beträgt der Wert des *file cuts* Null. Eine signifikante Abweichung von Null legt nahe, dass das untersuchte Spektrum nicht mit den anderen konsistent ist und systematische spektrenspezifische Fehler in dieser Messung vorliegen. Voraussetzung für eine sinnvolle Berechnung von *file cuts* ist eine ausreichende Redundanz der Parameter. Stammt sämtliche Information der Parameter aus nur einem Spektrum ($R = 1$), so beträgt zwar der Wert des *file cuts* Null, jedoch sind auch die Residuen und χ^2 gleich Null, so dass aufgrund des *file cuts* keine sinnvolle Aussage getroffen werden kann. Zur Bestimmung von *file cuts* wurde ein Programm geschrieben, das die Ausgabedateien der Fitsoftware einliest und für den gewünschten Parameter unter Anwendung einer Mindestredundanz den Wert des *file cuts* bestimmt.

5.2.4 Bestimmung des Kalibrierfaktors der Wellenzahlachse

Die Kalibrierung der Wellenzahlachse von Spektren, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer aufgenommen wurden, erfolgt üblicherweise dadurch, dass Absorptionslinien gemessen werden, deren effektive Positionen bestimmt und mit genauen Referenzpositionen verglichen werden. Es wurde eine Software entwickelt, die die Ausgabe der Fitsoftware sowie die Referenzpositionen einliest und im Rahmen eines *least squares fit* unter Berücksichtigung der Genauigkeiten den Kalibrierfaktor ermittelt. Als Referenzpositionen können Daten im HITRAN-Format, dem Format der *NIST Standard Reference Database 118* (NIST SRD 118) [172] sowie dem Ausgabeformat des Multispektrenfits genutzt werden.

6 Spektrenprozessierung und Datenauswertung

Die Vorgehensweise bei der Spektrenprozessierung und der Bestimmung von Linienparametern ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt. Ausgehend von den gemessenen Probengas- und Hintergrundspektren wurden zunächst Transmissionsspektren berechnet. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 6.1 beschrieben. Durch Auswertung der Charakterisierungsmessungen – beispielsweise Messungen von N_2O bei niedrigem Druck – wurden für die verschiedenen Zellen bzw. Absorptionsstrecken ILS-Parametrisierungen sowie Kalibrierfaktoren ermittelt. Die angewandte Methodik ist in den Abschnitten 6.2 und 6.3 dargestellt. Im Anschluss wurde für die Transmissionsspektren unter Nutzung der ermittelten ILS-Parametrisierung und Kalibrierung der HDO-Gehalt und der Partialdruck eventuell vorhandener Verunreinigungen des Probengases bestimmt. Reinwasserspektren wurden um die Absorption durch Verunreinigungen korrigiert (Abschnitt 6.4). Die anschließende Ermittlung von Linienparametern erfolgte in einem mehrstufigen Verfahren (Reinwasser-Fremdverbreitert-Hoch/Tieftemperatur), wobei Ergebnisse vorangegangener Schritte jeweils wieder in der Bestimmung von HDO und Verunreinigungen der folgenden Auswertung verwendet wurden. Das Verfahren wird in Abschnitt 6.5 dargestellt.

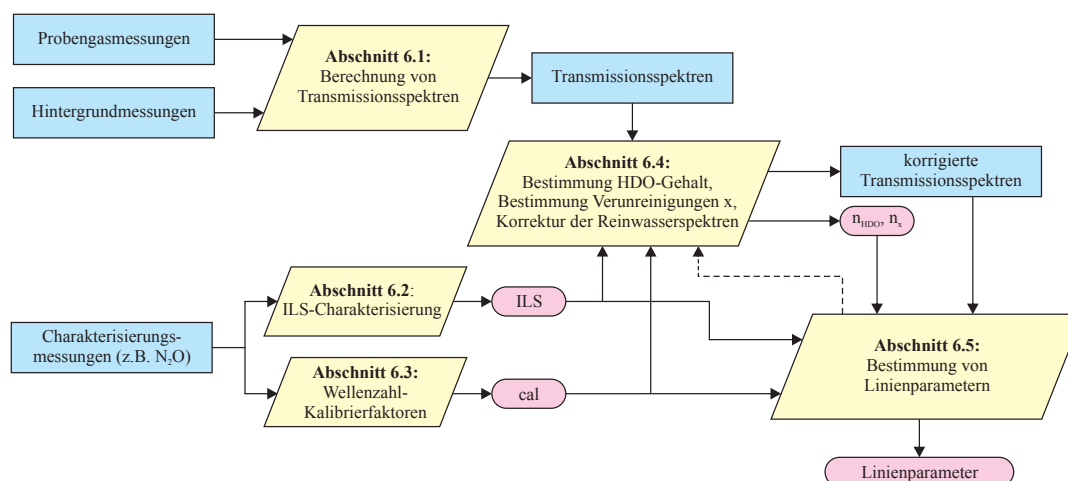


Abb. 6.1: Schematischer Überblick der Vorgehensweise bei der Spektrenprozessierung und der Bestimmung von Linienparametern. Die Bestimmung von Linienparametern erfolgte in einem dreistufigen Verfahren (Reinwasser-Fremdverbreitert-Hoch/Tieftemperatur). Die Rückkopplung (gestrichelter Pfeil) gibt die Verwendung der Ergebnisse der vorangegangenen Schritte in der folgenden Auswertung wieder.

6.1 Berechnung der Transmissionsspektren

Sämtliche gemessenen Interferogramme wurden mit der Software OPUS der Firma Bruker Optics unter Anwendung einer Phasenkorrektur nach Mertz (Abschnitt 3.1.2) transformiert. Die Berechnung von Transmissionsspektren T erfolgte prinzipiell durch Division von Probengasspektren S durch entsprechende Leerzellen- bzw. Hintergrundspektren BG .

$$T = \frac{S}{BG} \quad (6.1)$$

Diese Berechnung von Transmissionsspektren aus Fourier-Transform-Messungen setzt voraus, dass spektrale Strukturen der Hintergrundspektren deutlich breiter sind als die sinc-Funktion, die der Auflösung entspricht, mit der die Hintergrundspektren aufgenommen wurden, so dass der Einfluss der ILS vernachlässigbar wird. Da sich Hintergrundspektren üblicherweise nur langsam mit der Frequenz ändern, ist die Verwendung von Messungen niedrigerer Auflösung in den meisten Fällen gerechtfertigt. Bei den durchgeführten Messungen befand sich jedoch eine gewisse Menge Wasserdampf im Spektrometer, was zu entsprechender Absorption in Hintergrund- und Probengasmessungen führte. Die Vorgehensweise zur Berechnung von Transmissionsspektren aus den Messungen wird im Folgenden dargestellt.

Absorption durch Wasserdampf im Interferometer. Aufgrund der Absorption durch Wasserdampf im Spektrometerraum (im Folgenden als Hintergrundwasser bezeichnet) müsste die Berechnung der Transmissionsspektren nach Gl. 6.1 mit Hintergrundmessungen hoher Auflösung durchgeführt werden, so dass die Breite der ILS geringer als die Linienbreite ist, und damit die Faltung für jede Linie als unabhängig von anderen Linien angesehen werden kann. Es wurden jedoch nur in Einzelfällen hochaufgelöste Hintergrundmessungen durchgeführt. Für Messungen, zu denen solche hochaufgelösten Hintergrundspektren existieren, wurden diese genutzt, um die Transmission nach Gl. 6.1 zu berechnen.

In niedrigaufgelösten Hintergrundmessungen sind die Absorptionslinien durch die ILS stark verbreitert. Dabei sind die Hintergrundmessungen der Kurzzelle stärker betroffen als die der Whitezelle, da das Spektrometer zwischenzeitlich mit der zusätzlichen Kühlfalle ausgestattet wurde (Abschnitt 3.2.1). Durch die Kühlfalle wurde die Absorption durch Wasserdampf in Hintergrundspektren um mehr als 90 % reduziert.

Zur Berechnung der Transmissionsspektren wurden die niedrigaufgelösten Hintergrundmessungen zunächst um die Absorption durch Hintergrundwasser rechnerisch korrigiert. Für Hintergrundspektren der Kurzzellenmessungen wurde dazu vorerst ein effektiver Fit der Linienpositionen und -intensitäten durchgeführt. Mit den erhaltenen effektiven Linienparametern wurden niedrigaufgelöste Transmissionsspektren vorwärtsgerechnet und damit die Wassersignaturen aus den Hintergrundspektren korrigiert. Da die Wasserdampfsignaturen der Whitezellen-Hintergrundspektren deutlich geringer ausgeprägt waren, konnte HITRAN12 als Datenbank für die Vorwärtsrechnung der niedrigaufgelösten Transmissionsspektren verwendet werden. Einige Hintergrundspektren zeigten zusätzlich sehr schwache Signaturen von CO. Mit diesen wurde in gleicher Weise verfahren. Abbildung 6.2 zeigt einen Ausschnitt eines Hintergrundspektrums vor und nach der Korrektur. Die stärkste Linie in der Abbildung hat eine maximale Absorption von etwa 3 % und eine Intensität von ca. $1.5 \cdot 10^{-19}$ cm molecule⁻¹.

Für Reinwassermessungen in der Whitezelle sowie fremdverbreiterte Messungen (in beiden Zellen) wurden solche korrigierten Hintergrundspektren zur Berechnung der Transmission verwendet. Die verbleibende Absorption in Probengasspektren durch Hintergrundwasser ist im Falle von

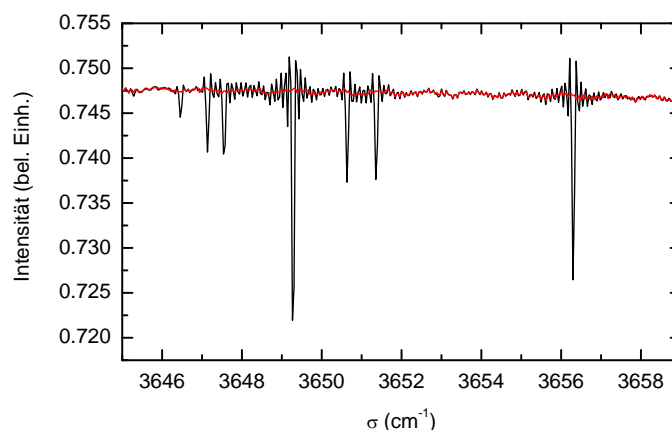


Abb. 6.2: Wasserdampfsignaturen in niedrigaufgelösten Hintergrundspektren vor (schwarz) und nach der Korrektur (rot).

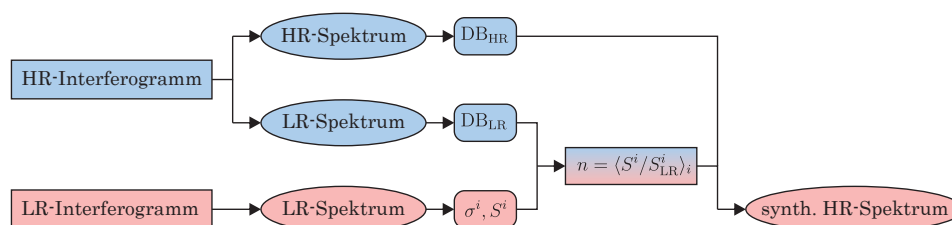


Abb. 6.3: Schematischer Ablauf der Berechnung synthetisch hochaufgelöster Hintergrundspektren. Aus einer hochaufgelösten Referenzmessung (blau) wurden effektive Linienparameter für hochaufgelöste und niedrigaufgelöst transformierte Spektren bestimmt ($DB_{HR/LR}$). Für das Hintergrundspektrum, für das die hochaufgelöste Transmission berechnet werden sollte (rot), wurden effektive Linienintensitäten gefittet. Diese wurden genutzt, um durch den Vergleich mit DB_{LR} einen Skalierungsfaktor zu bestimmen, mit dem unter Verwendung von DB_{HR} die hochaufgelösten Signaturen berechnet wurden.

Reinwassermessungen in der Whitezelle nicht relevant, da es sich um Linien hoher Intensität handelt, für die die Transmission durch das Probengas ohnehin verschwindend gering ist. Im Falle von fremdverbreiterten Messungen wurde die Absorption durch Hintergrundwasser im Fit der Spektren berücksichtigt. Dies ist möglich, da die Absorption durch Hintergrundwasser von der des Probengases unterschieden werden kann, da die Linien des Probengases – im Gegensatz zu den Hintergrundlinien – fremdverbreitert sind. Für Reinwassermessungen in der Kurzzelle musste die Absorption durch Hintergrundwasser jeweils synthetisch hochaufgelöst berechnet und mit dem korrigierten Hintergrundspektrum multipliziert werden, so dass die Absorption durch Hintergrundwasser in den Probengasspektren bei Berechnung der Transmission nach Gl. 6.2 korrigiert wird. Die Vorgehensweise zur Berechnung synthetisch hochaufgelöster Hintergrundspektren ist schematisch in Abb. 6.3 dargestellt. Hintergrund-Interferogramme, die mit hoher Auflösung aufgenommen wurden, wurden mit niedrigerer Auflösung transformiert, und die Linien im resultierenden Spektrum gefittet, wobei Linienpositionen und -intensitäten angepasst wurden. Ebenso wurde mit den hochaufgelösten Spektren (desselben Hintergrundinterferogramms) verfahren. Dadurch wurden effektive Datenbanken für Messungen von Hintergrundwasser mit niedriger (DB_{LR}) und hoher Auflösung (DB_{HR})

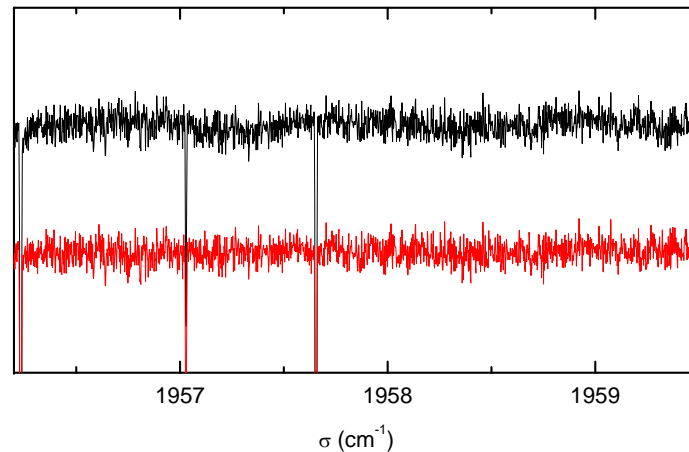


Abb. 6.4: Korrektur des in Transmissionsspektren sichtbaren *channellings*. Dargestellt ist ein vergrößerter Ausschnitt eines Spektrums vor (schwarz) und nach (rot) der Korrektur. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Spektren gegeneinander verschoben.

generiert⁸. Zur Berechnung synthetisch hochaufgelöster Hintergrundspektren wurde das entsprechende niedrigaufgelöste Hintergrundspektrum gefittet, mit den erhaltenen Linienparametern die Signaturen korrigiert und ein Skalierungsfaktor durch Vergleich mit DB_{LR} ermittelt. Dieser Faktor wurde verwendet, um mit Nutzung von DB_{HR} ein synthetisch hochaufgelöstes Spektrum zu berechnen.

Variables Channelling. Aufgrund von Fabry-Perot-Effekten – z. B. verursacht durch Mehrfachreflexionen des Strahls im optischen Filter – war in den Spektren ein gewisses *channelling* sichtbar (siehe z. B. Abb. 6.2). Dieses sollte im Hintergrundspektrum sowie im Probengasspektrum unverändert sein. Gerade bei Whitezellenmessungen war dies jedoch nicht der Fall, so dass in einigen Transmissionsspektren *channelling* geringer Ausprägung sichtbar war. In solchen Fällen wurde die Wellenzahlachse des verwendeten Hintergrundspektrums skaliert⁹, um *channelling* in den Transmissionsspektren zu minimieren. Ein Nebeneffekt dieser Vorgehensweise ist, dass die Form der *baseline* sich leicht ändert. Diese wird im Rahmen des Fits jedoch ohnehin angepasst. Abbildung 6.4 zeigt den Ausschnitt eines Transmissionsspektrums mit und ohne Korrektur des *channellings*.

Überprüfung der Stabilität der Teilchenzahldichte. Um die Stabilität der Teilchenzahldichte in Gasmischungen während der Messungen überprüfen zu können, wurden sie in mehrere Blöcke aufgeteilt. Die Spektren der einzelnen Blöcke wurden in einem Einzelspektrenfit gefittet und die resultierenden effektiven Linienintensitäten miteinander verglichen. Dabei ergab sich, dass sich der Wassergehalt gerade bei den Messungen in der Kurzzelle mit niedrigem Partialdruck zwischen den Blöcken messbar geändert hat. Dies kann an einer ungenügenden Vorkonditionierung oder einer nicht ausreichenden Durchmischung des Probengases liegen. Die Durchmischung des Probengases für Messungen in der Kurzzelle erfolgte passiv durch Diffusion, was diese Erklärung nahelegt. Die Unterschiede im Wassergehalt zwischen dem jeweils ersten und letzten Block von Whitezellenmessungen lagen (mit einer Ausnahme bei -60°C) im Mittel bei 0.36 % mit einer maximalen

⁸Aufgrund der Parametrisierung der ILS an 20 Stützstellen wurden die niedrig- und hochaufgelösten Auswertungen getrennt durchgeführt.

⁹Die Position synthetisch hochaufgelöster Hintergrundabsorptionslinien wurde dabei nicht geändert.

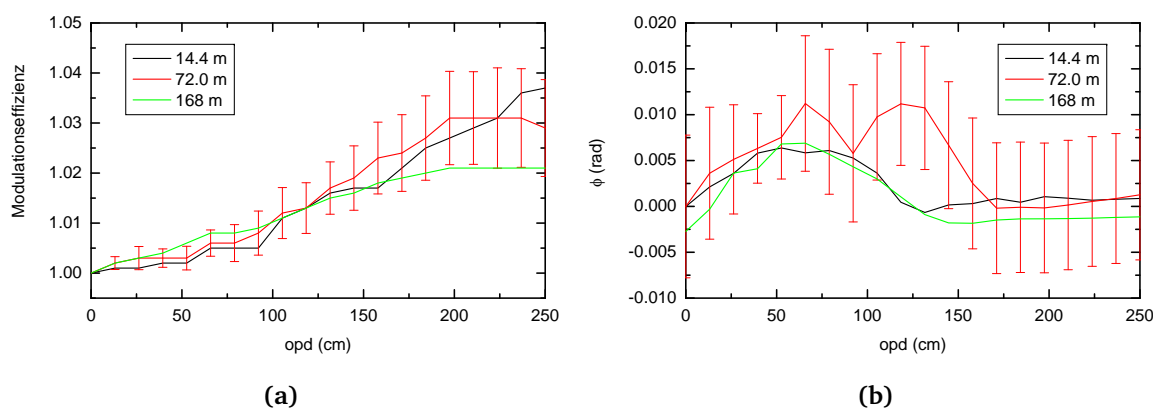


Abb. 6.5: Abhängigkeit der Modulationseffizienz und Phase ϕ von der eingestellten Absorptionsstrecke der Whitezelle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehler nur für die mittlere Absorptionsstrecke gezeigt. Weder Modulationseffizienz noch Phase zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der eingestellten Absorptionsstrecke.

Abweichung von 0.95 %. Zur Berechnung der Transmissionsspektren wurden jeweils die letzten Blöcke verwendet, deren Wassergehalt voneinander um maximal 1 % abwichen.

6.2 Bestimmung der instrumentellen Linienprofilfunktion

Die instrumentelle Linienprofilfunktion wurde aus N_2O -Messungen unter Verwendung von LINEFIT charakterisiert. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Die verwendeten N_2O -Charakterisierungsmessungen sind in Tab. B.1 im Anhang zusammengefasst.

Abhängigkeit der ILS von der Absorptionsstrecke. Um eine eventuell vorhandene Abhängigkeit der Form der ILS von der eingestellten Absorptionsstrecke der Whitezelle zu untersuchen, wurden die Modulationseffizienz und die Phase für verschiedene Strecken aus N_2O -Spektren bestimmt. Die Messungen wurden mit einer Eintrittsblende von 1 mm Durchmesser, einem MOPD von 250 cm und einem N_2O -Druck von wenigen μbar durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit LINEFIT in 12 *microwindows* im Bereich von 2250 bis 2260 cm^{-1} . Abbildung 6.5 zeigt die resultierenden Modulationseffizienzen¹⁰ und Phasen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Fehler nur für die mittlere Absorptionsstrecke (72 m) gezeigt. Diese wurden analog zur Vorgehensweise von Hase *et al.* [134] bestimmt. Weder Modulationseffizienz noch Phase zeigen eine offensichtliche Abhängigkeit von der Absorptionsstrecke. Die ermittelten Modulationseffizienzen und Phasen stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein.

Zeitliche Änderung der ILS. Um die Form der ILS im Hinblick auf eine zeitliche Veränderung zu untersuchen, wurden aus N_2O -Messungen, die vor und nach den Kurzzellenmessungen von Reinwasser aufgenommen wurden, Modulationseffizienzen und Phasen bestimmt. Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der Ergebnisse. Zwischen den Messungen lagen ca. drei Wochen. Die Modulationseffizienz zeigt eine geringfügige Verringerung gerade außerhalb der spezifizierten Fehler. Die Phase zeigt keine Änderung außerhalb der Fehlergrenzen.

¹⁰Die Modulationseffizienz ist relativ zur theoretischen Selbstapodisierung definiert.

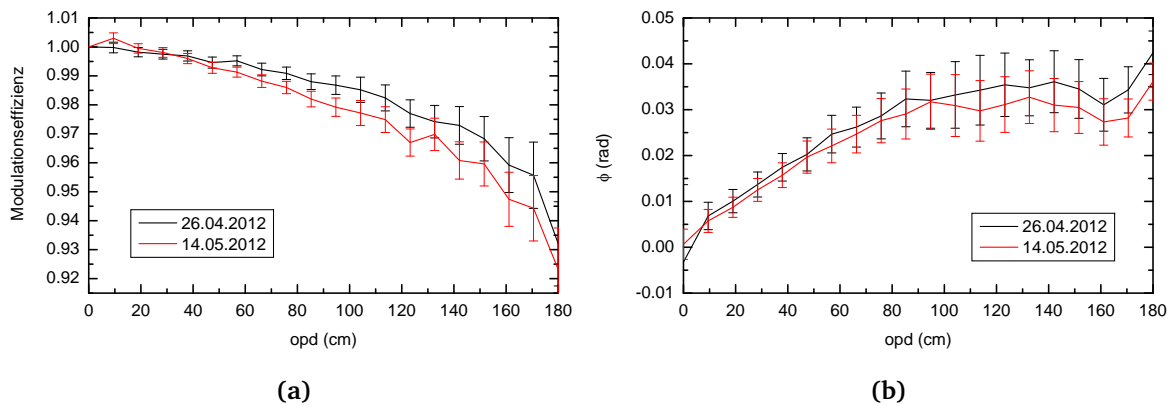


Abb. 6.6: Zeitliche Veränderung der Modulationseffizienz und Phase ϕ , die aus Messungen in der Kurzzelle bestimmt wurden. Weder Modulationseffizienz noch Phase zeigen eine große Änderung mit der Zeit.

Verwendete Linienprofilfunktionen. Da ein relativ großer spektraler Bereich ausgewertet werden musste ($1850\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) und die ILS eine spektrale Abhängigkeit zeigt, wurde sie für zwei spektrale Bereiche charakterisiert ($1850\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ und $2850\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Für den energetisch tieferliegenden Bereich wurde die N_2O ν_3 -Bande bei ca. 2220 cm^{-1} verwendet. Für Messungen in der Whitezelle wurden für den spektral höher liegenden Bereich entweder Wasserlinien oder Linien der N_2O $10^0 1 \leftarrow 00^0 0$ Kombinationsbande, jeweils bei ca. 3500 cm^{-1} , genutzt. Für die Charakterisierung der ILS für Kurzzellenmessungen im oberen Bereich konnte die N_2O -Bande nicht verwendet werden, da bei der geringen Absorptionsstrecke keine ausreichende Absorption bei hinreichend niedrigem Druck erreicht wird. Aus diesem Grund wurden für den oberen Bereich Wasserlinien bei ca. 3500 cm^{-1} verwendet. Da keine N_2O -Spektren in der Kurzzelle mit der 1.3 mm-Blende aufgenommen wurden, wurde zur Charakterisierung der ILS solcher Messungen für den unteren Bereich die CO_2 ν_3 -Bande¹¹ bei 2340 cm^{-1} und für den oberen Bereich Wasserlinien bei 3500 cm^{-1} verwendet. Dazu wurden Messungen genutzt, die ursprünglich zur Überprüfung der Konditionierung der Zelle durchgeführt wurden. Für die Auswertung der H_2O -Messungen wurde jeweils diejenige ermittelte ILS-Parametrisierung gewählt, welche aus einer Messung stammt, die zeitlich nahe der jeweiligen H_2O -Messung lag. Dabei wurde darauf geachtet, dass Fitresiduen keine Strukturen zeigen, die auf eine fehlerhafte ILS zurückgeführt werden könnten. Tabelle 6.1 fasst die Bedingungen der Spektren zusammen, die zur Charakterisierung der in den Auswertungen genutzten ILS verwendet wurden.

6.3 Kalibrierung der Wellenzahlachse

Reinwassermessungen. Zur Kalibrierung der Wellenzahlachse wurde die $02^0 1 \leftarrow 00^0 0$ -Bande von N_2O -Messungen in der Kurzzelle und der Whitezelle unter Verwendung der aus den Messungen der ν_3 -Bande erhaltenen ILS ausgewertet und effektive Linienpositionen bestimmt. Aus diesen Positionen wurden in einem gewichteten *least squares fit* unter Nutzung hochgenauer Referenzpositionen [172] Kalibrierfaktoren bestimmt, mit denen die Wellenzahlachsen skaliert wurden. Die ermittelten Faktoren sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die Verwendung dieser Kalibrierfaktoren führte

¹¹Die Kontamination eines Wasserspektrums mit CO_2 -Signaturen war nicht vermeidbar aufgrund von in der Wasserprobe gelöstem CO_2 .

Tab. 6.1: Zusammenfassung der Linien, die zur Charakterisierung der ILS für die verwendeten Zellen, Blendendurchmesser (d) und Spektralbereiche genutzt wurden.

Zelle	d (mm)	Bereich (cm^{-1})	Spezies	Bande/Bereich
Kurz	1.0	1850–2850	N_2O	ν_3
		2850–4000	H_2O	3500 cm^{-1}
White	1.3	1850–2850	CO_2	ν_3
		2850–4000	H_2O	3500 cm^{-1}
	1.0	1850–2850	N_2O	ν_3
		2850–4000	N_2O	$10^0 1 \leftarrow 00^0 0$
1.3	1850–2850	N_2O	ν_3	
	2850–4000	N_2O	$10^0 1 \leftarrow 00^0 0$	

Tab. 6.2: Kalibrierfaktoren der Reinwassermessungen. Diese wurden aus einem Vergleich von Linienpositionen der N_2O $10^0 1 \leftarrow 00^0 0$ -Bande mit Referenzpositionen [172] bestimmt.

Zelle	l (m)	Kalibrierfaktor -1 (10^{-7})
Kurz	0.249	$-1.573766(31)$
White	14.4/72.0	$3.0005090(90)$
	174.6	$2.8104(98)$

zu selbstkonsistenten Ergebnissen in einem Multispektrenfit sämtlicher Reinwassermessungen. Allerdings wurde während der Auswertung der Reinwasserspektren (Details siehe Abschnitt 6.5.2) bei einem Vergleich ermittelter Wasserdampf-Linienpositionen mit HITRAN12-Werten ein systematischer Unterschied festgestellt. Dieser ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die ermittelten Linienpositionen zeigten sich gegenüber HITRAN12 verschoben. Diese Abweichung ist offensichtlich vom Spektralbereich abhängig. Die spektrale Abhängigkeit kann zweierlei Ursache haben. Zum einen ist es denkbar, dass die Linienpositionen aus HITRAN12 relativ nicht korrekt sind, zum anderen könnte die Abweichung auf die ILS als Ursache hinweisen, da für die Bereiche $1850\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ und $2850\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ zwar verschiedene Parametrisierungen der ILS in der Auswertung verwendet wurden, jedoch dieselbe Kalibrierung angesetzt wurde. Um der Abweichung auf den Grund zu gehen, wurde ein Spektrum, in dem sowohl N_2O - als auch H_2O -Linien im Bereich $1850\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden waren, gefittet. Dabei wurden für beide Spezies Linienpositionen und -intensitäten angepasst. Der Gesamtdruck lag bei unter 0.1 mbar , so dass Druckverbreiterung vernachlässigt werden konnte. Mit den ermittelten N_2O -Linienpositionen wurde für dieses Spektrum unter Verwendung der Referenz-Linienpositionen ein Kalibrierfaktor ermittelt, und damit die Positionen der H_2O -Linien kalibriert. Da die H_2O - und N_2O -Linienpositionen aus einer Messung unter Verwendung derselben ILS ermittelt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die skalierten H_2O -Linienpositionen im Rahmen der Kalibrier- und Fitgenauigkeit korrekt sind. Diese Linienpositionen wurden nun mit denen verglichen, die im Multispektrenfit ermittelt wurden. Dabei wurde eine Abweichung festgestellt, die mit der systematischen Abweichung von HITRAN12-Positionen entspricht (in Abb. 6.7 als rote Linie dargestellt).

Für die Auswertung der Reinwasserspektren wurde der Bereich $1850\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Faktor, der aus dem Vergleich mit dem $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}$ -Spektrum ermittelt wurde, nachkalibriert. Dieser betrug $1+1.525(21)\cdot 10^{-8}$. Für den Bereich $2850\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ war eine solche Absolutkalibrierung nicht möglich, so dass die gewichtete mittlere Abweichung von HITRAN-Positionen ($1+3.481(19)\cdot 10^{-8}$, in Abb. 6.7 grün) zur Nachkalibrierung verwendet wurde.

Nach Abschluss der gesamten Auswertung standen neue Messungen von Wasserdampfabsorption im Spektralbereich von 3900 bis 4550 cm^{-1} zur Verfügung. Diese wurden analog zur bereits

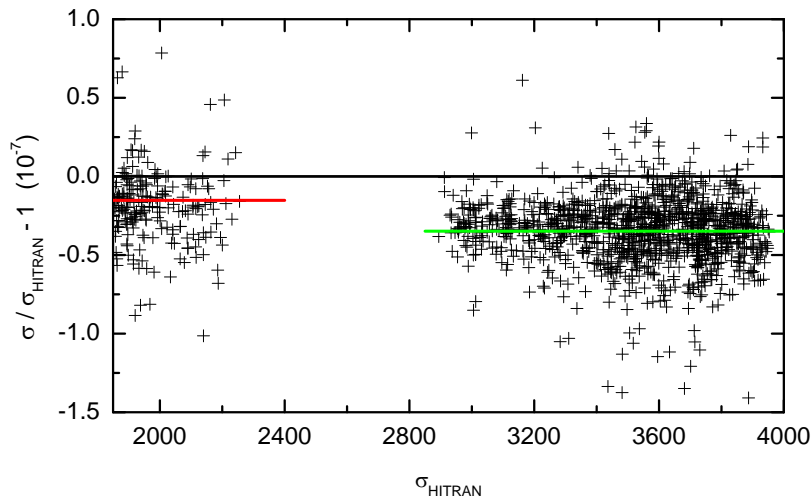


Abb. 6.7: Die in einem Multispektrenfit ermittelten Linienpositionen zeigen systematische spektralbereichabhängige Abweichungen von HITRAN-Werten. Aus diesem Grund wurde eine Absolutkalibrierung über eine gleichzeitige Messung von H_2O - und N_2O -Linien durchgeführt. Der daraus bestimmte Korrekturfaktor ist in rot dargestellt. Da eine solche Kalibrierung für den höherenergetischen Bereich nicht möglich war (siehe Text), wurde für diesen eine Korrektur in Größe der gewichteten mittleren Abweichung (grün) bestimmt.

beschriebenen Methode unter Nutzung der CO-Vibrationsbande $2 \leftarrow 0$ kalibriert. Zur Validierung der für den Bereich $2850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ genutzten Nachkalibrierung mit HITRAN12-Positionen als Referenz wurden für 270 Linien Positionen, die aus einem der neuen Spektren gewonnen wurden, mit solchen aus einer Messung dieser Arbeit¹² verglichen. Der Mittelwert der relativen Abweichungen betrug $-3.27 \cdot 10^{-9}$ mit einer Standardabweichung von $3.09 \cdot 10^{-7}$. Daraus kann geschlossen werden, dass systematische Fehler der Positionen in HITRAN12 nicht die Ursache der beobachteten Kalibrierproblematik sind, sondern diese eher auf die Ungenauigkeiten in der Charakterisierung der ILS zurückzuführen ist. Die ILS scheint somit einen messbaren Einfluss auf die Kalibrierung von Fourier-Transform-Spektrometern zu haben, selbst wenn Abweichungen in ihrer Form nicht erkennbar sind. Durch die gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten Positionen mit den Positionen aus den neuen Messungen wurde die Nachkalibrierung mit HITRAN12 als Referenz validiert.

Fremdverbreiterte Messungen. Für fremdverbreiterte Messungen wurde vorerst auf gleiche Weise verfahren wie für die Reinwassermessungen. Aus N_2O -Spektren, die unter den gleichen Messbedingungen wie die Wassermessungen aufgenommen wurden, wurden effektive Linienpositionen bestimmt und durch den Vergleich mit Referenzpositionen Kalibrierfaktoren ermittelt. Ausnahme bildeten die Kurzzellenmessungen mit 1.3 mm-Blende, für die keine N_2O -Messungen vorhanden waren. Für diese wurden Wasserspektren niedrigen Drucks ausgewertet und der Kalibrierfaktor aus einem Vergleich der Linienpositionen mit denen, die aus den Reinwasserauswertungen ermittelt wurden, bestimmt. Für Kurzzellenmessungen mit 1 mm-Blende wurde der (korrigierte) Kalibrierfaktor der Reinwassermessungen verwendet. Die Kalibrierfaktoren sind in Tab. 6.3 zusammengefasst. Aufgrund der bei der Auswertung der Reinwasserspektren gefundenen Problematik der Wellenzahlkalibrierung wurde bei der Auswertung der fremdverbreiterten Messungen verstärkt darauf

¹²Hierbei handelte es sich um Reinwassermessungen bei 296 K mit einem Druck von 1.0 mbar bzw. 0.75 mbar und einer Absorptionsstrecke von 168.0 m.

Tab. 6.3: Kalibrierfaktoren der fremdverbreiterten Wassermessungen.

Zelle	l (m)	d (mm)	Kalibrierfaktor -1 (10^{-7})
Kurz	0.249	1.3	3.062(19)
White	72.0	1.0	2.981(11)
		1.3	4.968(11)
	168.0	1.0	2.8733(96)
		1.3	4.5748(89)

geachtet, ob anhand der Fitresiduen eine fehlerhafte Kalibrierung bemerkt werden konnte. Dies war nicht der Fall. Alle separierten Linien konnten in sämtlichen Spektren durch Anpassung der Linienformparameter bis auf Rauschniveau angepasst werden (vgl. Abschnitt 6.5.2).

Abschließende Bemerkungen zur Kalibrierung der Wellenzahlachse. Aufgrund der Abhängigkeit der Wellenzahlkalibrierung von der bei Whitezellenmessungen eingestellten Absorptionsstrecke sollten Charakterisierungsmessungen zeitnah zu den Messungen und bei der gleichen Absorptionsstrecke durchgeführt werden. Eine zwischenzeitliche Justage der Optik sollte nach Möglichkeit vermieden werden. Des Weiteren ist eine spektrale Nähe der Kalibrierlinien zu den auszuwertenden Linien vorteilhaft. Die optimale Herangehensweise wäre eine weitere Absorptionszelle, gefüllt mit einem Kalibriergas niedrigen Drucks, im Strahlengang der Spektrometers, so dass in jedem aufgenommenen Spektrum Kalibrierlinien sichtbar sind. Anhand dieser könnten verlässliche spektrumspezifische Kalibrierfaktoren bestimmt werden.

6.4 Verunreinigungen und Isotopologenverhältnis

Verunreinigung der Reinwasserspektren. Neben Wasserlinien sind in den Spektren Absorptionslinien des CO_2 zu sehen. Diese sind auf eine Verunreinigung des Probengases zurückzuführen, die nicht vermieden werden konnte, da das in der Wasserprobe gelöste CO_2 nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Die stärksten Absorptionsbanden¹³ des CO_2 liegen in den Bereichen $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ und $3550\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, wobei die größten Intensitäten bei über $3.5 \cdot 10^{-18}\text{ cm molecule}^{-1}$ liegen. Aufgrund der Messmethode in dauerhaftem Probengasfluss und stetiger Evaporation von Wasserdampf aus der Flüssigphase änderte sich der CO_2 -Gehalt während der Reinwassermessungen. Opake Absorptionslinien einer sich stetig ändernden Teilchendichte lassen sich nicht durch eine Voigt-Funktion oder andere Linienprofile darstellen. Eine Modellierung der Bereiche starker CO_2 -Absorption ist daher nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der Bereich der stärksten Linien ($2280\text{--}2390\text{ cm}^{-1}$) von der Auswertung ausgeschlossen. Die Atmosphäre ist aufgrund der starken Absorption durch CO_2 ohnehin nicht durchlässig und der genannte Bereich für die Auswertung bodengebundener Atmosphärenmessungen ungeeignet. Die Absorptionslinien außerhalb dieses Bereichs sind hinreichend schwach, so dass eine Modellierung mit effektiven Linienparametern möglich war. Da die Linien aufgrund des mitunter hohen Wasserdampf-Partialdrucks von bis zu 20 mbar verbreitert sind, war eine Berücksichtigung im Multispektrenfit unpraktikabel, da dieser nur auf die Modellierung zweier Druckverbreiterungsmechanismen (Selbst- und Fremdverbreiterung) ausgelegt ist. Statt der Modellierung während des Fits wurde die Absorption durch CO_2 aus den Spektren herausgerechnet. Sämtliche Spektren, in denen Absorption durch CO_2 erkennbar war,

¹³Es handelt sich hier um die Banden $00^0 1 \leftarrow 00^0 0$, $01^1 1 \leftarrow 01^1 0$ und $10^0 1 \leftarrow 00^0 0$ des Hauptisotopologs sowie die Bande $00^0 1 \leftarrow 00^0 0$ des Isotopologs $^{13}\text{CO}_2$.

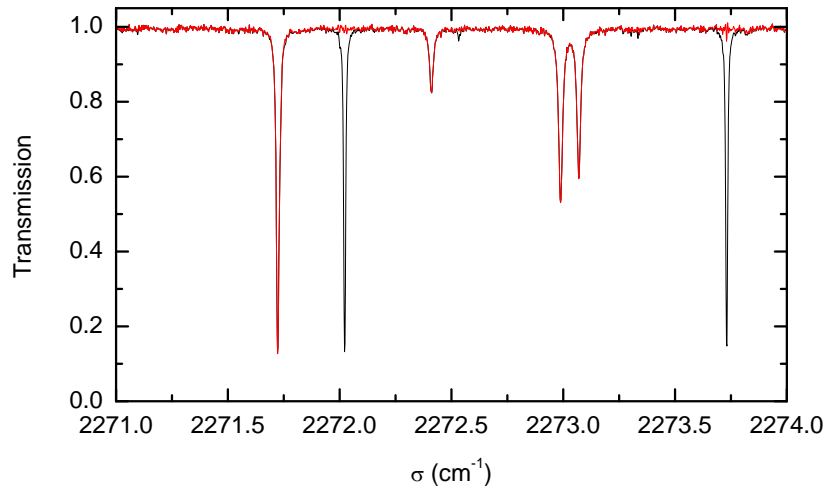


Abb. 6.8: Beispiel der Korrektur von CO₂-Signaturen bei Reinwassermessungen in der Kurzzelle. Die Transmission vor und nach der Korrektur sind in schwarz bzw. rot dargestellt.

wurden einzeln gefittet, wobei sowohl für die Wasserlinien als auch die CO₂-Linien ein Voigt-Profil verwendet wurde, bei dem Linienpositionen, -intensitäten und eine effektive Breite angepasst wurde. Die erhaltenen effektiven CO₂-Parameter wurden dann verwendet, um die Absorption durch CO₂ zu berechnen und das Spektrum zu korrigieren.

$$T_{\text{korr}} = \frac{T^{\text{mess}}}{T_{\text{CO}_2}^{\text{synth}}} = \frac{\text{ILS} \otimes (T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mon}} \cdot T_{\text{CO}_2}^{\text{mon}})}{\text{ILS} \otimes T_{\text{CO}_2}^{\text{mon}}} \quad (6.2)$$

Mit *korr*, *synth* und *mess* sind korrigierte, synthetische und gemessene Transmissionsspektren bezeichnet, *mon* kennzeichnet die monochromatische Transmission (ohne Einfluss des Messinstruments). Eine solche Herangehensweise ist nur gerechtfertigt, wenn die Breite der ILS deutlich unter der Breite der Linien liegt und die Linien als voneinander getrennt angesehen werden können. Diese Voraussetzung ist für die Reinwasserspektren erfüllt. Abbildung 6.8 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums mit der größten Säulendichte, jeweils vor und nach der Korrektur. Die in diesem Rahmen ermittelten CO₂-Partialdrücke wurden in einem Teilchenzahldichtefit mit HITRAN-Intensitäten als Referenz abgeschätzt. Sie lagen im Mittel bei etwa 0.7 μbar.

In zwei Spektren wurden Linien geringer Absorption gefunden, die einer Verunreinigung des Probgases durch OCS zugeschrieben werden konnten. Der höchste ermittelte Partialdruck betrug etwa 5.6 nbar. Die stärkste Linie im Spektralbereich hatte eine Absorption von etwa 2%. Die Absorption durch OCS wurde in gleicher Weise korrigiert wie die des CO₂.

Verunreinigungen der fremdverbreiterten Messungen. Im Gegensatz zu den Reinwasserspektren ist die Konzentration von Verunreinigungen bei den Messungen von Gasmischungen konstant. Dies liegt an der Herstellungsmethode des Probgases, das vor der Messung gut durchmischt wird. Dies ermöglicht es, spektrale Signaturen durch Fremdmoleküle während des Fits in gleicher Weise zu behandeln wie Wasserlinien. Die Partialdrücke der Fremdmoleküle wurden durch Einzelspektrenfits, gefolgt von Anpassung der Teilchenzahldichte mit HITRAN12-Referenzintensitäten, ermittelt. In den fremdverbreiterten Messungen bei Raumtemperatur wurden spektrale Signaturen von

Tab. 6.4: Isotopologe des Wassermoleküls, ihre Häufigkeit und maximale Linienintensität im Bereich 1850–4000 cm⁻¹ nach HITRAN12 [3].

Isotopolog	Häufigkeit	S_{\max} (cm molecule ⁻¹)
H ₂ ¹⁸ O	1.99983·10 ⁻³	4.852·10 ⁻²²
H ₂ ¹⁷ O	3.71844·10 ⁻⁴	9.144·10 ⁻²³
HDO	3.10693·10 ⁻⁴	1.751·10 ⁻²³
HD ¹⁸ O	6.23003·10 ⁻⁷	3.566·10 ⁻²⁶
HD ¹⁷ O	1.15853·10 ⁻⁷	2.570·10 ⁻²⁶

Tab. 6.5: Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktoren der Isotopologe H₂¹⁸O, H₂¹⁷O und HDO.

Isotopolog	T (°C)	α_{eq}
H ₂ ¹⁸ O	25.3	1.0094 [183]
H ₂ ¹⁷ O	25.3	1.0050 [183]
HDO	20	1.0850 [184]

CO₂, CO und CH₄ gefunden. In wenigen Messungen bei hoher und niedriger Temperatur wurde Absorption durch Methanol entdeckt. Die Kontamination durch Methanol erfolgte vermutlich durch ein Leck in der Temperiermittelzuführung der Spiegelkühlung, das sich erst beim Abkühlen ergeben hat. Für die Modellierung der Methanol-Absorption wurden Absorptionsquerschnitte von Harrison *et al.* [182] verwendet, an die zur Interpolation in Druck und Temperatur ein Polynom zweiten Grades angepasst wurde. Der Methanolgehalt der Messungen wurde manuell ermittelt, so dass im Spektralbereich der maximalen Absorption im Spektrum die Residuen visuell minimiert wurden. Sämtliche ermittelten Partialdrücke der Verunreinigungen lagen unter 0.5 µbar.

Umgang mit den Isotopologen H₂¹⁸O, H₂¹⁷O und HDO. Für Reinwassermessungen wurde kontinuierlich Wasserdampf aus einem mit flüssigem Wasser gefüllten Reservoir verdampft und durch die Zelle geleitet. Für die Herstellung der Gasmischungen für fremdverbreiterte Messungen wurde teilweise dieselbe Wasserprobe verwendet. Die Isotopologe des Wassers besitzen unter anderem aufgrund der unterschiedlichen Massen verschiedene Dampfdrücke, so dass sich die Zusammensetzung des flüssigen Wassers und damit die Zusammensetzung des evaporierten Gases ändert. In Tab. 6.4 sind die natürlichen Häufigkeiten der Isotopologe nach HITRAN12 und die jeweils maximale Linienintensität zusammengefasst. Die Isotopologe mit Linien messbarer Intensität sind H₂¹⁸O, H₂¹⁷O und HDO. Das unterschiedliche Verhalten bei Evaporation der Isotopologe spiegelt sich in den sogenannten Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktoren α_{eq} wider. Diese geben das Verhältnis der Zusammensetzung im Gleichgewicht zwischen Flüssig- (l) und Gasphase (v) des Wassers an.

$${}^{18/17}\alpha_{\text{eq}} = \frac{([\text{H}_2^{18/17}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}])_l}{([\text{H}_2^{18/17}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}])_v} \quad (6.3)$$

$${}^{\text{D}}\alpha_{\text{eq}} = \frac{([\text{HDO}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}])_l}{([\text{HDO}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}])_v} \quad (6.4)$$

Auffällig ist, dass HDO im Vergleich zu den anderen häufigen Isotopologen einen deutlich größeren Faktor aufweist. Bei stetiger Evaporation aus der Flüssigphase ändert sich somit v. a. die Häufigkeit des HDO. Aus diesem Grund wurde der HDO-Gehalt jeder Messung, die signifikante

Absorption durch HDO aufwies, separat bestimmt. Dazu wurden Einzelspektrenfits der Messungen durchgeführt und effektive Linienintensitäten bestimmt. Durch Teilchenzahldichtefits wurden jeweils Faktoren ermittelt, die im Multispektrenfit für die Skalierung der HDO-Teilchenzahldichte verwendet wurden. Als Referenz für die Teilchenzahldichtefits bei Reinwassermessungen wurde HI-TRAN12 verwendet. Für fremdverbreiterte Messungen wurden die Ergebnisse der Auswertung der Reinwassermessungen als Referenz genutzt. Die ermittelten Faktoren f_{HDO} sind in Tab. B.2–B.4 aufgeführt.

Aufgrund der geringeren Abweichung der H_2^{18}O - und H_2^{17}O -Verdunstungsraten von der des Hauptisotopologs wurde die Zusammensetzung für diese Isotopologe nicht spektrenspezifisch angepasst.

Wegen der Unkenntnis der genauen Zusammensetzung der Wasserprobe konnten keine absoluten, sondern nur relative Linienintensitäten für die Isotopologe H_2^{18}O , H_2^{17}O und HDO bestimmt werden.

6.5 Bestimmung von Linienparametern

Die Bestimmung von Linienparametern erfolgte in drei Schritten, die in Abb. 6.9 schematisch dargestellt sind. Eine detaillierte Beschreibung der als „Auswertung“ bezeichneten Blöcke erfolgt in Abschnitt 6.5.2. Im ersten Schritt wurden die Reinwassermessungen, die bei oder nahe 296 K aufgenommen wurden, ausgewertet. Dabei wurden Linienpositionen, -intensitäten sowie Selbst-Linienformparameter bestimmt. Abbildung 6.10 zeigt einen Überblick des gemessenen Bereichs der niedrigsten und höchsten gemessenen Säulendichte. Im folgenden Schritt wurden unter Verwendung der bereits bestimmten Parameter die fremdverbreiterten Messungen bei Raumtemperatur analysiert und Fremd-Linienformparameter ermittelt. Im letzten Schritt wurden die Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Profilparameter aus Messungen bei niedriger und hoher Temperatur bestimmt. Die Beschreibung der Messungen finden sich in Abschnitt 4.2. Die durchgeführten Messungen sind in Tab. B.2–B.4 zusammengefasst.

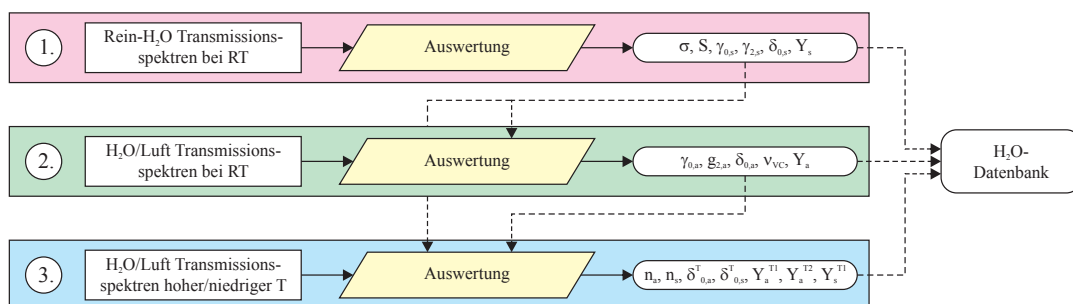


Abb. 6.9: Prinzipielle Vorgehensweise der dreistufigen Bestimmung von Linienparametern. Im ersten Schritt wurden Reinwassermessungen ausgewertet und Linienpositionen, Intensitäten sowie Selbst-Linienformparameter bestimmt. Die Ergebnisse wurden im zweiten Schritt verwendet, um aus fremdverbreiterten Messungen Fremd-Linienformparameter abzuleiten. Der letzte Schritt bestand aus der Auswertung von Messungen bei hohen und niedrigen Temperaturen.

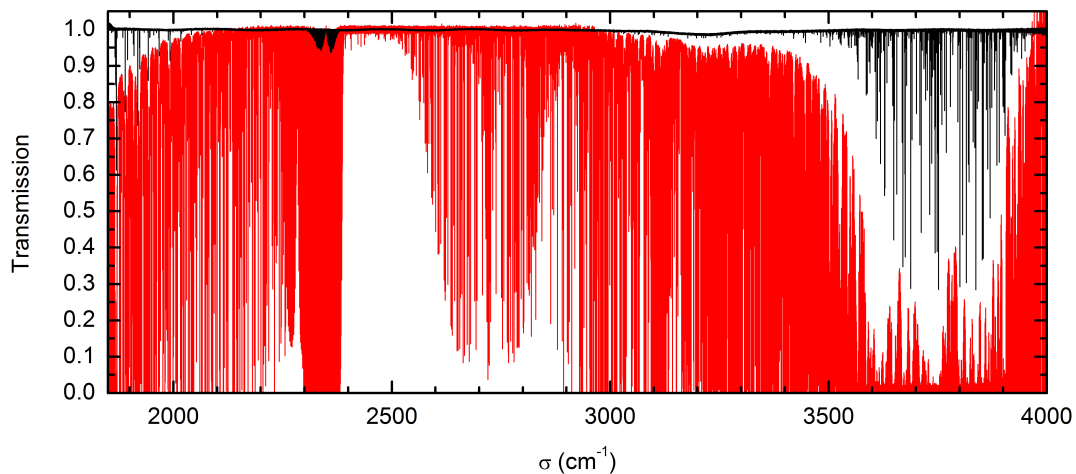


Abb. 6.10: Reinwasser-Transmissionsspektren der niedrigsten und höchsten gemessenen Säulendichten (0.1 mbar/24.9 cm und 20 mbar/174.6 m).

6.5.1 Konfiguration der Multispektrenfit-Software

Die Software wurde zur Auswertung der Spektren folgendermaßen konfiguriert. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise ist in Abschnitt 5.1 gegeben.

- *Datenbasis.* Als Ausgangspunkt für Linienparameter wurde HITRAN12 gewählt. Die Werte wurden für Linienparameter, die nicht gefittet wurden, und als Startwerte für Fitparameter verwendet.
- *Schwache Linien.* Linien, die nicht in mindestens einem Spektrum eine Absorption von mindestens 20 % des lokalen RMS-Rauschens aufwiesen, wurden vernachlässigt.
- *Wellenzahlbereich.* Aufgrund der starken CO₂-Bande wurden als auszuwertende Spektralbereiche die Abschnitte 1850–2280 cm⁻¹ und 2390–4000 cm⁻¹ gewählt.
- *Gefittete Linien.* Nur Linien, die in mindestens einem Spektrum eine Absorption aufwiesen, die mehr als das fünffache des lokalen RMS-Rauschens betrug, wurden für eine Anpassung von Linienparametern in Betracht gezogen.
- *Zustandssumme.* Zur Temperaturkonversion von Linienintensitäten wurde die Zustandssumme nach [3, 174] verwendet.
- *Größe der microwindows.* Als Größe der *microwindows* wurden 0.25–0.75 cm⁻¹ für Reinwassermessungen und 0.5–3 cm⁻¹ für fremdverbreiterte Messungen festgelegt.
- *Baseline.* Die *baseline* wurde als Polynom zweiten Grades angepasst.
- *ILS.* Zur Berechnung der instrumentellen Linienprofilfunktion wurden Modulationseffizienzen genutzt, die vorher mit LINEFIT ermittelt wurden. Die Berechnung der ILS im Spektralraum erfolgte bis zu einem Abstand von der Mitte, der 80 Nulldurchgängen der sinc-Funktion entsprach.
- *Interne Auflösung.* Die Berechnungen von Transmissionen und der Faltung mit der ILS erfolgte intern mit einer erhöhten Auflösung. Diese entsprach dem vierfachen des Datenpunktabstands der Messungen.

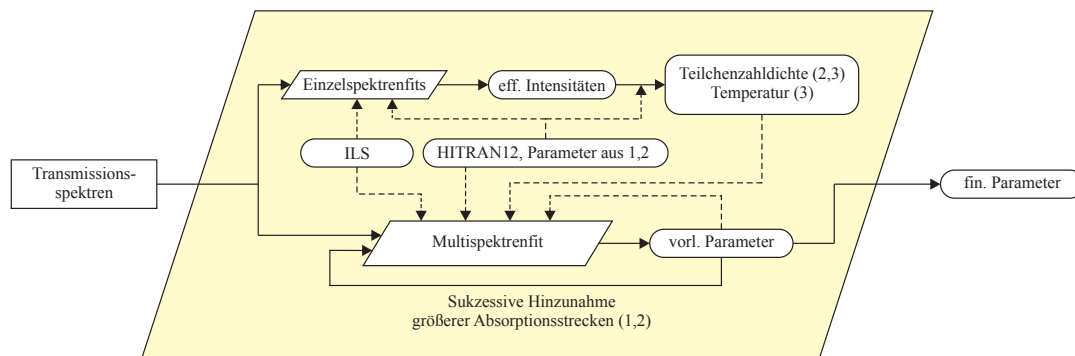


Abb. 6.11: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Linienparameter. Mit 1, 2 und 3 sind die drei Schritte (vgl. Abb. 6.9) bezeichnet. Eine Bestimmung der Teilchenzahldichte wird z. B. nicht in Schritt 1 durchgeführt.

Bei Nutzung der Software im automatischen Modus wurden die Auswahl der Fitparameter nach erfolgtem Fit eines *microwindows* unter Umständen angepasst und der Fit nochmals durchgeführt. Dies war der Fall, wenn statistische Fehler von gefitteten Parametern größer als 100 % oder der Betrag der Korrelationskoeffizienten zweier Parameter größer als 0.99 waren. Die Festsetzung der Grenze der Korrelation beruht auf Erfahrungen bei der Auswertung. Es hat sich gezeigt, dass Parameter mit einem Korrelationskoeffizienten unter 0.99 noch hinreichend gut unterschieden werden können. Bei Parameterkorrelationen unter 0.99 und reduzierter Parameterauswahl waren Strukturen in Fitresiduen erkennbar.

6.5.2 Multispektrenfit der Wassermessungen

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise der Auswertung der Transmissionspektren beschrieben. Sie ist schematisch in Abb. 6.9 und 6.11 dargestellt.

Reinwassermessungen. Die Auswertung erfolgte durch sukzessive Multispektrenfits, wobei mit den Kurzzellenmessungen begonnen wurde und bei jeder Iteration Messungen der nächstgrößeren Absorptionsstrecke hinzugenommen wurden. Die in der jeweils vorangegangenen Iteration ermittelten Linienparameter wurden dabei als Startwerte verwendet. Parameter, die in einer Iteration gefittet wurden, wurden in jeder folgenden Iteration wiederum angepasst.

Die *microwindows* wurden bei jeder Iteration automatisch von der Software festgelegt. Die Fits wurden vorerst im automatischen Modus durchgeführt und anschließend die Residuen visuell überprüft. Dabei wurden *microwindows* identifiziert, bei denen es notwendig war, Linienparameter an- oder abzuwählen. Diese *microwindows* wurden anschließend interaktiv gefittet und die Ergebnisse mit denen des automatischen Durchlaufs vereint.

Für den Fit der Reinwasserspektren wurde die HTP-Implementierung mit *line mixing* verwendet. Um die gemessenen Spektren gleichzeitig bis auf Rauschniveau zu fitten, war es notwendig, neben den Parametern, die in HITRAN gelistet sind, auch die Selbstverschiebung $\delta_{0,s}$ sowie in den meisten Fällen die Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,s}$ anzupassen. Wurden diese Parameter nicht berücksichtigt, waren in den Residuen druckabhängige Asymmetrien bzw. eine W-förmige Struktur sichtbar. Dies ist in Abb. 6.12a dargestellt. In einigen Fällen war es notwendig, Selbst-*line mixing* (Y_s) anzupassen. Ein deutliches Beispiel hierfür ist in Abb. 6.12b gezeigt. Sämtliche weiteren Nicht-Voigt-Parameter des Profils wurden auf Null gesetzt.

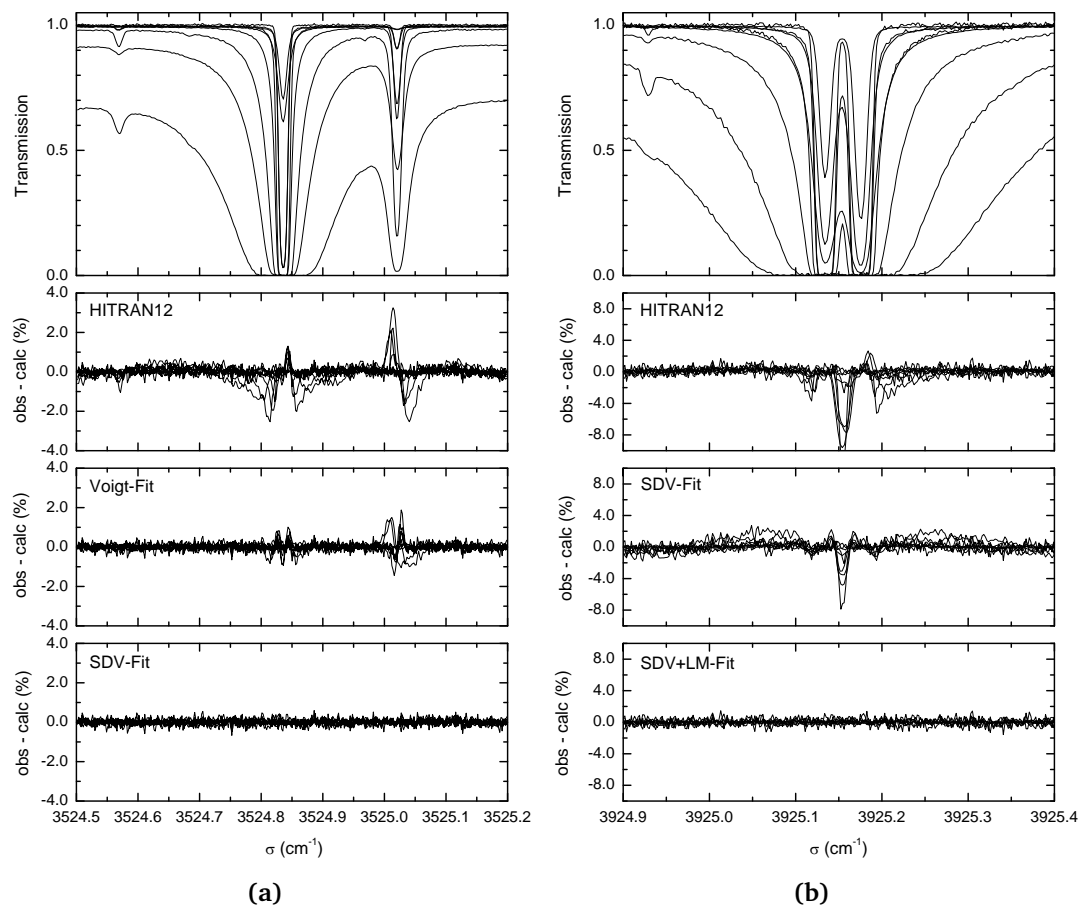


Abb. 6.12: Ausschnitte aus gefitteten *microwindows* von Reinwasserspektren zusammen mit Residuen aus Fits mit verschiedenen Linienprofilen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Spektren dargestellt, die ein ausreichendes SNR aufweisen, so dass Strukturen in den Residuen erkennbar sind. Mit HITRAN12 sind die Residuen gekennzeichnet, die man erhält, wenn keine Linienparameter angepasst werden, sondern HITRAN12-Werte verwendet werden. Die angepassten Parameter der Fits mit verschiedenen Linienprofilen sind:

$$\begin{aligned}
 \text{Voigt-Fit:} & \quad \sigma, S, \gamma_{0,s} \\
 \text{SDV-Fit:} & \quad \sigma, S, \gamma_{0,s}, \gamma_{2,s}, \delta_{0,s} \\
 \text{SDV+LM-Fit:} & \quad \sigma, S, \gamma_{0,s}, \gamma_{2,s}, \delta_{0,s}, Y_s
 \end{aligned}$$

(a) Die Residuen können durch Anpassung der Voigt-Parameter im Vergleich zu HITRAN12 deutlich reduziert werden. Zur Modellierung der Messungen bis auf Rauschniveau ist jedoch die Anpassung der Geschwindigkeitsabhängigkeit und der Selbstverschiebung notwendig.

(b) Einige Linien zeigen deutliches *Selbst-line mixing*. Durch Anpassung von Rosenkranz-Parametern Y_s können die Messungen bis auf Rauschniveau modelliert werden.

Fremdverbreiterte Messungen. Vor der Auswertung der fremdverbreiterten Messungen wurde der Wasserdampfgehalt in den Gasmischungen spektroskopisch bestimmt. Dazu wurde für jede Messung ein Einzelspektrenfit durchgeführt, wobei Linienpositionen, -intensitäten, -breiten und teilweise die Geschwindigkeitsabhängigkeit angepasst wurden. Mit den ermittelten (effektiven) Linienintensitäten wurde ein Teilchenzahldichtefit durchgeführt, wobei die Intensitäten der Auswertung der Reinwassermessungen als Referenz genutzt wurden. Für die Kurzzellenmessungen ergaben sich Faktoren bis zu ca. 1.15. Die ermittelten Faktoren für Whitezellenmessungen lagen in der überwiegenden Zahl der Fälle zwischen 0.99 und 1.01. Dies macht deutlich, dass die Probengasherstellung im Mischtopf mit magnetischem Rührwerk der Methode, die für die Kurzzellenmessungen angewendet wurde, überlegen ist. Für den Fit der fremdverbreiterten Messungen wurden die Wasserdampf-Partialdrücke entsprechend der Teilchenzahldichtefaktoren angepasst. In gleicher Weise wurde für die Bestimmung des HDO-Gehalts vorgegangen, wie bereits in Abschnitt 6.4 dargestellt.

Die Auswertung erfolgte ähnlich der der Reinwassermessungen durch sukzessive Multispektrenfits unter iterativer Hinzunahme von Messungen größerer Absorptionsstrecke. Für die Modellierung der Linien wurde wiederum das HTP mit *line mixing* verwendet, wobei für Linienpositionen, -intensitäten und Selbst-Linienformparameter die Ergebnisse der Auswertung der Reinwasserspektren verwendet wurden. Diese wurden im Fit nicht angepasst. Um die Spektren bis auf Rauschniveau anzupassen, war es notwendig, neben den in HITRAN gelisteten Parametern die Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,a}$, *line mixing* Y_a und in einigen Fällen den Dicke-Parameter $\nu_{VC,a}$ anzupassen. $\gamma_{2,a}$ wurde entsprechend der automatischen Parameterwahl als Fitparameter ausgewählt. Die Auswahl von Y_a und $\nu_{VC,a}$ erfolgte nach visueller Überprüfung der Residuen des Fits. Wenn trotz Anpassung von $\gamma_{2,a}$ W- bzw. M-förmige Residuen gerade bei niedrigem und hohem Gesamtdruck sichtbar waren, wurde $\nu_{VC,a}$ mit angepasst. Bei asymmetrischen Residuen wurde Y_a zusätzlich als Fitparameter gewählt. Abbildung 6.13 zeigt Messungen und Residuen von Fits fremdverbreiteter Messungen mit verschiedenen Linienprofilen bzw. unterschiedlicher Parameterauswahl.

In einem letzten Schritt wurde unter Verwendung der ermittelten Parameter für eine Auswahl an *microwindows*, die einzelne Linien mittlerer Absorption enthielten, zusätzlich ein Teilchenzahldichtefaktor für jedes Spektrum angepasst. Der Mittelwert der Teilchenzahldichtefaktoren verschiedener *microwindows* wurde zur Feinanpassung des Wasserdampf-Partialdrucks verwendet. Die erhaltenen Teilchenzahldichtefaktoren f , die sich aus dem Fit aus Einzelspektren und der Feinanpassung ergaben, sind in Tab. B.3 aufgeführt. Diese wurden in einer finalen Fitrunde der Linienparameter genutzt.

Messungen mit niedriger und hoher Temperatur. Als erster Schritt der Auswertung der Spektren niedriger und hoher Temperatur wurden Einzelspektrenfits durchgeführt, um im Rahmen eines nT-Fits die Temperaturen und Teilchenzahldichten zu bestimmen. Als Referenzdaten wurden die Ergebnisse der Auswertungen von Raumtemperaturspektren genutzt. Die gefitteten Temperaturen T_{fit} und Teilchenzahldichtefaktoren f sind in Tab. B.4 des Anhangs gelistet und wurden im Multispektrenfit verwendet. Auch hier weichen die Teilchenzahldichtefaktoren nur in Ausnahmen um mehr als 1 % von 1 ab.

Da insgesamt nur 15 Spektren bei niedriger und hoher Temperatur ausgewertet wurden und Linienparameter bei Raumtemperatur durch die vorangegangenen Auswertungen als hinreichend gut bestimmt angesehen wurden, wurde der Fit im Gegensatz zur Auswertung der Raumtemperaturmessungen nicht iterativ durchgeführt. Stattdessen wurden schon in der ersten Runde alle Spektren gefittet, wobei vorerst nur die Parameter n_a und n_s angepasst wurden. Die Auswahl der zu fittenden Parameter wurde folgendermaßen getroffen: Wenn sowohl $\gamma_{0,a}$ als auch $\gamma_{0,s}$ in der Auswertung der Raumtemperaturmessungen bestimmt wurden, wurden n_a und n_s getrennt gefittet.

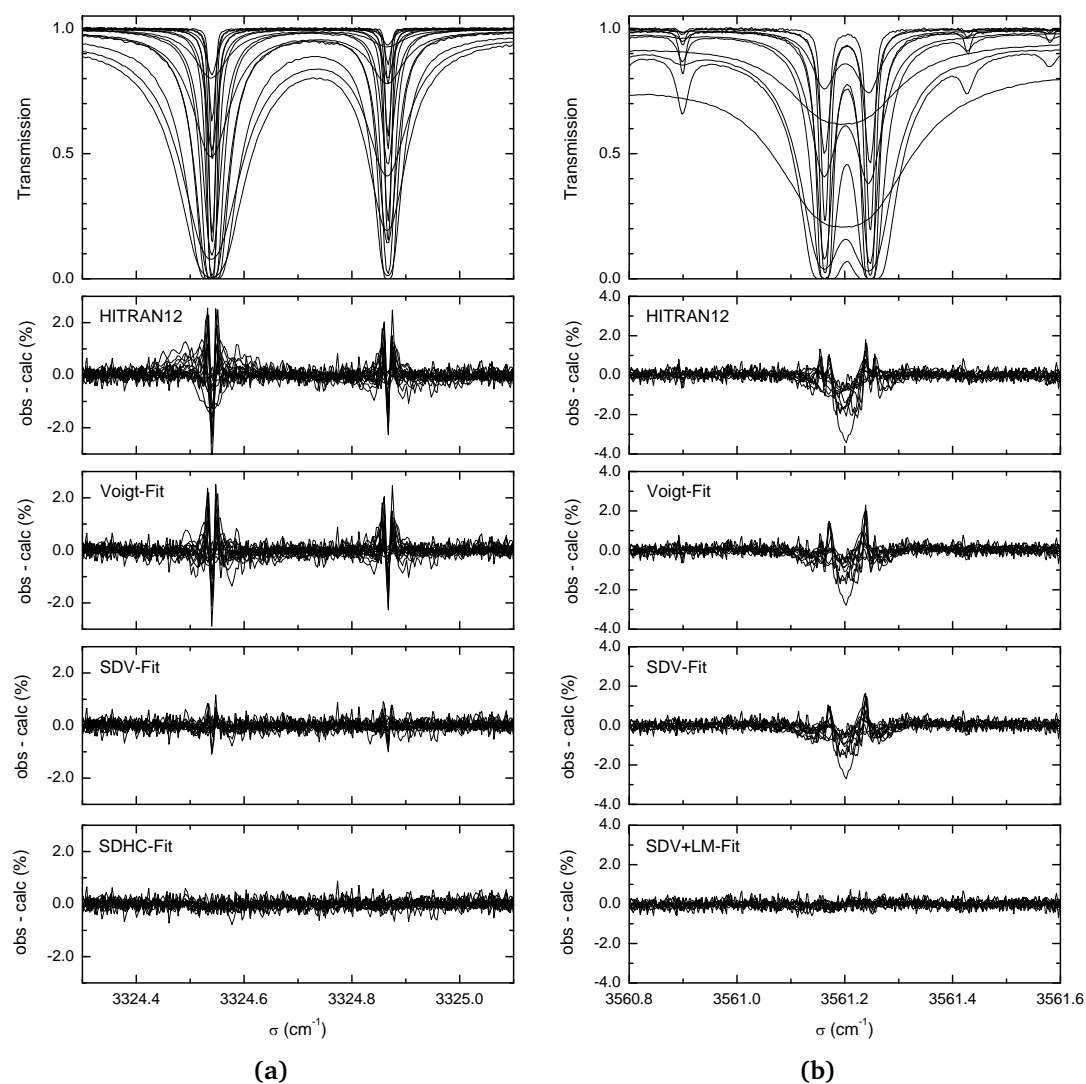


Abb. 6.13: Ausschnitte aus gefitteten *microwindows* von fremdverbreiterten Messungen zusammen mit Residuen aus Fits mit verschiedenen Linienprofilen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Spektren dargestellt, die ein ausreichendes SNR aufweisen, so dass Strukturen in den Residuen erkennbar sind. Mit HITRAN12 sind die Residuen gekennzeichnet, die man erhält, wenn keine Linienparameter angepasst werden, sondern die Linienparameter aus der Auswertung der Reinwassermessungen sowie HITRAN12-Werte für $\gamma_{0,a}$ und $\delta_{0,a}$ verwendet werden.

Die angepassten Parameter der Fits mit verschiedenen Linienprofilen sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Voigt-Fit:} & \gamma_{0,a}, \delta_{0,a} \\ \text{SDV-Fit:} & \gamma_{0,a}, \gamma_{2,a}, \delta_{0,a} \\ \text{SDHC-Fit:} & \gamma_{0,a}, \gamma_{2,a}, \delta_{0,a}, \nu_{VC,a} \\ \text{SDV+LM-Fit:} & \gamma_{0,a}, \gamma_{2,a}, \delta_{0,a}, Y_a \end{array}$$

(a) Die Residuen können durch Anpassung der Voigt-Parameter im Vergleich zu HITRAN12 reduziert werden. Zur Modellierung der Messungen bis auf Rauschniveau ist jedoch die Anpassung der Geschwindigkeitsabhängigkeit und des Dicke-*narrowings* notwendig.

(b) Einige Linien zeigen deutliches *line mixing*. Erst durch Anpassung der Rosenkranz-Parameter Y_a können die Messungen bis auf Rauschniveau modelliert werden.

Wurde nur einer der beiden Parameter bestimmt, wurde ein gemeinsames n sowohl für Selbst- als auch Fremdverbreiterung angepasst. Die Fitparameterauswahl wurde angepasst, wenn $n_{a/s} < 0$ oder $n_{a/s} > 2$ waren (analog der Auswertung in [169]). In solchen Fällen wurde der entsprechende Parameter nicht gefittet. Stattdessen wurde entweder ein gemeinsames n oder der HITRAN12-Wert verwendet. In gleicher Weise wurde mit Fitparametern verfahren, die einen statistischen Fehler von über 100 % oder eine Korrelation von über 0.99 aufwiesen. Die Temperaturabhängigkeit der Druckverschiebung ($\delta_{0,a/s}^T$) wurde nur angepasst, wenn Residuen sichtbar waren, die durch den Fit des Parameters reduziert werden konnten. Zusätzlich war Voraussetzung, dass der entsprechende Parameter bei Raumtemperatur ermittelt wurde. Für die Temperaturabhängigkeit des *line mixings* wurde in ähnlicher Weise verfahren. Die Parameter wurden nur angepasst, wenn dadurch Residuen reduziert werden konnten. Dies war nur in wenigen Fällen möglich, da die Messungen bei einem Gesamtdruck von maximal 100 mbar aufgenommen wurden und somit der Einfluss des *line mixings* meist zu gering oder nicht von der Druckverschiebung unterscheidbar war. Dies macht deutlich, dass zur Bestimmung von Temperaturabhängigkeiten der Druckverschiebung und des *line mixings* Messungen niedriger und hoher Temperaturen bei verschiedenen Drücken und Mischungsverhältnissen notwendig gewesen wären. Eine Abgrenzung der Selbst- und Fremdparameter wäre durch zusätzliche temperaturabhängige Messungen der Reinsubstanz möglich.

In den Spektren hoher Temperatur waren Linien sichtbar, die aufgrund ihrer hohen LSE bei Raumtemperatur keine messbare Absorption aufwiesen. Diese wurden vorerst mit einem Voigt-Profil unter Nutzung der HITRAN12-Linienparameter modelliert. Diese Modellierung war in vielen Fällen nicht ausreichend genau, so dass solche Linien effektiv unter Anpassung von Linienpositionen, -intensitäten, -breiten und evtl. auch *speed-dependence* gefittet wurden. Die so ermittelten Parameter wurden nach Abschluss der Auswertung verworfen, da keine Information zu deren Temperaturabhängigkeit ermittelt werden konnte¹⁴.

In Spektren niedriger Temperatur konnten einige Linien durch Anpassung der o. g. Parameter nicht bis auf Rauschniveau angepasst werden, vielmehr waren W-förmige Residuen sichtbar. Es hat sich herausgestellt, dass sich solche Linien durch Anpassung von $\nu_{VC,a}$ und $\gamma_{2,a}$ fitten ließen. Bei Raumtemperatur wurde für solche Linien nur $\gamma_{2,a}$, nicht aber $\nu_{VC,a}$, ermittelt. Das Auftreten von Residuen bei niedriger Temperatur kann mehrere Gründe haben. Zum einen wäre es denkbar, dass durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Γ_0 und ν_{VC} die Parameter bei niedriger Temperatur unterscheidbar werden. Zum anderen mag die Temperaturabhängigkeit von ν_{VC} (Gl. 2.63) nicht korrekt modelliert sein. Außerdem könnte eine fehlerhafte angenommene Temperatur der Spektren Ursache solcher Residuen sein, da die Doppler-Breite in solch einem Fall fehlerhaft wäre. Da die Ursache der Residuen nicht abschließend ermittelt werden konnte, sind die gefitteten Parameter zur Temperaturabhängigkeit von $\Gamma_{0,2}$ für solche Fälle als effektiv anzusehen.

6.6 Fehlerabschätzung

Für jeden ermittelten Linienparameter wurde die Genauigkeit, aufgeschlüsselt nach Fehlerquellen, abgeschätzt. Neben den statistischen Fehlern, die direktes Ergebnis des *least squares fit* sind, wurden die Beiträge systematischer Fehlerquellen untersucht. Ursachen systematischer Fehler sind die Ungenauigkeit des gemessenen Drucks p , der gemessenen Temperatur T und der Absorptionsstrecke l . Zusätzlich muss der Einfluss der Ungenauigkeit der verwendeten Kalibrierung, der Parametrisierung der ILS sowie die Fehler genutzter Linienparameter, die während des Fits nicht angepasst wurden, berücksichtigt werden. Bei fremdverbreiterten Messungen kommt der Fehler der Bestimmung der

¹⁴Sämtliche Hochtemperaturmessungen wurden bei ca. 350 K aufgenommen.

Tab. 6.6: Zusammenfassung der Größen, deren Ungenauigkeiten in die Fehler gefitteter Linienparameter fortgepflanzt wurden. Die fehlerbehafteten Größen sind entweder Messwerte (p_{tot} , T , l), im Falle von fremdverbreiterten Messungen gefittete Werte ($p_{\text{H}_2\text{O}}$, T_{fit}) oder Parameter, die während des entsprechenden Auswertungsschritt nicht angepasst wurden. Im Falle von Reinwassermessungen handelt es sich hierbei nur um den Temperaturexponenten der Selbstverbreiterung n_s .

Auswertungsschritt	Fehlerbehaftete Größe	Fortgepflanzt in Fehler von
Reinwasser	$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{tot}}$	$S, \gamma_{0,s}, \gamma_{2,s}, \delta_{0,s}, Y_s$
	l, T	S
	n_s	$\gamma_{0,s}, \gamma_{2,s}$
	ILS	$\sigma, S, \gamma_{0,s}, \gamma_{2,s}, \delta_{0,s}, Y_s$
Fremdverbreitert	Kalibrierung	σ
	$p_{\text{tot}}, p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ILS}$	$\gamma_{0,a}, \gamma_{2,a}, \delta_{0,a}, \nu_{\text{VC},a}, Y_a$
	T, n_a	$\gamma_{0,a}, \gamma_{2,a}$
	$\gamma_{0,s}$	$\gamma_{0,a}$
	$\gamma_{2,s}$	$\gamma_{2,a}$
	$\delta_{0,s}$	$\delta_{0,a}$
Hoch-/Tieftemperatur	Y_s	Y_a
	p_{tot}	$n_a, \delta_{0,a}^T, Y_a^{T1}, Y_a^{T2}$
	$p_{\text{H}_2\text{O}}, T_{\text{fit}}, \text{ILS}$	$n_a, n_s, \delta_{0,a}^T, \delta_{0,s}^T, Y_a^{T1}, Y_a^{T2}, Y_s^{T1}$
	$\gamma_{0,a}$	n_a
	$\gamma_{0,s}$	n_s
	$\delta_{0,a}$	$\delta_{0,a}^T$
	$\delta_{0,s}$	$\delta_{0,s}^T$
	σ	$\delta_{0,a}^T, \delta_{0,s}^T$
	$Y_{0,a}$	$Y_{0,a}^{T1}, Y_{0,a}^{T2}$
	$Y_{0,s}$	$Y_{0,s}^{T1}$

Teilchenzahldichte und bei Messungen bei niedriger und hoher Temperatur die Ungenauigkeit der gefitteten Temperatur hinzu.

Tabelle 6.6 fasst die Größen zusammen, deren Ungenauigkeiten in gefittete Linienparameter fortgepflanzt wurden. Zum Beispiel hat im Fall von Reinwasserspektren die Ungenauigkeit der Druckmessung direkten Einfluss auf den Fehler aller ermittelten Linienparameter (mit Ausnahme der Position), die Ungenauigkeit der Temperatur und der Absorptionsstrecke allerdings nur auf gefittete Linienintensitäten. Die Unkenntnis des Temperaturexponenten n_s der Selbstverbreiterung wirkt sich auf die Genauigkeit der Parameter $\gamma_{0/2,s}$ aus. Die ILS- Ungenauigkeit kann alle gefitteten Parameter beeinflussen. Die Kalibrierungenauigkeit spiegelt sich allein in den Linienpositionen in nennenswerter Größe wieder. Da die Auswertung der Wasserspektren in einem dreistufigen Verfahren durchgeführt wurde (Reinwasser, fremdverbreitert, Hoch-/Tieftemperaturmessungen), und die Linienparameter der jeweils vorangegangenen Auswertestufen in den folgenden festgehalten wurden, wurden auch die Ungenauigkeiten dieser Parameter fortgepflanzt.

Fehlerbehaftete Messgrößen, Fitwerte und Linienparameter. Ungenauigkeiten von Messgrößen (p_{tot} , T , l) und von gefitteten Werten bei fremdverbreiterten Messungen ($p_{\text{H}_2\text{O}}$, T_{fit}) sowie die Fehler von Linienparametern, die in einem Auswerteschritt nicht angepasst werden, haben im Allgemeinen einen spektren- und/oder linienspezifischen Einfluss auf die Genauigkeit ermittelter Linienparameter. Zum Beispiel haben die Ungenauigkeiten der Absorptionsstrecken der Kurz- und der Whitezelle einen unterschiedlichen Einfluss auf ermittelte Linienintensitäten, da die Information über Intensitäten schwacher Linien ausschließlich aus Whitezellenspektren stammt, so dass die Zellenlängenauigkeit der Kurzzelle sich nicht in die Fehler kleiner Linienintensitäten fort-

pflanzt. Aus diesem Grund wurde die Auswirkung fehlerbehafteter Größen auf Linienparameter spektrenspezifisch quantifiziert und anschließend entsprechend dem Informationsbeitrag der jeweiligen Spektren gewichtet gemittelt.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Fortpflanzung von Ungenauigkeiten in Parameterfehler dargelegt. Spektrenspezifische Parameterfehler werden mit $\sigma_{s,p}^x$ bezeichnet, wobei das Spektrum, der jeweilige Parameter und die fehlerbehaftete Messgröße durch s , p und x_s angegeben werden¹⁵.

Für Linienintensitäten S ergeben sich die Fehler $\sigma_{s,S}^x$ für $x = p_{\text{H}_2\text{O}}, l, T$ aus der Proportionalität des Absorptionskoeffizienten α zur Linienintensität, zur Absorptionstrecke und zur Teilchendichte, die über das ideale Gasgesetz mit dem Substanzdruck und der Temperatur zusammenhängt. Die Proportionalität bedingt eine direkte Abbildung der relativen Fehler von $x = p_{\text{H}_2\text{O}}, l, T$ in die Linienintensität S .

$$\alpha \propto S l n \propto \frac{S l p_{\text{H}_2\text{O}}}{T} \quad (6.5)$$

$$\Rightarrow \sigma_{s,S}^x = \frac{\sigma_{s,x}}{x_s} \cdot S \quad x = p_{\text{H}_2\text{O}}, l, T \quad (6.6)$$

Fehler der Temperaturmessung beeinflussen zusätzlich über die Temperaturkonversion der Linienintensitäten deren Genauigkeit. Der resultierende Fehler $\sigma_{s,S}^{\text{T-conv}}$ wurde abgeschätzt, indem die ermittelten Linienintensitäten $S_{T_{\text{ref}}}$ von der Referenztemperatur auf die gemessene Temperatur konvertiert wurden ($S_{T_{\text{ref}} \rightarrow T_s}$), und mit geänderter Ausgangstemperatur $T_s + \sigma_{s,T}$ wieder auf Referenztemperatur zurückkonvertiert wurden. $\sigma_{s,T}$ bezeichnet den Fehler der Temperatur des Spektrums s . Die Differenz der resultierenden Intensität zur ursprünglichen ergibt den Fehler.

$$\sigma_{s,S}^{\text{T-conv}} = S_{T_{\text{ref}}} - (S_{T_{\text{ref}} \rightarrow T_s})_{T_s + \sigma_{s,T} \rightarrow T_{\text{ref}}} \quad (6.7)$$

Zur Berechnung spektrenspezifischer Fehler $\sigma_{s,p}^x$ der übrigen Parameter wurden die Modelle zur Bestimmung von Profilparametern aus Linienparametern, Druck und Temperatur (Gln. 2.60–2.63 und 2.72) nach den jeweiligen Parametern aufgelöst und die Ungenauigkeiten nach Gl. 6.9 fortgepflanzt.

$$P(p, x) \rightarrow p(P, x) \quad (6.8)$$

$$\sigma_{s,p}^x = \frac{\partial p(P, x)}{\partial x} \sigma_{s,x} \quad (6.9)$$

Hier bezeichnet p den Linienparameter (z. B. $\gamma_{0,s}$), P den Profilparameter (z. B. Γ_0) und x die fehlerbehaftete Größe (z. B. T). Für einige Parameter wurde anstatt der analytischen Vorgehensweise der Fehler nach Gl. 6.10 abgeschätzt. Dabei wurde die Parameteränderung $\tilde{\sigma}_{s,p}^x$ bestimmt, die notwendig ist, dass bei Änderung der fehlerbehafteten Größe x um $\sigma_{s,x}$ der Profilparameter konstant bleibt.

$$P(p, x) = P(p + \tilde{\sigma}_{s,p}^x, x + \sigma_{s,x}) \rightarrow \tilde{\sigma}_{s,p}^x = \sigma_{s,p}^x + \vartheta(\sigma_{s,x}^2) \quad (6.10)$$

¹⁵Zum Beispiel bezeichnet T_s die gemessene (oder gefittete) Temperatur des Spektrums s , $\sigma_{s,T}$ den zugehörigen Fehler und $\sigma_{s,S}^T$ den Fehler der Intensität S im Spektrum s , der durch Fortpflanzung der Ungenauigkeit der Temperatur ermittelt wurde

Tab. 6.7: Überblick über korrelierte und unkorrelierte Fehlerquellen.

Fehlerquelle	korreliert/unkorreliert
Absorptionsstrecke Whitezelle	korreliert
Absorptionsstrecke Kurzzelle	korreliert
p_{tot}	korreliert/unkorreliert ^a
$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Fit bei fremdverbreiterte Messungen)	unkorreliert
T (Whitezelle bei 296 K)	korreliert
T (Kurzzelle bei 296 K)	korreliert
T (Fit bei Hoch-/Tiefemperatur)	unkorreliert
Linienparameter	korreliert

^a Druckmessungen des gleichen Geräts bei gleichem Messwert korreliert, sonst unkorreliert. Messungen wurden als gleich angesehen, wenn sie innerhalb der spezifizierten Genauigkeit übereinstimmten.

Bei Abschätzung des Fehlers nach dieser Methode liegt die Ungenauigkeit des ermittelten Fehlers in der Größenordnung von $\sigma_{s,x}^2$ und kann vernachlässigt werden.

Die Größen der Fehler gemessener Drücke, Temperaturen und der Absorptionsstrecken sind in Abschnitt 3.2.2 und Kapitel 4 spezifiziert. Für die Fehler der Teilchenzahldichten bzw. Wasserdampf-Partialdrücke bei fremdverbreiterten Messungen sowie die Fehler der Temperaturen bei Hoch-/Tief-temperaturmessungen wurden die statistischen Fehler der n- bzw. nT-Fits verwendet. Als Fehler für festgehaltene Linienparameter wurde entweder die Obergrenze der in HITRAN12 spezifizierten Fehlerbereiche oder – wenn der Parameter in einem vorangegangenen Auswerteschritt ermittelt wurde – der jeweilige bestimmte Gesamtfehler verwendet. Für die Fortpflanzung des Fehlers von n_s wurde bei der Fehlerbetrachtung der Reinwassermessungen und fremdverbreiterten Raumtemperaturmessungen eine Ungenauigkeit von 0.7 angesetzt.

Um Fehler der Ergebnisse des Multispektrenfits zu erhalten, wurden die spektrenspezifischen Fehler über die Spektren gewichtet gemittelt, wobei als Gewicht der Informationsbeitrag $I_{s,p}$ nach Gl. 5.8 eines Spektrums s zur Bestimmung des jeweiligen Parameters p verwendet wurde. Dabei wurde zwischen korrelierten und unkorrelierten Fehlerquellen unterschieden, die sich auf unterschiedliche Weise fortpflanzen. Tabelle 6.7 gibt einen Überblick darüber, welche Fehlerquellen als korreliert bzw. unkorreliert betrachtet wurden.

$$\sigma_p^x = \frac{\sum_s I_{sp} \sigma_{s,p}^x}{\sum_s I_{sp}} \quad \text{für korrelierte Fehlerquellen} \quad (6.11)$$

$$\sigma_p^x = \sqrt{\frac{\sum_s I_{sp}^2 \sigma_{s,p}^x{}^2}{\sum_s I_{sp}^2}} \quad \text{für unkorrelierte Fehlerquellen} \quad (6.12)$$

Wellenzahlkalibrierung. Ungenauigkeiten der absoluten Kalibrierung der Wellenzahlachse führen nur im Fall von Linienpositionen zu einem Fehlerbeitrag, der nicht vernachlässigt werden kann. Aufgrund der Komplikationen bei der Kalibrierung der Wellenzahlachse wurde zusätzlich ein globaler korrelierter relativer Fehler der Linienpositionen von 10^{-8} angesetzt. Dieser Wert entspricht 3σ der Nachkalibrierung, die in Abschnitt 6.3 beschrieben ist, und kann als *worst case*-Abschätzung betrachtet werden.

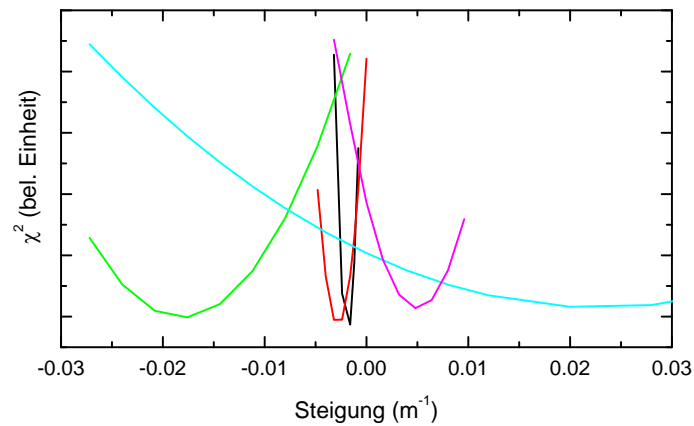


Abb. 6.14: Beispielhafte Darstellung der Abhängigkeit von χ^2 von der Größe der Verfälschung der Modulationseffizienz für verschiedene *microwindows*, dargestellt in unterschiedlichen Farben. Die Verfälschung der Modulationseffizienz wurde durch Addition einer Ursprungsgerade in OPD mit angegebener Steigung durchgeführt. Aus der maximalen Abweichung der Minima von Null wurde die Ungenauigkeit der verwendeten ILS-Parametrisierung abgeschätzt.

Instrumentelle Linienprofilfunktion. Zur Abschätzung des Fehlers von Linienparametern, die ihren Ursprung in Ungenauigkeiten der Parametrisierung der ILS haben, musste vorerst ebendiese Ungenauigkeit quantifiziert werden. Dazu wurde für alle drei Auswerteschritte eine Auswahl an *microwindows* getroffen, und diese in einem Multispektrenfit unter Anpassung aller auch in der Auswertung gefitteten Parameter, jedoch mit verfälschter ILS-Parametrisierung, gefittet. Modulationseffizienzen wurden durch Addition einer Ursprungsgerade unterschiedlicher Steigung verfälscht, Phasen durch Addition eines konstanten Wertes. Dabei wurden *microwindows* gewählt, die möglichst eine separate Linie beinhalten, wobei darauf geachtet wurde, dass die gewählten *microwindows* über den Spektralbereich möglichst gleichmäßig verteilt waren. Die Verfälschung der ILS wurde sukzessive verändert und die Abhängigkeit des χ^2 -Wertes von der Größe der Verfälschung bestimmt. Wenn die ILS-Parametrisierung fehlerfrei wäre, sollte der minimale χ^2 -Wert bei unverfälschter ILS beobachtet werden. Bei fehlerbehafteter ILS-Parametrisierung liegt das χ^2 -Minimum nicht bei unverfälschter ILS. Abbildung 6.14 zeigt beispielhaft χ^2 -Werte für verschiedene *microwindows* bei Verfälschung der Modulationseffizienz. Das Minimum des χ^2 -Wertes liegt, abhängig vom *microwindow*, teilweise bei deutlicher Verfälschung der Modulationseffizienz. Die maximale Abweichung der Minima von Null wurde als *worst case*-Abschätzung des Fehlers der ILS-Parametrisierung angesetzt. Dieses Vorgehen wurde auch für die Phase für alle verwendeten ILS-Parametrisierungen durchgeführt.

Um diese Vorgehensweise zur Quantifizierung der ILS-Genauigkeit zu verifizieren, wurden Einzelspektrenfits der Reinwassermessungen in der Whitezelle durchgeführt, wobei Linienpositionen und -intensitäten angepasst wurden. Die restlichen Parameter wurden auf den finalen Linienparametern festgehalten. Diese Fits wurden einmal mit der in der Auswertung verwendeten ILS-Parametrisierung und ein weiteres Mal unter Nutzung einer ILS-Parametrisierung mit verfälschter Phase durchgeführt. Die Größe der Phasenverfälschung wurde dabei wie oben beschrieben ermittelt. Nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.3 reagieren gefittete Linienpositionen empfindlich auf Veränderungen der Phase der verwendeten ILS. Dies liegt daran, dass durch die Phasenparametrisierung eine Asymmetrie der ILS beschrieben wird, die durch Anpassung der Linienpositionen möglichst ausgeglichen wird, wenn sie im Fit nicht angemessen modelliert wird. Für jedes Spektrum

wurde für die Linienpositionen der *file cut*-Wert nach Gl. 5.13 bestimmt. Dabei wurden nur die Linienpositionen verwendet, deren Redundanz größer als die mittlere Redundanz aller bestimmten Linienpositionen war (> 2.7). Dies ist notwendig, um solche Linien vom *file cut* auszuschließen, für die die Information über die Linienposition aus zu wenigen Messungen stammt. Die ermittelten *file cut*-Werte mit verfälschter ILS (dist) wurden nun in Relation zu denen mit nomineller ILS (nom) gebracht.

$$\Delta_s^{\text{FC}} = \left| \frac{\text{FC}_s^{\text{dist}}}{\text{FC}_s^{\text{nom}}} - 1 \right| \quad (6.13)$$

Wenn diese relative Abweichung Δ_s^{FC} größer als 1 ist, können spektrenspezifische systematische Abweichungen der Linienpositionen ($= \text{FC}_s^{\text{nom}}$) durch eine ILS-Parametrisierung, die einen Fehler der oben bestimmten Größenordnung und Art aufweist, begründet werden. Da die *file cut*-Werte eine gewisse Streuung aufweisen, wurde der Mittelwert der Abweichungen Δ_s^{FC} mit der Standardabweichung der nominellen *file cut*-Werte $\sigma_{\text{FC}^{\text{nom}}}$ verglichen:

$$\frac{\langle \Delta_s^{\text{FC}} \rangle_s}{\sigma_{\text{FC}^{\text{nom}}}} = \begin{cases} 0.86 & \text{im Bereich } 1850 - 2850 \text{ cm}^{-1} \\ 1.9 & \text{im Bereich } 2850 - 4000 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (6.14)$$

Da die ermittelten Werte nahe oder über 1 liegen, wurde die Größe der angenommenen Fehler der ILS-Parametrisierung als realistisch angesehen und damit die Methode und Art der Fehlerquantifizierung als angemessen betrachtet.

Zur Fortpflanzung der ILS-Fehler in Linienparameter wurden die Multispektrenfits nach Abschluss der Auswertung mit verfälschten ILS-Parametrisierungen nochmals durchgeführt und die Abweichung der Linienparameter ermittelt. Die Auswirkung einer fehlerhaften ILS sind in höchstem Maße nichtlinear. So kann es sein, dass ein Linienparameter einer Linien sehr empfindlich reagiert, wohingegen derselbe Parameter einer anderen Linie keine messbare Abhängigkeit zeigt. Dies ist z. B. für schwache Linien in direkter Umgebung von Linien hoher Intensität der Fall.

Temperaturinhomogenität. Inhomogenitäten in der Temperatur des gemessenen Gases können einen Einfluss auf die ermittelten Linienparameter haben. Um zu überprüfen, ob der Einfluss von Inhomogenitäten signifikant – und damit messbar – ist, wurde das Spektrum, das mit größtem Temperaturunterschied zur Raumtemperatur und größter Absorptionsstrecke aufgenommen wurde¹⁶, einzeln gefittet und ein *file cut* der erhaltenen Linienintensitäten durchgeführt. Wie in Abschnitt 4.1.3 dargestellt, zeigen sich bei vorhandener Temperaturinhomogenität systematische Abweichungen der ermittelten Intensitäten in Abhängigkeit von der LSE. Sind solche Abweichungen nicht sichtbar, kann davon ausgegangen werden, dass keine oder nur eine zu vernachlässigende Temperaturinhomogenität vorlag. Als Referenzdaten für den *file cut* dienten die Intensitäten, die aus Raumtemperaturspektren ermittelt wurden. Es wurden nur Linien des Hauptisotopologs mit statistischem Fehler $< 5\%$, einer maximalen optischen Tiefe < 4 und einer minimalen Redundanz der Referenz-Linienintensitäten von 2 verwendet. Abbildung 6.15 zeigt die relativen Unterschiede der Linienintensitäten, aufgetragen über die LSE. Innerhalb der Genauigkeit ist keine systematische Abweichung von den Referenz-Linienintensitäten erkennbar, so dass davon ausgegangen wurde, dass der Fehler aufgrund von Temperaturinhomogenität vernachlässigt werden kann. Dieses Vorgehen deckt sich mit der Fehlerbetrachtung von Birk und Wagner [91], bei der ebenso kein Effekt der Temperaturinhomogenität ermittelt werden konnte.

¹⁶#60, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 \text{ mbar}$, $p_{\text{tot}} = 100.0 \text{ mbar}$, $l \approx 168 \text{ m}$, $T \approx 353 \text{ K}$.

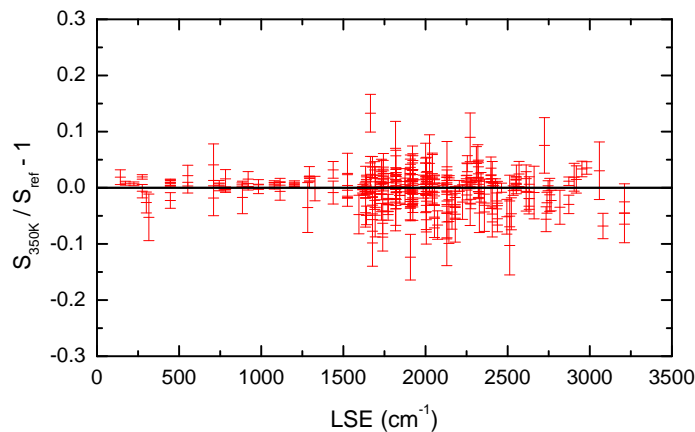


Abb. 6.15: Relative Unterschiede der Linienintensitäten, die aus einem Hochtemperaturspektrum mit großer Absorptionsstrecke gewonnen wurden, zu Referenz-Linienintensitäten, aufgetragen über die LSE. Da keine systematischen Abweichungen erkennbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Temperaturinhomogenität vernachlässigbar ist.

Gesamtfehler. Aus den ermittelten fehlerquellenspezifischen Linienparameterfehlern (einschließlich des statistischen Fehlers) wurden Gesamtfehler als Wurzel der Summe der Fehlerquadrate berechnet. Eine solche Behandlung ist nur bedingt sinnvoll, da sie nicht zwischen korrelierten und unkorrelierten sowie systematischen und zufälligen Fehlern unterscheidet. Jedoch kann dadurch ein erster Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Parameter gegeben werden. Abbildung 6.16 zeigt beispielhaft fehlerquellenabhängig die Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienintensitäten. Die Ungenauigkeiten aufgrund der Fehler verschiedener ILS-Parametrisierungen sowie Absorptionsstrecken und Temperaturen der Kurz- und Whitezelle wurden jeweils in einem gemeinsamen Fehler zusammengefasst. Eine Diskussion der Fehler der einzelnen Parameter erfolgt in Kapitel 7.

6.7 Bewertung der Fit- und Datenqualität

Reduziertes χ^2 . Zur Beurteilung der Anpassungsgüte der Fits der gemessenen Spektren wurde das reduzierte χ^2 untersucht. Bei einer guten Anpassung der Messungen und der Kenntnis der Anzahl der Freiheitsgrade des Fits beträgt der Wert ca. 1, wohingegen ein höherer bzw. niedrigerer Wert auf eine ungenügende Anpassung bzw. eine Überanpassung der Spektren hindeuten kann. Da die Abweichungen jedoch auch zufällig sein können, wurde die Verteilung der relativen Häufigkeiten der ermittelten χ_{red}^2 -Werte der einzelnen *microwindows* für Reinwassermessungen und fremdverbreiterte Messungen bei Raumtemperatur sowie für Hoch- und Tieftemperaturmessungen betrachtet. Diese sind in Abb. 6.17 dargestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 6.8 zusammengefasst. Die Mittelwerte liegen für alle drei Auswertestufen nahe 1, wobei die Verteilung von χ_{red}^2 der Reinwassermessungen hin zu niedrigeren Werten verschoben zu sein scheint. Die Verteilung der Werte kann auf mehrere Ursachen hindeuten. Zum einen muss χ_{red}^2 selbst im Idealfall als eine Zufallsvariable angesehen werden, die einem gewissen Rauschen unterliegt und der χ^2 -Verteilung folgt. Im Falle einer großen Anzahl Datenpunkte eines Fits kann diese Verteilung als Gaußverteilung mit der Breite $\sqrt{2/N}$ angesehen werden. N bezeichnet hier die Anzahl der Freiheitsgrade, die bei den Fits der verschiedenen *microwindows* variiert. Zum anderen ist für die Bestimmung der χ_{red}^2 zudem die genaue Kenntnis des Rauschniveaus des entsprechenden

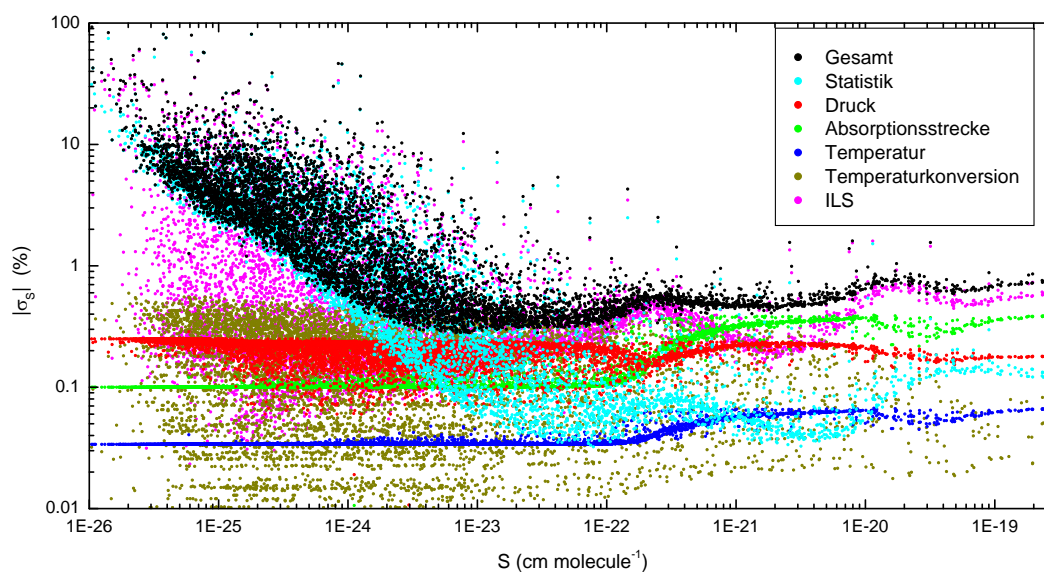


Abb. 6.16: Beispielhafte Darstellung der fehlerquellenabhängigen Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienintensitäten.

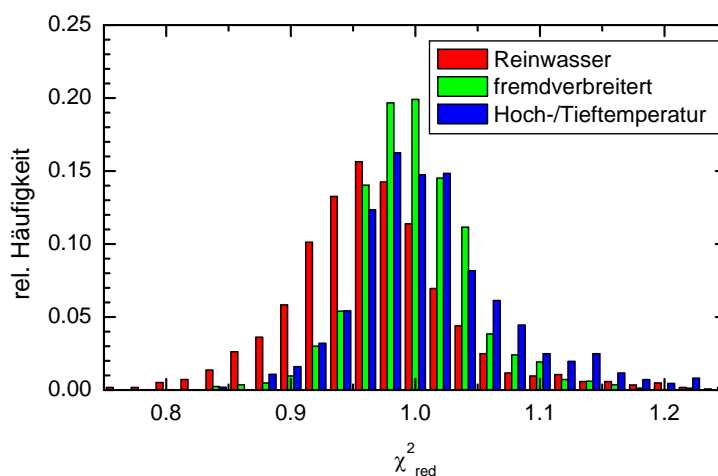


Abb. 6.17: Relative Häufigkeiten des Wertes von χ_{red}^2 der Fits der einzelnen *microwindows*. Die Verteilungen sind in etwa bei 1 zentriert, wobei im Fall der Reinwassermessungen eine gewisse Verschiebung hin zu niedrigeren Werten erkennbar ist.

Tab. 6.8: Parameter der Verteilung von χ_{red}^2 . $\langle \chi_{\text{red}}^2 \rangle$ und $\sigma_{\chi_{\text{red}}^2}$ bezeichnen den Mittelwert und die Standardabweichung von χ_{red}^2 .

Messungen	$\langle \chi_{\text{red}}^2 \rangle$	$\sigma_{\chi_{\text{red}}^2}$
Reinwasser	0.971	0.080
Fremdverbreitert	1.001	0.060
Hoch-/Tieftemperatur	1.019	0.083

microwindows notwendig. Eine Ungenauigkeit führt zu einer Verschiebung der χ_{red}^2 -Verteilung. Bei der resultierenden Verteilung handelt es sich somit theoretisch um eine Überlagerung zahlreicher Gaußverteilungsfunktionen unterschiedlicher Breite und Mittelwerte.

Nach [167] kann die Anzahl der Freiheitsgrade bei einem nichtlinearen *least squares fit* nicht aus der Anzahl der Datenpunkte und Fitparameter bestimmt werden, so dass χ_{red}^2 zur Beurteilung der Anpassungsgüte nur bedingt geeignet ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Verteilung der spektralen Residuen untersucht.

Analyse der spektralen Residuen. Die normierten Residuen einer idealen Anpassung einer Modellfunktion an gemessene Daten folgen einer Normalverteilung mit Mittelwert 0 und Standardabweichung 1. Abweichungen der Residuenverteilung eines realen Fits von der Normalverteilung können auf eine ungenügende Anpassung und/oder systematische Fehler hindeuten. So führt z. B. ein fehlerhaft angenommenes Rauschniveau zu einer Residuenverteilung, die eine andere Breite aufweist. Abweichungen des Mittelwerts oder der Form könnten auf eine nicht optimale Anpassung zurückzuführen sein.

Im Rahmen der Beurteilung der Anpassungsgüte der durchgeführten Fits wurde die Verteilung der Residuen untersucht und dabei eine Methode zur Identifizierung spektrenspezifischer Fehler, die zu Abweichungen unterhalb des Rauschniveaus führen, entwickelt. Diese Methode soll hier beispielhaft anhand der Untersuchung der Residuen der fremdverbreiterten Messungen bei Raumtemperatur dargestellt werden. Abbildung 6.18a zeigt ein Histogramm der normierten Residuen des Multi-spektrenfits der Messungen unter Verwendung der im Fit genutzten Rauschniveaus. Der Vergleich mit der Normalverteilung zeigt geringe systematische Unterschiede, deren Ursachen anhand des Histogramms nicht direkt beurteilt werden können. Ein Fit des Histogramms mit einer Gaußfunktion führt zu keiner nennenswerten Verbesserung der Residuen. Aus diesem Grund wurden spektrenspezifische Histogramme erzeugt, wobei zunächst nur die Spektralbereiche beachtet wurden, bei denen die Absorption durch das Probengas kleiner als 2% war. Dadurch lässt sich die Anpassungsgüte der *baseline* beurteilen und fehlerhaft angesetzte Rauschniveaus können identifiziert werden. Abbildung 6.18b zeigt ein solches Histogramm für die *baseline* eines Spektrums¹⁷ zusammen mit den Abweichungen zur Normalverteilung. Solche Histogramme wurden für alle fremdverbreiterten Messungen erstellt. Histogramme, die systematische Abweichungen zeigten, wurden mit einer Gaußfunktion gefittet, wobei Amplitude, Mittelwert und Standardabweichung angepasst wurden. Die erhaltenen Residuen zeigten keine Systematik. Für das dargestellte Beispiel lag die ermittelte Breite bei $1.036 \cdot N_{\text{RMS}}$. Die Abweichung der Breite kann durch ein fehlerhaftes Rauschniveau erklärt werden. Die Abweichung des Mittelwertes ist mit $-0.0088 \cdot N_{\text{RMS}}$ minimal.

Auf diese Weise wurden Korrekturen des Rauschniveaus für jedes Spektrum ermittelt und für Darstellungen spektrenspezifischer sowie globaler Residuenhistogramme für Spektralbereiche mit einer Absorption von mindestens 2% und maximal 98% verwendet. Dies ermöglicht die Beurteilung der Anpassungsgüte im Bereich von Spektrallinien. Abbildung 6.18c zeigt beispielhaft das Residuenhistogramm des Spektrums, das die größten systematischen Abweichungen aufweist¹⁸. Die Abweichung des Mittelwerts beträgt $-0.034 \cdot N_{\text{RMS}}$ und der Breite $0.075 \cdot N_{\text{RMS}}$. Als Ursachen, die zu den Abweichungen von der Normalverteilung führen, kommen eine fehlerhaft angenommene Teilchenzahldichte, ein fehlerhafter Partial- oder Gesamtdruck oder die Form der ILS in Betracht. Die Größe der Abweichungen beträgt maximal einige Prozent des RMS-Rauschens und hat damit in Relation zu anderen Fehlerquellen nur einen geringen Einfluss. In ähnlicher Weise kann verfahren werden, um die Güte der Anpassung des 0%-Niveaus zu untersuchen.

¹⁷#32, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6 \text{ mb}$, $p_{\text{tot}} = 300 \text{ mb}$, $l \approx 72 \text{ m}$, $T \approx 296 \text{ K}$.

¹⁸#27, $p_{\text{hzo}} \approx 2 \text{ mb}$, $p_{\text{tot}} = 100 \text{ mb}$, $l \approx 72 \text{ m}$, $T \approx 296 \text{ K}$.

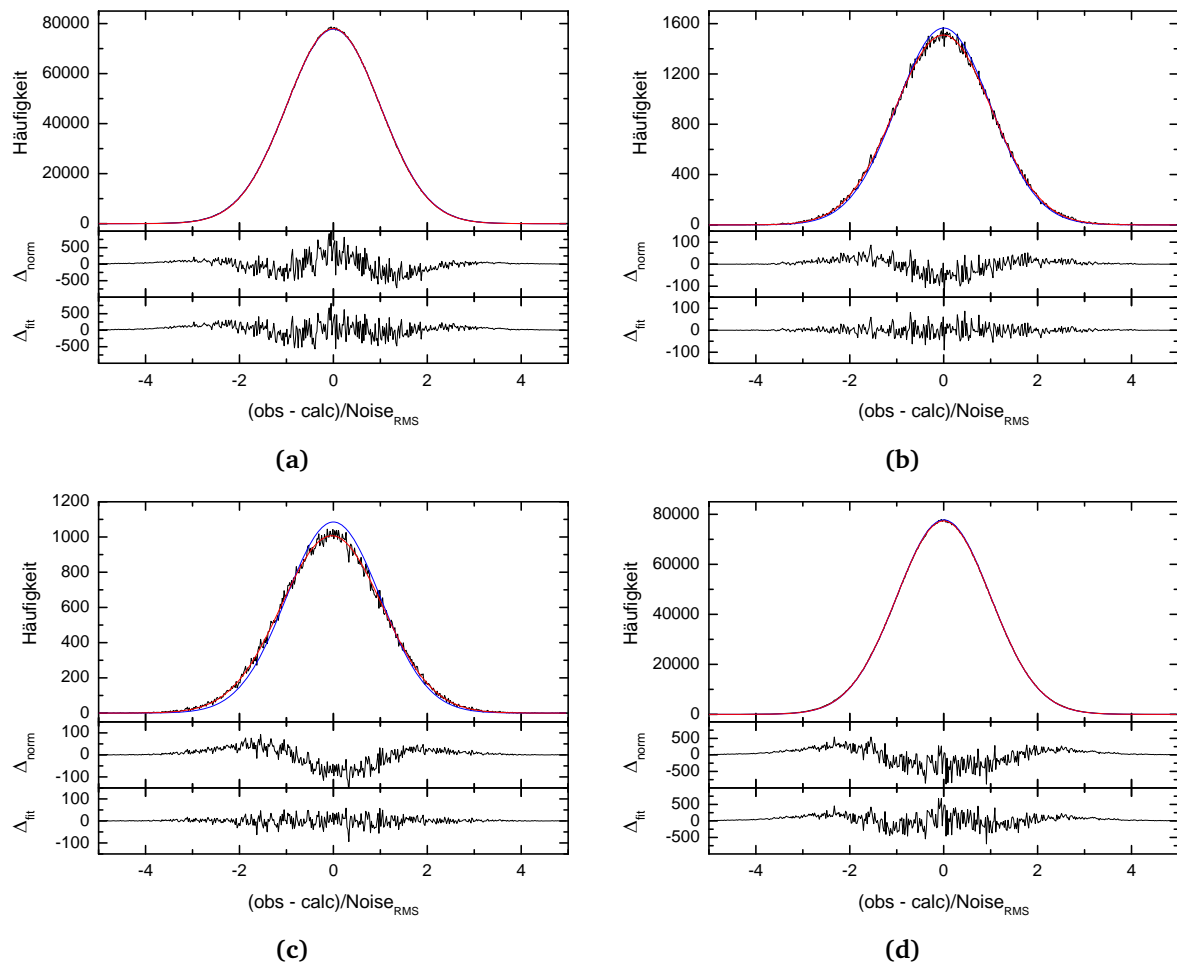


Abb. 6.18: Histogramme der spektralen Residuen der fremdverbreiterten Messungen.

(a) Alle gefitteten Spektralbereiche. (b) Beispiel der Residuenverteilung der *baseline* für Messung #32. (c) Beispiel der Residuenverteilung des Spektrums #27 für Spektralbereiche mit Absorption von 2–98 %. (d) Resultierende Residuenverteilung aller Spektren für Spektralbereiche mit Absorption von 2–98 %.

Im oberen Teil sind jeweils die Histogramme (schwarz), eine Normalverteilung mit Mittelwert 0 und Standardabweichung 1 (blau) und das Ergebnis eines Fits einer Gaußfunktion an das Histogramm (rot) abgebildet. In der Mitte sind die Abweichungen der Histogramme von der Normalverteilung, im unteren Teil von einer angepassten Gaußfunktion dargestellt.

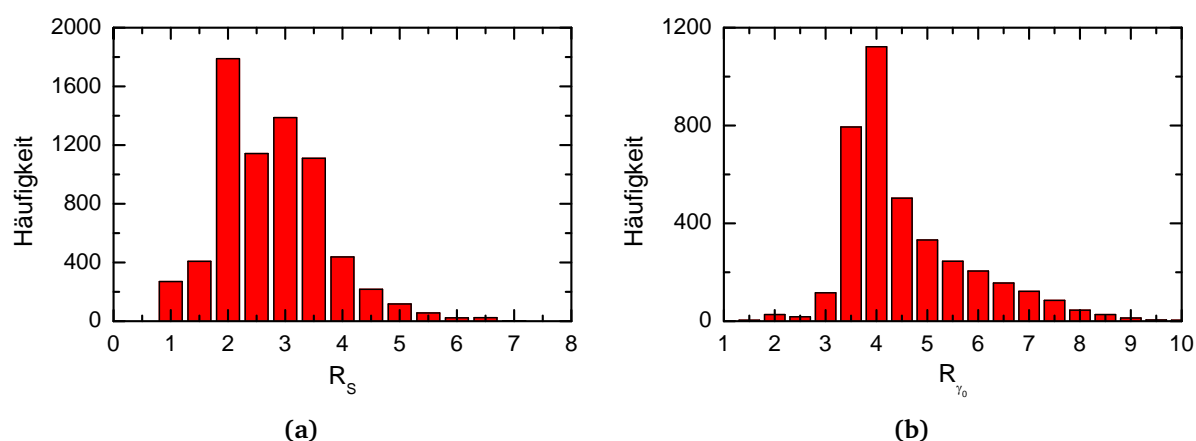


Abb. 6.19: Häufigkeit der Redundanzen der (a) Linienintensitäten S und (b) Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$.

Das Residuenhistogramm aller Spektren für den Bereich der Spektrallinien (Absorption 2–98 %) ist in Abb. 6.18d dargestellt. Die Verteilung zeigt geringe Abweichungen von der Normalverteilung und lässt sich nicht mit einer Gaußfunktion fiten. Dies ist die Folge der systematischen Abweichungen der einzelnen Spektrenhistogramme.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass durch die Untersuchung der Verteilung der Residuen systematische Abweichungen erkannt werden können, die auf eine ungenaue Anpassung der Spektren zurückgeführt werden kann. Für eine weiterführende Analyse müssten weitere Fits unter Variation der in Frage kommenden Größen mit anschließender Betrachtung der Änderung der Residuenhistogramme durchgeführt werden.

Die Methode bietet eine äußerst hohe Empfindlichkeit, so dass Abweichungen, die weit unterhalb des Rauschniveaus liegen, erkannt werden können, und liefert somit das Potential, systematische Fehlerquellen zu identifizieren und die Vorgehensweise bei der Bestimmung von Linienparametern aus gemessenen Spektren zu optimieren.

Redundanzen. In Abschnitt 5.1.1 wurde die Quantifizierung der Redundanz von Parametern, die im Rahmen eines *least squares fit* ermittelt wurden, eingeführt. Diese spezifiziert die Anzahl statistisch unabhängiger virtueller Messungen gleichen Informationsgehalts, die in die Parameterbestimmung eingegangen sind. Die Redundanz ist immer kleiner oder gleich der Anzahl der (realen) Messungen. Abbildung 6.19 zeigt beispielhaft Histogramme der ermittelten Redundanzen für die Linienintensität S und den Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$. Histogramme der Redundanzen der übrigen ermittelten Linienparameter finden sich in Anhang C.

Die Verteilung der Redundanzen ist für die meisten Parameter asymmetrisch. Die Mittelwerte der Redundanzen der Parameter, die aus den Reinwassermessungen ermittelt wurden, liegen bei 2.5–2.8. Für Parameter, die aus den fremdverbreiterten Messungen bestimmt wurden, liegen die Mittelwerte bei 4.1–5.1, und für Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit meist bei 2.1–2.7. Eine hohe Redundanz erhöht die Verlässlichkeit ermittelter Parameter, da die Auswirkung systematischer spektrenspezifischer Fehlerquellen reduziert wird.

Validierungsfit. Als abschließender Schritt zur Kontrolle der Datenqualität wurde eine Validierung der Raumtemperaturparameter mit Spektren, die nicht in die Auswertung eingegangen sind¹⁹,

¹⁹In Tab. B.3 des Anhangs mit \checkmark gekennzeichnet

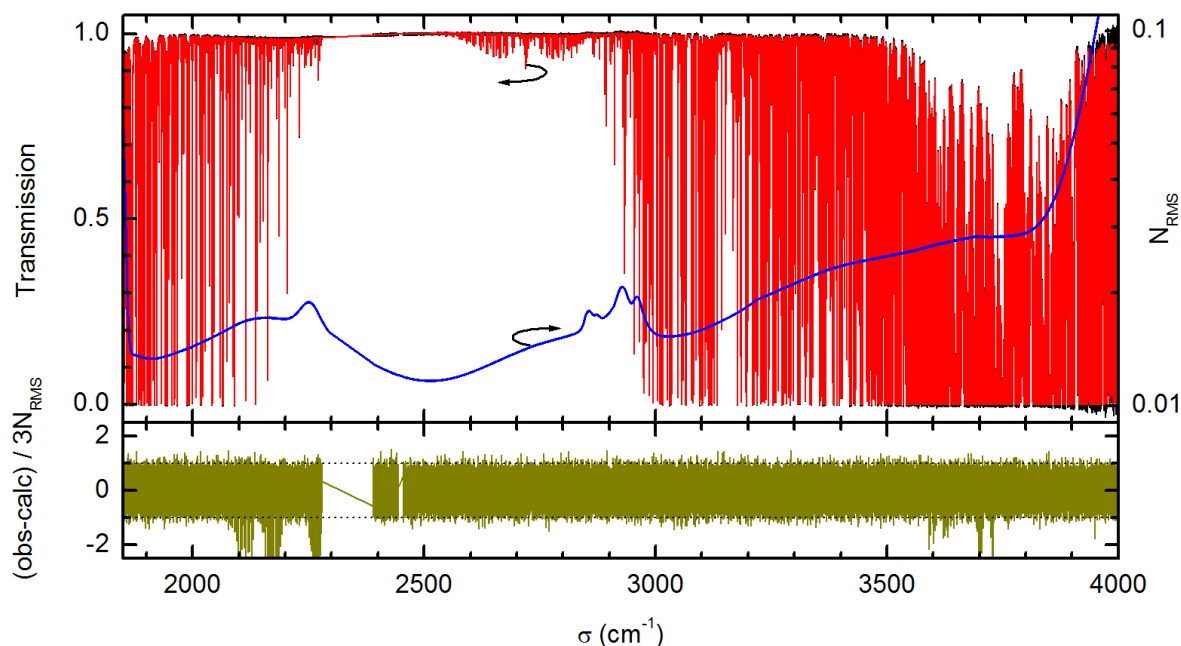


Abb. 6.20: Darstellung der Ergebnisse eines Fits zur Validierung der Linienparameter. Das gemessene Transmissionsspektrum ist in schwarz, die Rechnung in rot dargestellt. Für die Rechnung wurde nur die *baseline* in $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ breiten *microwindows* angepasst. In blau ist die spektrale Abhängigkeit des RMS-Rauschens des Transmissionsspektrums dargestellt. Unten sind die normierten Residuen gezeigt. Die Residuen bei ca. 2150 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} sind auf Absorption durch CO_2 , das in der Vorwärtsrechnung nicht berücksichtigt wurde, zurückzuführen.

durchgeführt. Da es sich bei den Spektren um fremdverbreitete Messungen handelt, wurde vorerst, wie in Abschnitt 6.5.2 beschrieben, die Teilchenzahldichte und der HDO-Gehalt ermittelt. Daraufhin wurden die Spektren unter Verwendung der ermittelten Linienparameter gefittet, wobei relativ große *microwindows* ($10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) gewählt wurden und nur die *baseline* als Polynom vierten Grades angepasst wurde.

Abbildung 6.20 zeigt eines der Spektren²⁰ zusammen mit den Residuen des Fits. Die Spektralbereiche $2050\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$ und $3500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ zeigen Residuen, die auf Absorption durch CO_2 , das im Fit nicht berücksichtigt wurde, zurückzuführen sind. Diese Bereiche wurden in der folgenden Analyse der Residuen nicht berücksichtigt. In Abb. 6.21 sind die Histogramme der Residuen für die *baseline* (Absorption $< 2\%$), für die Linien (Absorption $2\text{--}98\%$) sowie für das 0% -Niveau (Absorption $> 98\%$) gezeigt. Die Histogramme der *baseline* und der 0% -Linie zeigen keine Abweichung von der Normalverteilung, die Verteilung der Residuen im Bereich der Linien zeigt eine gewisse Asymmetrie. Ein Fit des Histogramms mit einer Gaußfunktion liefert einen Mittelwert von $0.051 \cdot N_{\text{RMS}}$. Im gezeigten Beispiel beträgt das RMS-Rauschen im spektralen Mittel 0.25% . Die systematische Abweichung entspricht somit in etwa 0.013% der modellierten Transmission. Diese äußerst geringe systematische Abweichung ist mit der Anpassungsgüte der Fits der fremdverbreiterten Spektren vergleichbar.

²⁰#42, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.8\text{ mbar}$, $p_{\text{tot}} = 300.0\text{ mbar}$, $T \approx 296\text{ K}$, $l \approx 168\text{ m}$.

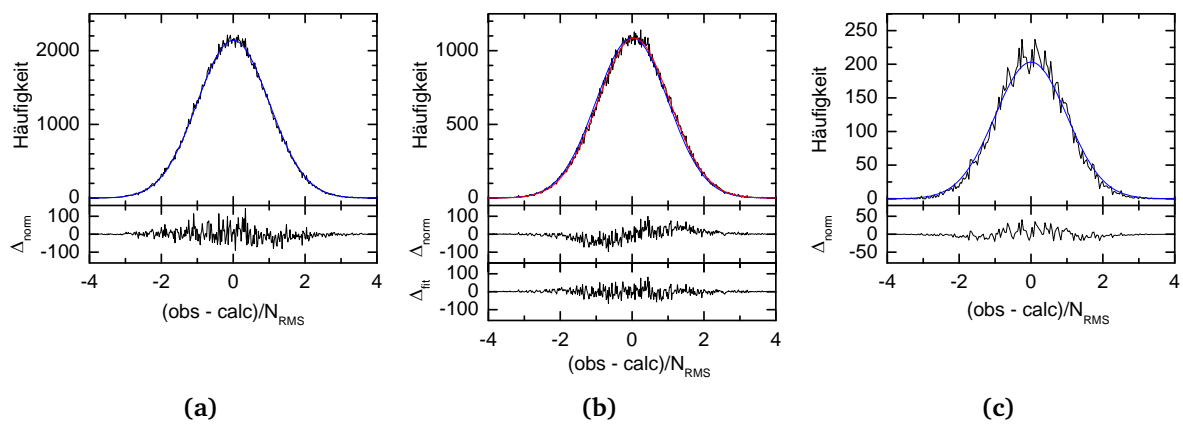


Abb. 6.21: Verteilung der spektralen Residuen des in Abb. 6.20 gezeigten Validierungsfits für (a) die *baseline* (Absorption < 2 %), (b) die Linien (Absorption 2–98 %) sowie (c) das 0 %-Niveau (Absorption > 98 %). Die Verteilungen der Residuen der *baseline* und des 0 %-Niveaus folgen der Normalverteilung, die der Linien zeigen eine leichte systematische Abweichung des Mittelwerts von $0.051 \cdot N_{\text{RMS}}$, was einer systematischen mittleren Abweichung der modellierten Transmission von ca. 0.013 % entspricht.

7 Ergebnisse – Verbesserte spektroskopische Datenbasis von H₂O

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Absorptionslinienparametern von Wasserdampf ermittelt. In diesem Kapitel werden diese diskutiert und mit Datenbanken sowie Messungen und Rechnungen verglichen. Des Weiteren werden die Parameterfehler und ihre Ursachen im Detail betrachtet. Abschließend wird die Auswirkung der Nutzung der neuen, verbesserten Daten in Retrievals bodengebundener Atmosphärenspektren der Beobachtungsstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña untersucht. Die Ergebnisse wurden in Form zweier Publikationen veröffentlicht [185, 186] und werden in die neue spektroskopische Datenbank HITRAN16 übernommen [187]. Sämtliche ermittelten Linienparameter sind über diese Veröffentlichungen zugänglich. Die experimentellen Intensitäten dieser Arbeit werden in [188] ausführlich mit *ab initio*-Berechnungen von Lodi und Tennyson verglichen.

7.1 Überblick

In Abb. 7.1 sind die gefitteten Linien, eingeordnet in das Absorptionsspektrum von Wasserdampf, dargestellt. In rot und blau sind die gefitteten Linien und Linien aus HITRAN12 gezeigt. Der analysierte Spektralbereich erstreckt sich von 1850 bis 4000 cm⁻¹, wobei der Bereich von 2280 bis 2390 cm⁻¹ wegen starker Absorption durch CO₂ ausgespart wurde. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die Anzahl der gefitteten Linienparameter, aufgeschlüsselt über die Isotopologe. Tabelle 7.2 gibt die Verteilung der ermittelten Parameter in Genauigkeitsklassen an.

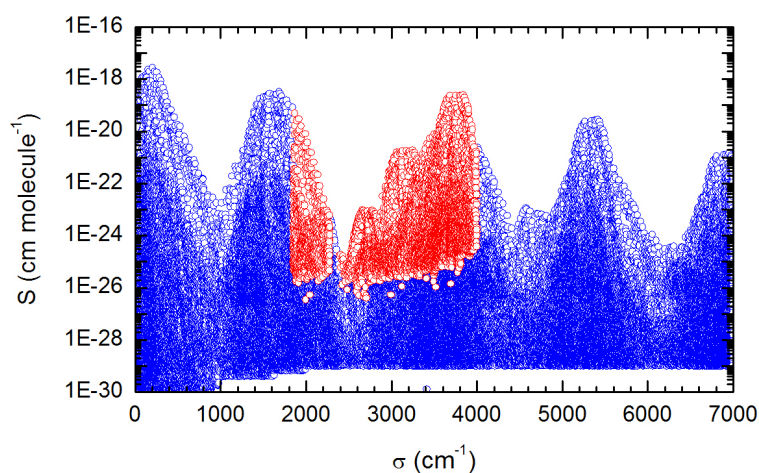


Abb. 7.1: Einordnung der in dieser Arbeit gefitteten Linien (rot) in das Absorptionsspektrum von Wasser (HITRAN12, blau).

Tab. 7.1: Anzahl der gefitteten Linienparameter. Gemeinsame Temperaturexponenten für Selbst- und Fremdverbreiterung sind hier der Fremdverbreiterung zugeordnet.

Isotopolog	Parameter								
	σ	S	$\gamma_{0,s}$	$\gamma_{2,s}$	$\delta_{0,s}$	n_s	$\delta_{0,s}^T$	Y_s	Y_s^{T1}
H ₂ ¹⁶ O	4016	4002	3323	2678	2574	1884	1276	143	6
H ₂ ¹⁸ O	1036	1034	739	500	477	253	136	3	0
H ₂ ¹⁷ O	622	620	396	241	211	110	48	0	0
HDO	1300	1291	841	509	456	204	64	8	0
Σ	6974	6947	5299	3928	3718	2451	1524	154	6

Isotopolog	Parameter								
	$\gamma_{0,a}$	$\gamma_{2,a}$	$\delta_{0,a}$	$\nu_{VC,a}$	n_a	$\delta_{0,a}^T$	Y_a	Y_a^{T1}	Y_a^{T2}
H ₂ ¹⁶ O	2655	1690	2268	234	2487	2010	345	6	2
H ₂ ¹⁸ O	481	167	334	3	406	254	4	0	0
H ₂ ¹⁷ O	218	74	132	0	180	101	2	0	0
HDO	470	88	140	0	324	155	4	0	0
Σ	3824	2019	2984	237	3397	2520	355	6	2

Tab. 7.2: Einordnung der gefitteten Linienparameter in Fehlerkategorien nach HITRAN. Für Linienparameter, die nicht Teil von HITRAN sind, wurden HITRAN-Kategorien verwendet. Für die Temperaturabhängigkeit von Verschiebungsparametern wurden eigene Kategorien definiert. Positionen sind zusätzlich mit einem korrelierten relativen Fehler von 10⁻⁸ behaftet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die obere Grenze der Fehlerbereiche angegeben. Die Einheiten der angegebenen Fehlergrenzen für σ und $\delta_{0,a/s}$ sind cm⁻¹ bzw. cm⁻¹ atm⁻¹.

Fehlerkategorie	6	5	4	3	2	1
Fehlerbereich	< 0.00001	< 0.0001	< 0.001	< 0.01	< 0.1	< 1
# σ (%)	16.0	38.7	43.6	1.6	0.1	0.0
# $\delta_{0,s}$ (%)	0.0	0.0	26.0	63.7	10.2	0.1
# $\delta_{0,a}$ (%)	6.0	71.0	22.9	0.1	0.0	0.0

Fehlerkategorie	8	7	6	5	4	3
Fehlerbereich (%)	< 1	< 2	< 5	< 10	< 20	≥ 20
# S (%)	46.0	12.8	24.1	13.2	2.8	1.1
# $\gamma_{0,s}$ (%)	41.0	15.4	24.9	14.1	3.9	0.7
# $\gamma_{2,s}$ (%)	0.0	0.0	9.1	34.1	24.9	31.9
# $\gamma_{0,a}$ (%)	50.3	23.2	20.4	4.8	1.1	0.2
# $\gamma_{2,a}$ (%)	0.0	1.6	28.1	32.8	26.2	11.3
# $\nu_{VC,a}$ (%)	0.0	0.0	0.4	12.2	39.3	48.1
# Y_a (%)	0.3	0.6	8.7	17.7	24.8	47.9
# Y_s (%)	0.0	3.2	9.1	18.2	24.0	45.5
# n_a (%)	7.8	7.9	29.7	26.1	16.6	11.9
# n_s (%)	0.0	0.5	3.5	13.5	28.2	54.3

Fehlerbereich (%)	< 20	< 50	< 100	≥ 100
# $\delta_{0,a}^T$ (%)	8.1	16.2	34.9	40.8
# $\delta_{0,s}^T$ (%)	5.9	38.8	40.0	15.3

In den folgenden Abschnitten werden die Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, unter anderem mit der Datenbank HITRAN12 verglichen. Für die Vergleiche werden die mittlere Abweichung $\langle \Delta \rangle$, die mittlere absolute Abweichung $\langle |\Delta| \rangle$ und die mittlere absolute Abweichung in Einheiten des Fehlers $\langle |\Delta|/\sigma \rangle$ definiert:

$$\langle \Delta \rangle = \left\langle \frac{p}{p_{\text{DLR}}} - 1 \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle p - p_{\text{DLR}} \rangle \quad (7.1)$$

$$\langle |\Delta| \rangle = \left\langle \left| \frac{p}{p_{\text{DLR}}} - 1 \right| \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle |p - p_{\text{DLR}}| \rangle \quad (7.2)$$

$$\langle |\Delta|/\sigma \rangle = \left\langle \left| \frac{p}{p_{\text{DLR}}} - 1 \right| / \sigma_{\text{rel}} \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle |p - p_{\text{DLR}}| / \sigma_{\text{abs}} \rangle \quad (7.3)$$

Mit p_{DLR} bzw. p sind die Parameter dieser Arbeit und die, mit denen der Vergleich durchgeführt wird, bezeichnet. σ_{rel} und σ_{abs} bezeichnen die zugehörigen relativen bzw. absoluten Fehler. Wenn kombinierte Fehler genannt werden, handelt es sich um die Wurzel der Summe der Quadrate der Fehler dieser Arbeit und die der Vergleichswerte. Für die Genauigkeit von HITRAN-Parametern wurde jeweils die obere Grenze des spezifizierten Fehlerbereichs angesetzt.

7.2 Linienpositionen

Linienpositionen wurden für insgesamt 6974 Übergänge ermittelt. In Abb. D.1 des Anhangs sind der statistische und die systematischen Fehler für die Positionen, aufgetragen gegen die Linienintensität, dargestellt. Systematische Fehlerbeiträge liefern die Ungenauigkeit der ILS-Parametrisierung sowie die globale Kalibrierungengenauigkeit, die mit $10^{-8} \cdot \sigma$ angesetzt wurde (vgl. Abschnitt 6.6). Für den Großteil der gefitteten Positionen dominiert die Kalibrierungengenauigkeit den systematischen Fehler, allerdings reagiert der Fit einiger Linienpositionen äußerst sensitiv auf ILS-Ungenauigkeiten. Der statistische Fehler liegt im Bereich von ca. $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Sonderstellung der Kalibrierungengenauigkeit, die zu vollständig korrelierten Fehlern der Positionen führt, wurde sie für die Bestimmung der Gesamtfehler ausgeklammert.

Ein Vergleich der gefitteten Linienpositionen mit HITRAN12 ist in Abb. 7.2 gezeigt. In rot und blau sind die Differenzen der Positionen für die Spektralbereiche $1850 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ und $2850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In der Abbildung sind nur Daten gezeigt, deren Fehler in HITRAN12 kleiner als 0.0001 cm^{-1} spezifiziert ist. Die Daten aus HITRAN12 stammen (mit Ausnahme zweier Linien) ausschließlich von Toth [76]. Auffällig ist, dass die Streuung der Abweichungen für den unteren Spektralbereich deutlich geringer ausfällt als für den oberen Bereich. Auch treten hier offensichtliche große Abweichungen nicht auf. Der Großteil der gefitteten Positionen stimmt mit den Werten aus HITRAN12 im Rahmen der Fehler überein. Besonders geringe Abweichungen werden für Linienintensitäten über $1 \cdot 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ für Positionen unter 2850 cm^{-1} beobachtet. Hier liegt die systematische Abweichung $\langle \Delta \rangle$ bei gerade $+8.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

7.3 Linienintensitäten

Insgesamt wurden Intensitäten von ca. 4000 Linien absolut und von ca. 3000 Linien relativ (Nebenisotopologe) bestimmt. Wie aus Abb. 7.1 ersichtlich wird, erstreckt sich der abgedeckte Intensitätsbereich von ca. $3 \cdot 10^{-26}$ bis $3 \cdot 10^{-19} \text{ cm molecule}^{-1}$ mit einigen Linien unterhalb $3 \cdot 10^{-26} \text{ cm molecule}^{-1}$.

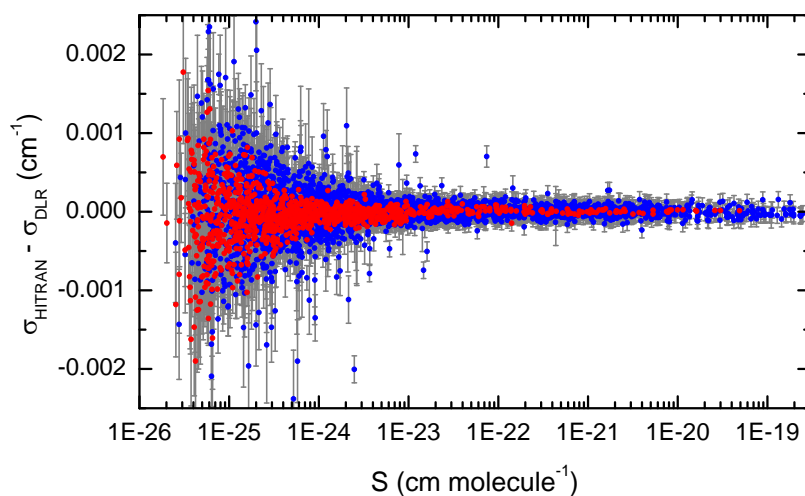


Abb. 7.2: Vergleich der gefitteten Linienpositionen mit HITRAN12. Dargestellt sind die absoluten Abweichungen für Linien, deren Positionsfehler in HITRAN kleiner als 0.0001 cm^{-1} spezifiziert sind. In rot und blau sind die Positionen der Linien in den Spektralbereichen $1850\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ und $2850\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

Beurteilung der Ungenauigkeiten. Die Abb. 6.16 und D.2 zeigen fehlerquellenabhängig die Beiträge zu den Ungenauigkeiten der Linienintensitäten. In der Darstellung spiegeln sich z. B. die unterschiedlichen Genauigkeiten der Absorptionsstrecken und der Temperatur bei Messungen der Kurz- und der Whitezelle wider. Für Intensitäten unterhalb $2 \cdot 10^{-22} \text{ cm molecule}^{-1}$ stammt sämtliche Information aus Whitezellenmessungen, für Intensitäten oberhalb vorwiegend aus Kurzzellenmessungen, so dass die jeweils spezifizierten Genauigkeiten in die ermittelten Fehlerbeiträge abgebildet werden. Die Ungenauigkeit der ILS hat einen stark linienabhängigen Einfluss auf die Genauigkeit der Intensitäten. Dies wurde bereits in Kapitel 6 angedeutet. Die Sensitivität gefitteter Intensitäten schwacher Linien weist eine hohe Variabilität auf, je nach spektraler Umgebung. Neben der Ungenauigkeit der Absorptionsstrecke ist der Fehler der ILS der dominierende Faktor in der Ungenauigkeit von Intensitäten starker Linien. Die Ungenauigkeiten, die durch Fehler der Temperaturmessung und -konversion eingeführt wird, spielen im Vergleich zu den anderen Fehlerquellen nur eine untergeordnete Rolle.

Vergleich mit den Datenbanken HITRAN12 und GEISA15. Die Linienintensitäten wurden mit den Intensitäten der in der Fernerkundung der Atmosphäre häufig genutzten Datenbanken HITRAN12 sowie GEISA15 verglichen. Die HITRAN-Intensitäten stammen vorwiegend aus Experimenten von Toth [76], wohingegen die Intensitäten von GEISA auf semi-empirischen Berechnungen beruhen (siehe Abschnitt 2.2.1). Die Abb. 7.3 und 7.4 zeigen die relativen Abweichungen der Intensitäten der Datenbanken für das Hauptisotopolog. Der Vergleich, dargestellt jeweils in den Abbildungen (a), zeigt Abweichungen von über 50 % für Intensitäten $< 10^{-25} \text{ cm molecule}^{-1}$ sowohl für HITRAN12 als auch für GEISA15. Die Abweichungen der HITRAN-Intensitäten streuen für den Bereich $S > 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ deutlich stärker als GEISA. Sowohl HITRAN- als auch GEISA-Werte zeigen eine systematische Abweichung von etwa -1.5% , die v. a. bei Intensitäten $> 10^{-20} \text{ cm molecule}^{-1}$ sichtbar ist. Bei Intensitäten unterhalb $10^{-25} \text{ cm molecule}^{-1}$ weichen einige HITRAN-Werte bis über einen Faktor von 20 ab. Eine solch große Abweichung tritt für GEISA nicht auf. Wie man aus den mit (b) gekennzeichneten Abbildungen erkennen kann, unterscheiden sich die neuen Daten von denen

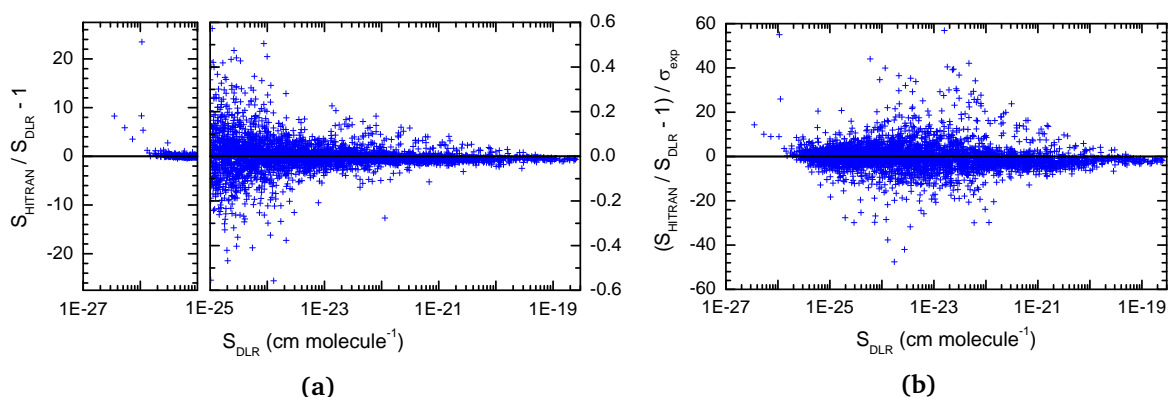


Abb. 7.3: (a) Relative Abweichungen der HITRAN12-Werte von den gefitteten Intensitäten. (b) Abweichungen in Einheiten des experimentellen Fehlers σ_{exp} .

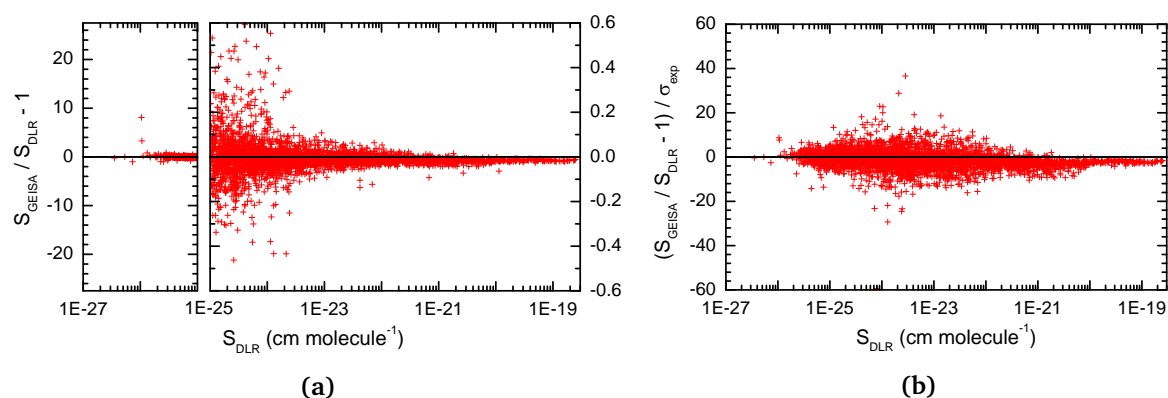


Abb. 7.4: (a) Relative Abweichungen der GEISA15-Werte von den gefitteten Intensitäten. (b) Abweichungen in Einheiten des experimentellen Fehlers σ_{exp} .

der beiden Datenbanken deutlich außerhalb der Fehler. Im Mittel beträgt die absolute Abweichung $\langle |\Delta|/\sigma \rangle$ für HITRAN12 bzw. GEISA15 3.9 bzw. 3.1.

Vergleich mit unabhängigen Messungen. Die gefitteten Linienintensitäten wurden mit Ergebnissen von Mikhailenko *et al.* [115] sowie Ptashnik *et al.* [116] und Pogány *et al.* [117] verglichen.

Mikhailenko *et al.* geben experimentelle Intensitäten zwischen $1 \cdot 10^{-26}$ und $2 \cdot 10^{-23}$ cm molecule^{-1} an, die aus FTS-Messungen ermittelt wurden. Abbildung 7.5 zeigt die relativen Abweichungen, die teilweise bei über 60% liegen. In grau ist der kombinierte Fehler gezeigt, in cyan der Gesamtfehler der Intensitäten dieser Arbeit. Mikhailenko *et al.* geben als Unsicherheit nur den statistischen Fehler des Fits an. Bei Linienintensitäten $> 5 \cdot 10^{-24}$ cm molecule^{-1} ist eine gewisse Struktur erkennbar. Diese Struktur ist auch bei einem Vergleich der Intensitäten von Mikhailenko *et al.* mit *ab initio* Berechnungen von Partridge und Schwenke [189] vorhanden (Abb. 1b in [115]).

Der Vergleich mit Ptashnik *et al.* ist in Abb. 7.6 in cyan/blau gezeigt. Die Werte von Ptashnik *et al.* stammen aus FTS-Messungen von Reinwasser in einer 5 mm Kurzzelle, die am RAL durchgeführt wurden. Der Vergleich zeigt nicht nur eine Vereinbarkeit der meisten Werte innerhalb der kombinierten Fehler, sondern für Intensitäten $> 2 \cdot 10^{-20}$ cm molecule^{-1} eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Für diesen Intensitätsbereich liegt die gewichtete mittlere Abweichung $\langle \Delta \rangle$ bei gerade -0.12% .

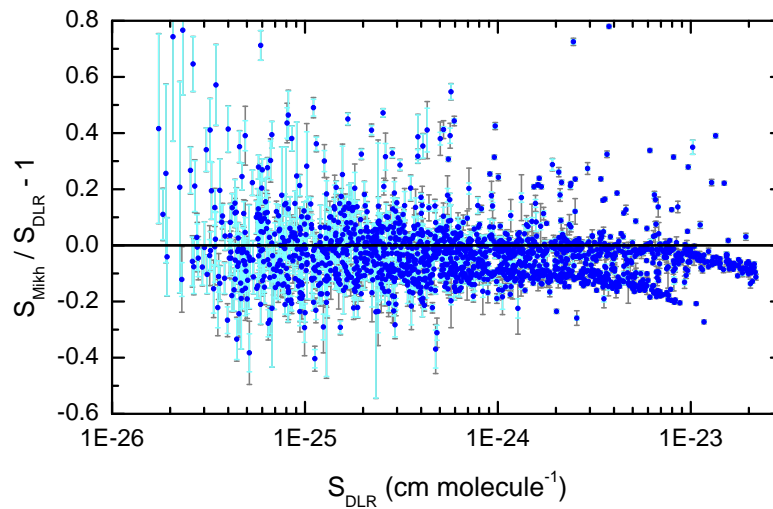


Abb. 7.5: Abweichung der Linienintensitäten von experimentellen Arbeiten von Mikhailenko *et al.* [115]. Die kombinierten Fehler sind in grau, die Fehler der in dieser Arbeit bestimmten Intensitäten in cyan dargestellt. Bei den von Mikhailenko angegebenen Fehlern handelt es sich um statistischen Fehler des Fits.

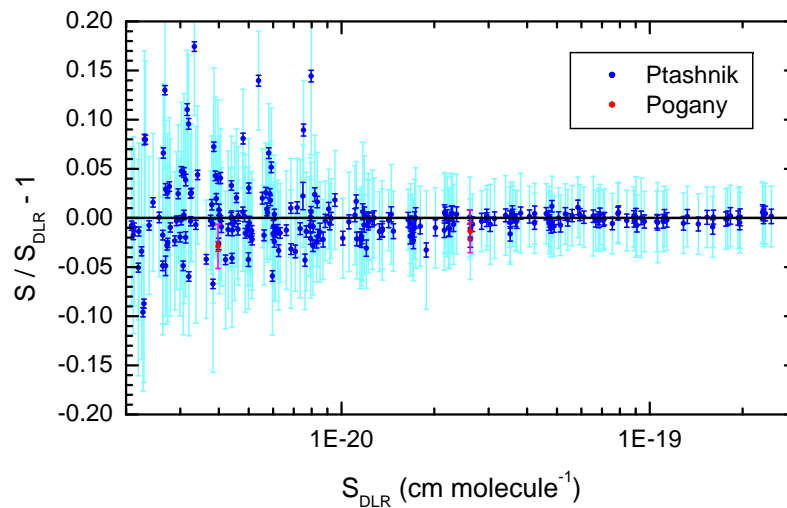


Abb. 7.6: Abweichung der Linienintensitäten von experimentellen Arbeiten von Ptashnik *et al.* [116] sowie Pogány *et al.* [117]. Die kombinierten Fehler sind in cyan und magenta dargestellt, die Fehler dieser Arbeit in blau bzw. rot.

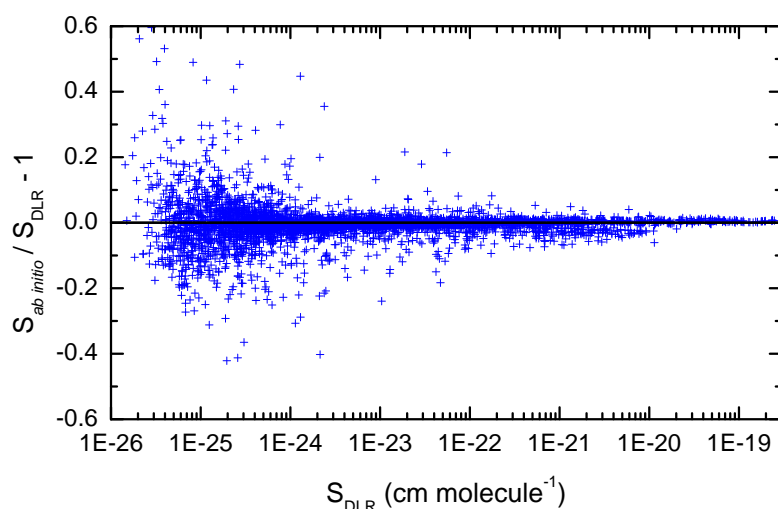


Abb. 7.7: Vergleich der Intensitäten mit *ab initio*-Rechnungen von Lodi und Tennyson [100, 188].

Tab. 7.3: *Ab initio*-Linienintensitäten mit großer Abweichung zu den experimentellen Daten und HITRAN-Werten. Die angegebenen Positionen stammen aus HITRAN12, die Einheit der Intensitäten ist cm molecule^{-1} .

Übergang ($\nu_1 \nu_2 \nu_3, J_{K_a, K_c}$)	Position (cm^{-1})	S_{DLR}	$S_{\text{ab initio}}$	S_{HITRAN12}
(010, 13 _{11,2}) ← (000, 14 _{4,11})	2908.757055	$4.406 \cdot 10^{-26}$	$1.959 \cdot 10^{-28}$	$5.778 \cdot 10^{-26}$
(010, 13 _{11,2}) ← (000, 13 _{4,9})	3120.987763	$1.117 \cdot 10^{-26}$	$2.349 \cdot 10^{-28}$	$7.114 \cdot 10^{-26}$
(010, 13 _{11,2}) ← (000, 14 _{2,13})	3326.866924	$8.021 \cdot 10^{-25}$	$3.303 \cdot 10^{-27}$	$1.074 \cdot 10^{-24}$
(010, 13 _{11,2}) ← (000, 13 _{2,11})	3407.895623	$2.271 \cdot 10^{-26}$	$1.188 \cdot 10^{-28}$	$4.822 \cdot 10^{-26}$
(010, 13 _{11,2}) ← (000, 12 _{4,9})	3529.829582	$7.561 \cdot 10^{-26}$	$2.833 \cdot 10^{-28}$	$8.289 \cdot 10^{-26}$

In der Abbildung ist zusätzlich ein Vergleich mit Intensitäten zweier Linien, die mittels Laserspektroskopie von Pogány *et al.* [117] bestimmt wurden, gezeigt. Auch hier liegen die Abweichungen in der Größenordnung der kombinierten Fehler. Ein umfassendes Bild kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl an Intensitäten nicht abgeleitet werden.

Vergleich mit *ab initio* Berechnungen. Die neuesten *ab initio*-Rechnungen von Linienintensitäten für Wasserdampf stammen von Lodi und Tennyson [100, 188]. Ein Vergleich der experimentellen Intensitäten mit den berechneten Werten zeigt Abb. 7.7. Für den Vergleich wurden die theoretischen Daten mit der natürlichen Häufigkeit des Hauptisotopologs skaliert. Im Mittel ist die Übereinstimmung erheblich besser als mit den Datenbanken HITRAN12 oder GEISA15, allerdings sind für einige Linien deutliche Abweichungen erkennbar, die in dieser Größenordnung bei HITRAN oder GEISA nicht vorkommen. Die Intensitäten für Linien mit besonders großen Abweichungen (außerhalb des abgebildeten Bereichs) sind in Tab. 7.3 mit den entsprechenden HITRAN-Werten zusammengestellt. Die Abweichungen betragen bis zu zwei Größenordnungen, wobei die gefitteten Werte mit HITRAN relativ gut übereinstimmen. Es fällt auf, dass alle hier betrachteten Linien Übergänge auf den Zustand $(\nu_1 \nu_2 \nu_3, J_{K_a, K_c}) = (010, 13_{11,2})$ darstellen. Dies legt den Schluss nahe, dass der Grund der großen Abweichungen auf Seiten der theoretischen Rechnungen gesucht werden muss.

Vergleiche von Linienintensitäten mit *ab initio*-Werten im Bereich der $1 \mu\text{m}$ -Bande [171] haben gezeigt, dass neben großen Abweichungen einzelner Linienintensitäten, die auf fehlerhaft vorhergesagte lokale Resonanzen zurückgeführt werden können, systematische Abweichungen ganzer

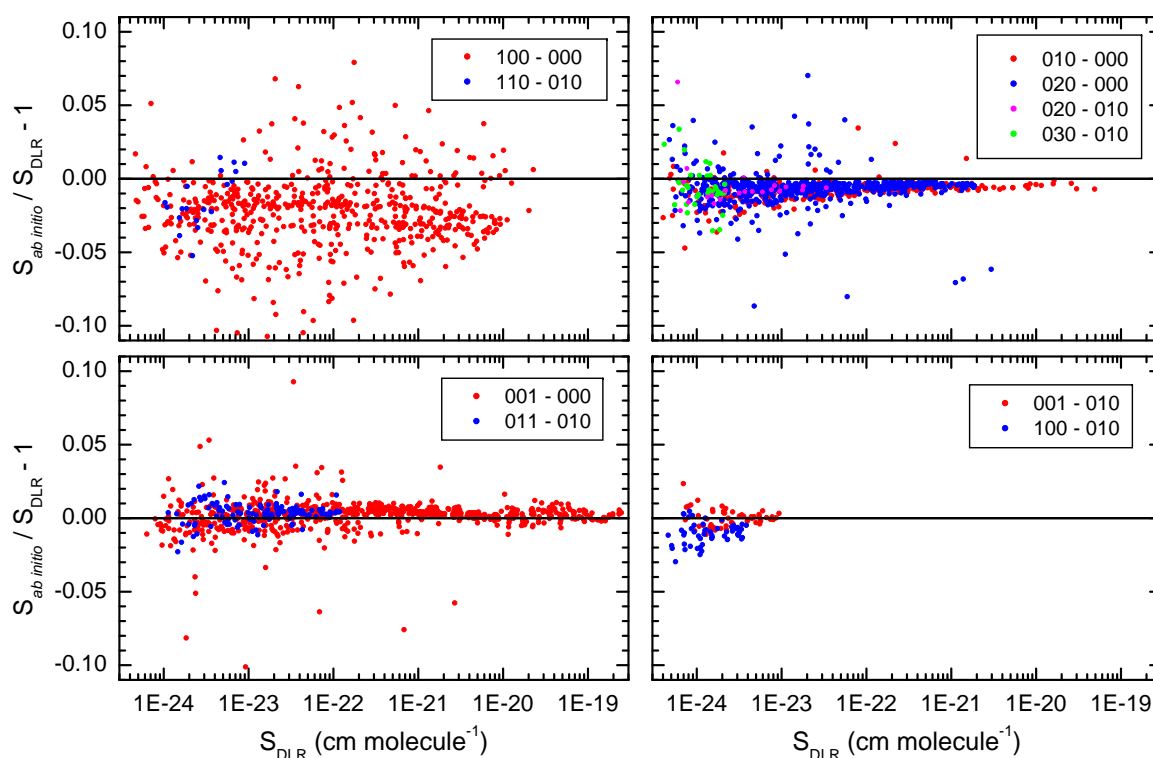


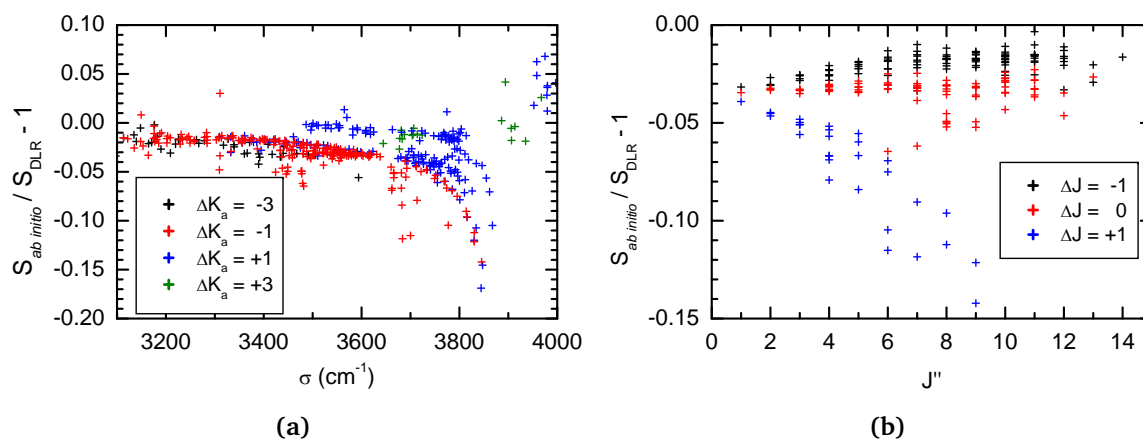
Abb. 7.8: Vergleich der Intensitäten mit *ab initio*-Rechnungen von Lodi und Tennyson [100, 188] für verschiedene Vibrationsbanden. Dargestellt sind nur Linien mit experimenteller Unsicherheit < 1 %.

Vibrationsbanden auftreten. In Abb. 7.7 sind im Intensitätsbereich $1 \cdot 10^{-21} - 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm molecule}^{-1}$ systematische Abweichungen erkennbar. Um diesen Aspekt näher zu betrachten, sind in Abb. 7.8 die Intensitäten mit experimentellen Fehlern unter 1 % mit denen der *ab initio*-Rechnung verglichen. Auch in dem in dieser Arbeit betrachteten Spektralbereich zeigen sich Verschiebungen ganzer Vibrationsbanden. Darüber hinaus ist eine bandenabhängige Streuung erkennbar. In Tab. 7.4 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen für die einzelnen Banden zusammengefasst. Bei der mittleren Abweichung ist eine gewisse Systematik erkennbar. Die als ν_2 - bzw. ν_3 -Banden bezeichneten Linienintensitäten weichen um ca. -0.7% und $+0.3\%$ ab. Abgesehen von den Banden, bei denen sich nur die ν_1 -Quantenzahl ändert, liegen die mittleren Abweichungen bei maximal 1 %. Die mit ν_1 bezeichneten Banden zeigen sowohl eine relativ große Abweichung als auch eine größere Streuung. Die Ursache der vibrationsbandenabhängigen systematischen Abweichung und Streuung kann nicht im Experiment liegen, da weder die Messung noch die Auswertung zwischen Linien unterschiedlicher Vibrationsbanden unterscheidet. Bei eingehenderen Vergleichen der Intensitäten von ν_1 -Linien zeigte sich eine quantenzahlabhängige Systematik in den Abweichungen bei der Auftragung gegen Linienpositionen, wie in Abb. 7.9a dargestellt. Offensichtlich kommt es bei der Berechnung von Intensitäten zu systematischen Fehlern, abhängig von den beteiligten Rotationszuständen. Dies wird umso deutlicher bei Auftragung von Unterschieden der Intensitäten mit gleichem ΔK_a gegen J'' . Beispielhaft ist dies in Abb. 7.9b für $\Delta K_a = -1$ gezeigt.

Die Übereinstimmung von experimentellen Linienintensitäten und *ab initio*-Berechnungen, deren Verfahren grundsätzlich verschieden sind, ist abgesehen von den systematischen Abweichungen der ν_1 -Bande bemerkenswert. Im Mittel liegt die Abweichung meist bei unter 1 %.

Tab. 7.4: Mittlere Abweichungen und Standardabweichung der Linienintensitäten zu *ab initio*-Berechnungen.

Bande ($\nu_1 \nu_2 \nu_3$)	Abweichung (%)	Streuung (%)	Anzahl
ν_1 -Banden			
100 \leftarrow 000	-2.4	3.5	591
110 \leftarrow 010	-1.4	1.9	19
ν_2 -Banden			
010 \leftarrow 000	-0.85	0.80	220
020 \leftarrow 000	-0.68	1.4	539
020 \leftarrow 010	-0.51	1.7	23
030 \leftarrow 010	-0.57	1.4	34
ν_3 -Banden			
001 \leftarrow 000	+0.23	1.8	665
011 \leftarrow 010	+0.34	0.70	123
Kombinationsbanden			
001 \leftarrow 010	+0.02	0.60	54
100 \leftarrow 010	-1.0	0.73	54

**Abb. 7.9:** Vergleich der Intensitäten von ν_1 -Linien mit *ab initio*-Rechnungen von Lodi und Tennyson [100, 188]. Dargestellt sind nur Linien mit kombinierter Ungenauigkeit $< 1\%$. (a) Aufgetragen über die Linienposition. (b) Die Gruppe mit stärkster systematischer Abweichung ($\Delta K_a = -1$), aufgetragen über J'' .

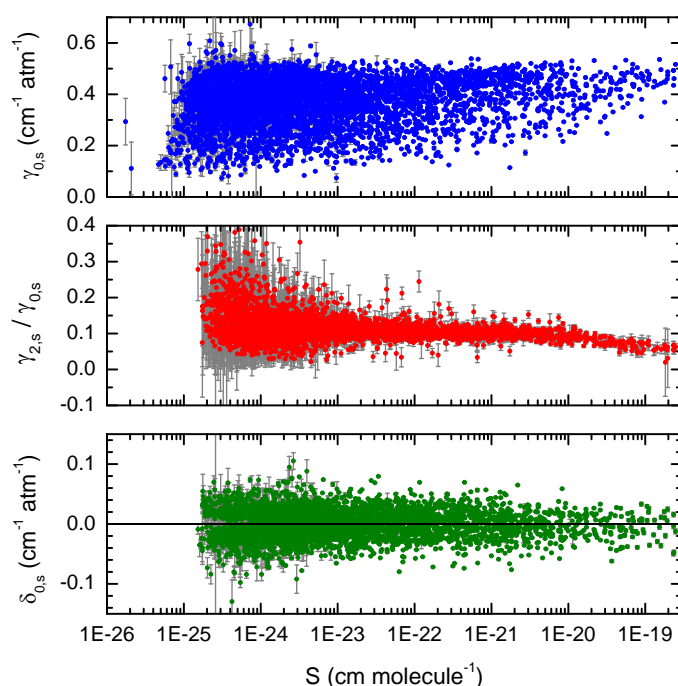


Abb. 7.10: Überblick über gefittete Selbstverbreiterungsparameter $\gamma_{0,s}$ (blau, oben), Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,s}$ (rot, mitte) und Selbstverschiebung $\delta_{0,s}$ (grün, unten).

7.4 Selbstverbreiterung, -Geschwindigkeitsabhängigkeit und -verschiebung

Wie aus Tab. 7.1 ersichtlich ist, wurden Linienformparameter zur Beschreibung der Selbstverbreiterung für ca. 5300 Linien ermittelt. Zusätzlich wurden etwa 3900 Parameter zur Beschreibung der Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,s}$ und ca. 3700 Selbstverschiebungsparameter $\delta_{0,s}$ bestimmt.

Abbildung 7.10 zeigt einen Überblick der Parameter, aufgetragen über die Linienintensität. Anstatt des Parameters $\gamma_{2,s}$ ist das Verhältnis $\gamma_{2,s}/\gamma_{0,s}$ dargestellt. Der Verbreiterungsparameter liegt bei Werten zwischen ca. 0.1 und 0.55 cm⁻¹ atm⁻¹. Das Verhältnis $\gamma_{2,s}/\gamma_{0,s}$ zeigt eine deutlich geringere Variabilität und verläuft im Bereich 10⁻²⁴ – 10⁻²⁰ cm molecule⁻¹ mit zunehmender Intensität leicht fallend mit Werten zwischen 0.099 und 0.11. Oberhalb 10⁻²⁰ cm molecule⁻¹ ist ein solcher Verlauf verstärkt sichtbar. Der Selbstverschiebungsparameter nimmt Werte im Bereich ±0.05 cm⁻¹ atm⁻¹ an, wobei keine systematische Abhängigkeit von der Intensität erkennbar ist.

Beurteilung der Ungenauigkeiten. Die Abb. D.3–D.5 des Anhangs zeigen die fehlerquellenabhängigen Beiträge zur Ungenauigkeit der Parameter $\gamma_{0,s}$, $\gamma_{2,s}$ und $\delta_{0,s}$. Den größten Beitrag zu systematischen Fehlern liefert für alle drei Parameter die Ungenauigkeit der ILS-Parametrisierung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum einen eine fehlerhafte Modulationseffizienz sich direkt in einer Abweichung der gefitteten Linienbreiten niederschlägt, zum anderen führt eine Ungenauigkeit der Phase zu einer fehlerhaft modellierten Asymmetrie der Linie, die durch den Fit durch Anpassung von Positionen und/oder Verschiebungsparameter minimiert wird. Die Auswirkungen der Ungenauigkeit des Wasserdrucks ergibt einen über den gesamten Intensitätsbereich nahezu konstanten systematischen Fehler von ca. 0.25 % bzw. 10⁻⁴ cm⁻¹ atm⁻¹. Der Einfluss der Fehler durch

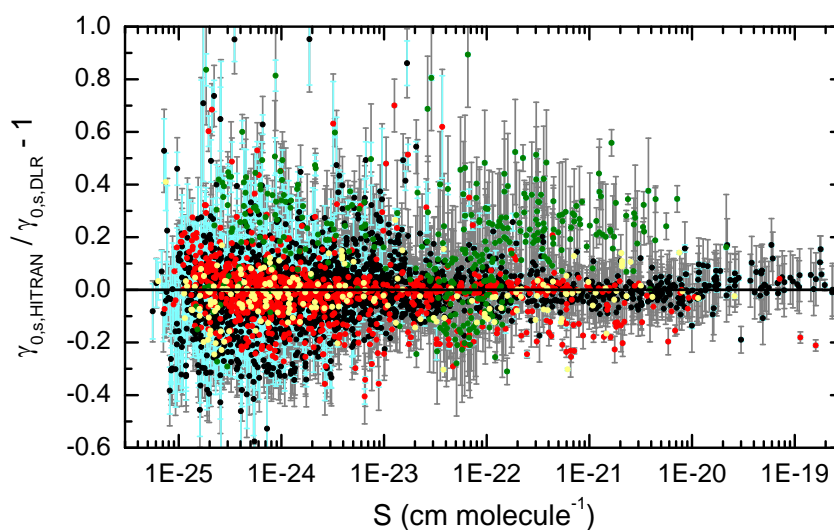


Abb. 7.11: Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit HITRAN12. Die Datenquellen sind farbkodiert dargestellt. Schwarz: Toth [23, 25, 76], rot: Antony [86], grün: Mandin [88, 89], gelb: sonstige. Gezeigt sind nur Vergleiche mit Werten, die nach HITRAN einen Fehler unter 20% aufweisen. Kombinierte Fehler sind in grau, die Fehler dieser Arbeit in cyan dargestellt.

die Temperaturkonversion ist bei größeren Intensitäten höher als bei kleineren, da der Unterschied zwischen den Messtemperaturen und 296 K bei Kurzzellenmessungen größer als bei den Whitezellenmessungen war. Der statistische Fehler zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der Intensität und ist in den meisten Fällen von ähnlicher Größenordnung wie der systematische Fehler, der durch die ILS-Parametrisierung verursacht wird.

Vergleich mit HITRAN12 und unabhängigen Messungen. Die Selbstverbreiterungsparameter wurden mit HITRAN12 sowie den Messungen von Ptashnik *et al.* [116] verglichen. Abbildung 7.11 zeigt die relativen Abweichungen der Selbstverbreiterung gegenüber HITRAN, wobei die Quellen der Daten aus HITRAN farbkodiert aufgeschlüsselt sind. Der Großteil der Parameter, die im graphischen Vergleich gezeigt sind, gehen auf experimentelle Arbeiten von Toth *et al.* [23, 25, 76], Mandin *et al.* [88, 89] sowie CRB-Berechnungen von Antony *et al.* [86] zurück. Die Werte von Toth *et al.* und Antony *et al.* zeigen nur geringe mittlere Abweichungen von unter 1%, wohingegen die Werte von Mandin *et al.* eine mittlere Abweichung von 18.5% aufweisen. Die Streuung der Abweichungen ist jedoch enorm, viele Linien zeigen signifikante Unterschiede bis über 80%. Tabelle 7.5 fasst die Abweichungen zusammen. Im Gegensatz zu den Werten beruhend auf den Arbeiten von Mandin *et al.* oder Antony *et al.* sind die Werte von Toth *et al.* im Rahmen des kombinierten Fehlers im Mittel mit den Parametern dieser Arbeit vereinbar. Die Abweichungen liegen allerdings in jedem Fall im Mittel außerhalb der Parameterungenauigkeiten dieser Arbeit.

Ein Vergleich mit experimentellen Selbstverbreiterungsparametern starker Linien ist in Abb. 7.12 dargestellt. Dabei handelt es sich um Daten der Auswertung von Ptashnik *et al.* [116], die auch zum Vergleich der Linienintensitäten herangezogen wurde. Diese wurde sowohl unter Verwendung des Voigt-Profiles sowie des Rautian-Sobel'man-Profiles durchgeführt. Die relativen Abweichungen sind in der Abbildung in blau bzw. rot dargestellt. Die Werte, die mit dem Voigt-Profil ermittelt wurden, zeigen eine systematische Abweichung von -5.6%. Die Werte, die mit dem Rautian-Sobel'man-Profil

Tab. 7.5: Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter $\gamma_{0,s}$ mit HITRAN12. $\langle|\Delta|/\sigma\rangle$ ist sowohl für den kombinierten Fehler σ_{komb} als auch für den Fehler der Parameter dieser Arbeit σ_{DLR} angegeben.

Quelle	$\langle\Delta\rangle$ (%)	$\langle \Delta \rangle$ (%)	$\langle \Delta /\sigma_{\text{komb}}\rangle$	$\langle \Delta /\sigma_{\text{DLR}}\rangle$
Toth <i>et al.</i> [23, 25, 76]	-6.7	8.5	1.0	8.4
Mandin <i>et al.</i> [88, 89]	18.5	23.1	3.6	29
Antony <i>et al.</i> [86]	-0.6	8.2	1.7	6.2

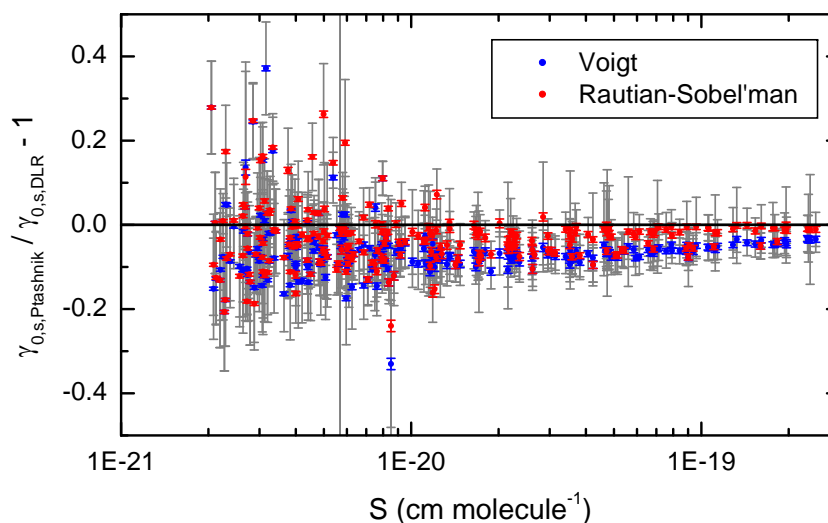


Abb. 7.12: Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit Ptashnik *et al.* [116]. In rot und blau sind Vergleiche mit Auswertungen, bei denen das Voigt-Modell bzw. das Rautian-Sobel'man-Profil verwendet wurde, gezeigt. Kombinierte Fehlerbalken sind in grau dargestellt, die Fehler der in dieser Arbeit gefitteten Parameter in rot bzw. blau.

ermittelt wurden, zeigen jedoch nur eine systematische Abweichung von -2.5% , wobei die Übereinstimmung für Intensitäten über $10^{-19} \text{ cm molecule}^{-1}$ deutlich besser ist. Die unterschiedliche systematische Abweichung bei Nutzung des Voigt-Profiles gegenüber einem Profil, das den Dicke-Effekt berücksichtigt, macht deutlich, dass bei Vernachlässigung von *narrowing*-Effekten die ermittelten Verbreiterungsparameter Effektivwerte darstellen, die gegenüber der Parameter bei Auswertung mit einem passenden Modell zu klein sind [13].

Speed-dependence und Selbstverschiebungsparameter sind nicht Teil der Parameter, die in den Datenbanken HITRAN12 oder GEISA15 aufgeführt sind. Ebenso fehlen umfassende Arbeiten zu diesen Parametern im betrachteten Spektralbereich. Ngo *et al.* [190] haben im Spektralbereich $11980 - 12260 \text{ cm}^{-1}$ ein SDV-Profil verwendet, um unter anderem Parameter $\gamma_{2,s}$ zu bestimmen. Das Verhältnis $\gamma_{2,s}/\gamma_{0,s}$ lag zwischen 0.021 und 0.096 mit einem Mittelwert von 0.07. Das gewichtete Mittel der in dieser Arbeit ermittelten Verhältnisse liegt mit 0.11 bei vergleichbarer Größe.

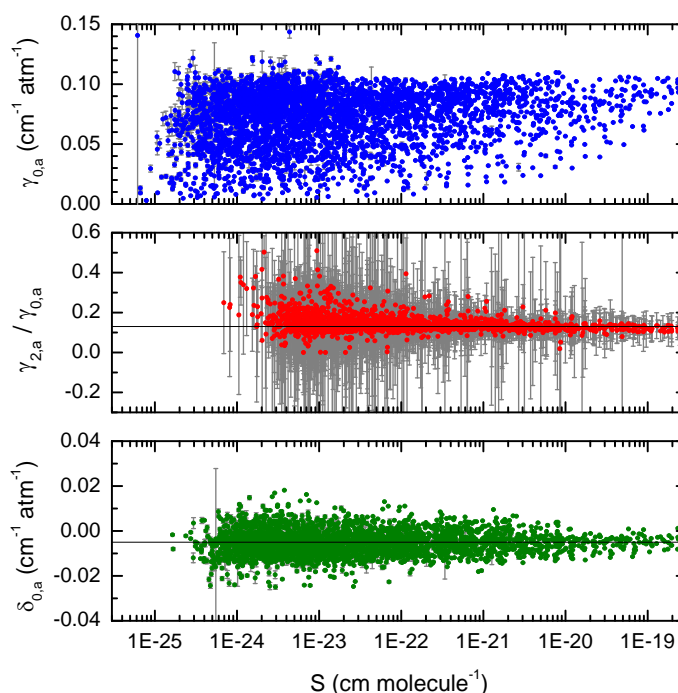


Abb. 7.13: Überblick über gefittete Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ (blau, oben), Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,a}$ (rot, mitte) und Fremdverschiebung $\delta_{0,a}$ (grün, unten). Für $\gamma_{2,a}/\gamma_{0,a}$ und $\delta_{0,a}$ sind horizontale Linien bei 0.13 bzw. $-0.005 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ eingezeichnet.

7.5 Fremdverbreiterung, -Geschwindigkeitsabhängigkeit und -verschiebung

Für ca. 3800 Linien wurden Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ ermittelt. Zusätzlich konnten etwa 2000 Geschwindigkeitsabhängigkeiten $\gamma_{2,a}$ sowie ca. 3000 Fremdverschiebungsparameter $\delta_{0,a}$ bestimmt werden. Abbildung 7.13 zeigt einen Überblick der Parameter, aufgetragen über die Linienintensität. Analog zur Darstellung von $\gamma_{2,s}$ ist auch hier das Verhältnis der Geschwindigkeitsabhängigkeit zum Verbreiterungsparameter gezeigt.

Der Großteil der Verbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ liegt zwischen 0.003 und $0.11 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. $\gamma_{2,a}/\gamma_{0,a}$ zeigt einen im Mittel nahezu konstanten Verlauf bei etwa 0.13, wobei ein leichter Abfall von geringen zu großen Linienintensitäten erkennbar ist. Dieser Trend ist in ähnlicher Weise bei der Selbst-Geschwindigkeitsabhängigkeit erkennbar. Der Fremdverschiebungsparameter liegt zwischen ca. -0.02 und $+0.01 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ mit einem Mittelwert von etwa $-0.005 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Beurteilung der Ungenauigkeiten. Die Abb. D.6–D.8 im Anhang zeigen die fehlerquellenabhängigen Beiträge zur Ungenauigkeit der Parameter $\gamma_{0,a}$, $\gamma_{2,a}$ und $\delta_{0,a}$. In gleicher Weise wie bei der Selbstverbreiterung liefert die Ungenauigkeit der ILS-Parametrisierung für alle drei Parameter die größten systematischen Fehler. Die Ungenauigkeit der Druckmessung sowie die fortgepflanzten Fehler der Parameter, die in der Auswertung der Reinwasserspektren bestimmt und beim Fit der fremdverbreiterten Messungen festgehalten wurden, liefern neben der ILS-Parametrisierung den größten Beitrag zu den systematischen Fehlern. Die Variabilität ist jedoch im Vergleich deutlich geringer, was wiederum die unterschiedliche Sensitivität der Fitparameter auf Fehler der ILS-Parametrisierung

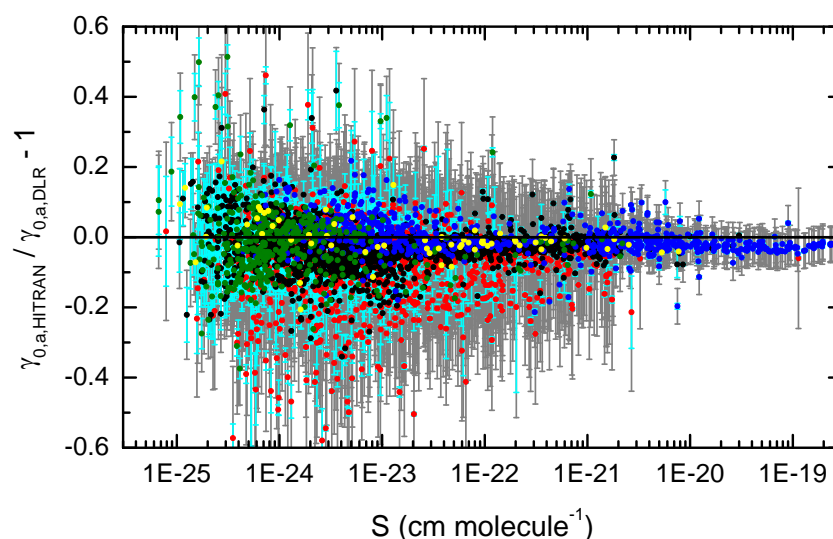


Abb. 7.14: Vergleich der Fremdverbreiterungsparameter mit HITRAN12. Die Datenquellen für HITRAN sind farbkodiert dargestellt. Schwarz: Toth *et al.* [24, 76, 82], rot: Jacquemart *et al.* [80], blau: Zou/Varanasi [84], grün: Gamache *et al.* [81], gelb: sonstige. Gezeigt sind nur Vergleiche mit Werten, die nach HITRAN einen Fehler unter 20 % aufweisen. Kombinierte Fehler sind in grau, die Fehler dieser Arbeit in cyan dargestellt.

Tab. 7.6: Vergleich der Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ mit HITRAN12. $\langle |\Delta|/\sigma \rangle$ ist sowohl für den kombinierten Fehler σ_{komb} als auch für den Fehler der Parameter dieser Arbeit, σ_{DLR} , angegeben.

Quelle	$\langle \Delta \rangle$ (%)	$\langle \Delta \rangle$ (%)	$\langle \Delta /\sigma_{\text{komb}} \rangle$	$\langle \Delta /\sigma_{\text{DLR}} \rangle$
Toth <i>et al.</i> [24, 76, 82]	-3.1	5.1	1.14	5.7
Jacquemart <i>et al.</i> [80]	-8.0	10.1	0.50	7.3
Zou/Varanasi [84]	0.0	3.4	0.62	5.0
Gamache <i>et al.</i> [81]	-0.8	7.9	0.75	4.5

widerspiegelt. Der statistische Fehler hat für alle drei Parameter die gleiche Größenordnung wie der systematische ILS-Fehler. Die Ungenauigkeit des Großteils der Fremdverbreiterungsparameter liegt unter 1 %, der der Geschwindigkeitsabhängigkeit unterhalb 10 %. Die meisten Fremdverschiebungsparameter haben einen Fehler unter 0.0001 cm^{-1} .

Vergleich mit HITRAN12 und experimentellen Arbeiten. Die Verbreiterungs- und Verschiebungsparameter wurden mit den Werten aus HITRAN12 verglichen²¹. Die Fremdverbreiterungsparameter in HITRAN12 stammen vorwiegend aus experimentellen Arbeiten von Toth *et al.* [24, 76, 82], Zou und Varanasi [84], semi-empirischen Berechnungen von Jacquemart *et al.* [80] sowie CRB-Rechnungen von Gamache [81]. Abbildung 7.14 zeigt die relativen Abweichungen zu den gefitteten Parametern. In Tab. 7.6 sind die Kenngrößen der Abweichungen zusammengefasst.

Einzelne Linienbreiten zeigen Abweichungen, die außerhalb der spezifizierten kombinierten Fehlergrenzen liegen. Vor allem Breiten, die auf den semi-empirischen Arbeiten von Jacquemart *et al.* beruhen, zeigen eine große Streuung. Im Mittel sind die gefitteten Werte im Rahmen der kombi-

²¹Die Verbreiterungsparameter in GEISA15 sind zum Großteil identisch mit denen in HITRAN12 [4].

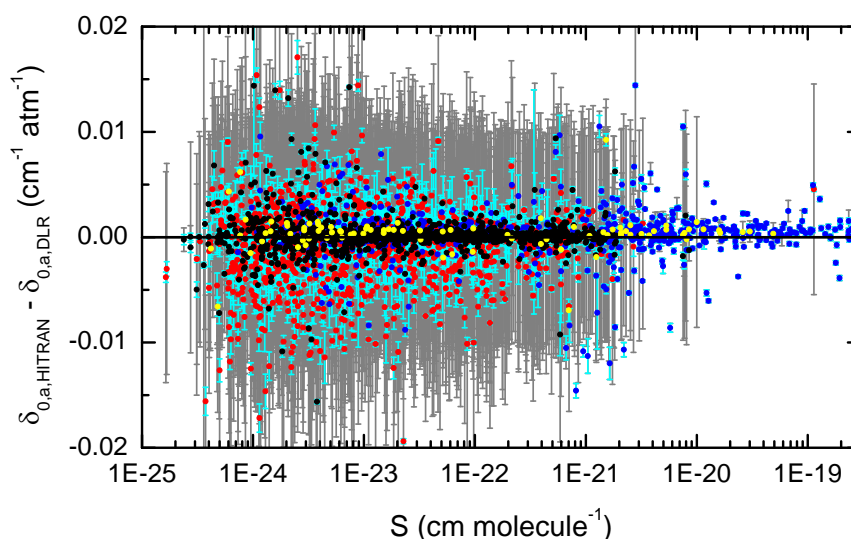


Abb. 7.15: Vergleich der Fremdverschiebungparameter mit HITRAN12. Die Datenquellen für HITRAN sind farbkodiert dargestellt. Schwarz: Toth *et al.* [24, 76, 82], rot: Jacquemart *et al.* [80], blau: Zou/Varanasi [84], gelb: sonstige. Gezeigt sind nur Vergleiche mit Werten, die nach HITRAN einen Fehler unter $0.01 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ aufweisen. Kombinierte Fehler sind in grau, die Fehler dieser Arbeit in cyan dargestellt.

Tab. 7.7: Vergleich der Fremdverschiebungparameter $\delta_{0,a}$ mit HITRAN12. $\langle |\Delta|/\sigma \rangle$ ist sowohl für den kombinierten Fehler σ_{komb} als auch für den Fehler der Parameter dieser Arbeit, σ_{DLR} , angegeben.

Quelle	$\langle \Delta \rangle$ (10^{-3} cm^{-1})	$\langle \Delta \rangle$ (10^{-3} cm^{-1})	$\langle \Delta /\sigma_{\text{komb}} \rangle$	$\langle \Delta /\sigma_{\text{DLR}} \rangle$
Toth <i>et al.</i> [24, 76, 82]	0.19	0.93	0.41	3.6
Jacquemart <i>et al.</i> [80]	-1.0	3.1	0.31	5.2
Zou/Varanasi [84]	0.35	1.5	3.33	4.0

nierten Fehler mit HITRAN12 vereinbar. Allerdings liegen die Abweichungen im Mittel außerhalb der in dieser Arbeit spezifizierten Ungenauigkeiten.

Fremdverschiebungparameter in HITRAN12 stammen größtenteils aus den o. g. Arbeiten von Toth *et al.*, Zou/Varanasi und Jacquemart *et al.* Die Differenzen zu den gefitteten Werten sind in Abb. 7.15 gezeigt und in Tab. 7.7 zusammengefasst. Die systematische Abweichung liegt bei oder unter $0.001 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Innerhalb der kombinierten Fehler sind die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Werten basierend auf den Arbeiten von Toth *et al.* und Jacquemart *et al.* vereinbar, wobei die Streuung der semi-empirischen Werte vergleichsweise hoch ist. Dies ist jedoch in den spezifizierten Fehlern abgebildet. Im Gegensatz zu den Werten von Toth *et al.* oder Jacquemart *et al.* liegt die mittlere absolute Abweichung der Werte von Zou und Varanasi außerhalb der spezifizierten kombinierten Fehler. Dies deutet darauf hin, dass die entsprechenden Ungenauigkeiten in HITRAN12 zu niedrig angesetzt sind.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,a}$ ist nicht Teil der Parameter in HITRAN12 und es existieren keine unabhängigen Berechnungen oder experimentelle Bestimmungen von $\gamma_{2,a}$ für den untersuchten Spektralbereich. Lisak *et al.* [54] und Ngo *et al.* [190] ermittelten einige Parameter in den Spektralbereichen $7170 - 7183 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $11980 - 12260 \text{ cm}^{-1}$. Die Mittelwerte der gefundenen Geschwindigkeitsabhängigkeiten lagen bei diesen Arbeiten bei $0.12 \gamma_{0,a}$ bzw. $0.14 \gamma_{0,a}$ und zeigen

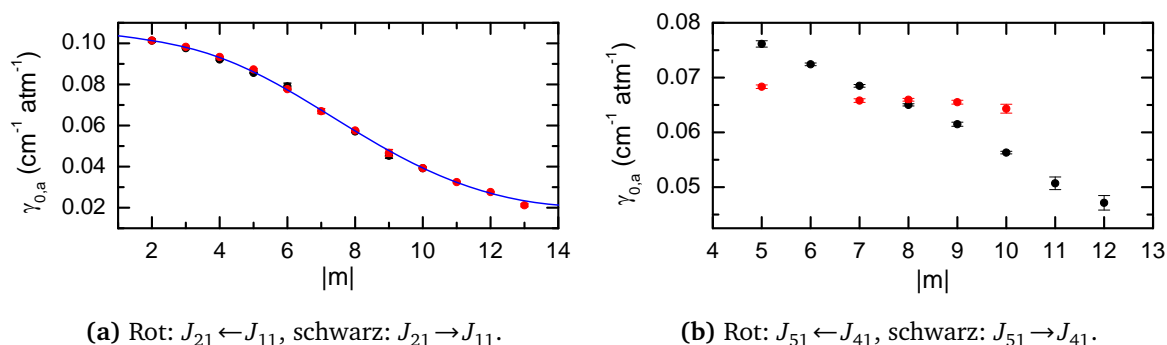


Abb. 7.16: Abhängigkeit der Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ von $|m|$ in den Subbanden $J_{21} \leftrightarrow J_{11}$ und $J_{51} \leftrightarrow J_{41}$ der ν_1 -Schwingungsbande. (a) Für kleine Quantenzahlen K_a kann der Verlauf als Polynom nach Gl. 7.4 dargestellt werden. (b) Für große K_a unterscheiden sich die Verbreiterungsparameter der sich entsprechenden Rotationsübergänge des P- und R-Zweiges.

damit eine gute Übereinstimmung mit dem mittleren Wert von $0.13 \gamma_{0,a}$ dieser Arbeit. Der Bereich der Werte $\gamma_{2,a}/\gamma_{0,a}$ beträgt bei Lisak und Ngo $0.1 - 0.14$ bzw. $0.07 - 0.23$ und deckt sich damit mit den in dieser Arbeit bestimmten Parametern.

Verhalten der Fremdverbreiterung in Vibrations-Subbanden. Toth *et al.* [23–25] kategorisierten Übergänge des Wassermoleküls in sog. Familien mit gleichen Rotations-Quantenzahlen in unterschiedlichen Vibrationsbanden und führte einen weiteren Datenreduktionsschritt durch Anpassung eines Polynoms in $|m|$ nach Gl. 7.4 für Linien mit gleichem ΔK_a , K_a'' und $\Delta \gamma$ ($\gamma = K_a + K_c - J = 0, 1$), den sogenannten Subbanden²², durch.

$$\gamma_{0,a}(|m|) = \exp \left[\sum_{i=0}^4 a_i |m|^i \right] \quad (7.4)$$

Im Folgenden soll untersucht werden, ob dies auch für die Linien des in dieser Arbeit betrachteten Spektralbereich möglich ist. Abbildung 7.16 zeigt Beispiele für Subbanden der ν_1 -Vibrationsbande mit niedrigen und hohen K_a . Die $|m|$ -Abhängigkeit konnte nur für den ersten Fall (Abb. 7.16a) gut mit einem Polynom nach Gl. 7.4 angepasst werden. Im Falle der Subbande in Abb. 7.16b mit hohem K_a ist ein Fit des P- und R-Zweiges mit gemeinsamen Polynom offensichtlich nicht möglich. Im Falle von gut bestimmten Verbreiterungsparametern konnten auch für Subbanden mit niedrigen K_a systematische Abweichungen zwischen P- und R-Zweig festgestellt werden. Abbildung 7.17 zeigt die Verbreiterungsparameter der Subbande $J+1_{00} \leftrightarrow J_{11}$ der $2\nu_2$ -Vibrationsbande, aufgetragen über $|m|$. Im unteren Teil der Darstellung ist die relative Abweichung der Parameter von P- und R-Zweig-Linien dargestellt, die einen Trend über $|m|$ zeigen. Verbreiterungsparameter für P- und R-Zweig können somit auch für kleine K_a nicht durch ein gemeinsames Polynom nach Gl. 7.4 dargestellt werden.

Birk und Wagner [91] zeigten, dass $\gamma_{0,a}$ in Subbanden der ν_2 -Bande nur für kleine Quantenzahlen K_a eine glatte Abhängigkeit von m zeigt und die Annahme eines glatten Verlaufs für große K_a nicht anwendbar ist. Dies konnte nicht nur für Subbanden der ν_2 -Vibrationsbande bestätigt, sondern auch für Subbanden anderer Vibrationsbanden nachgewiesen werden, wie es in Abb. 7.18 für jeweils eine

²²Nomenklatur für Rotationsniveaus: $J_{K_a, K_a + K_c - J}$.

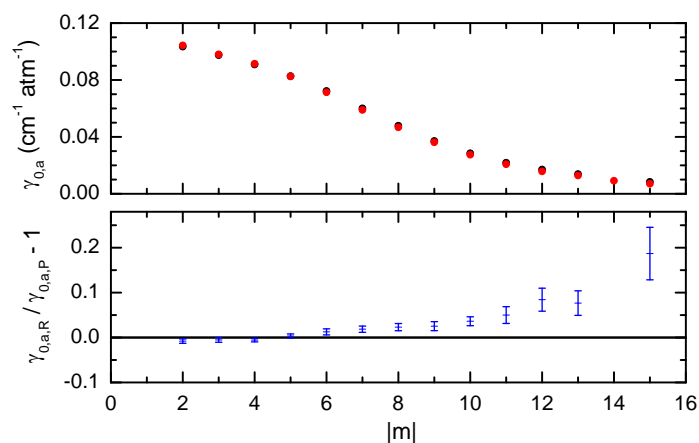


Abb. 7.17: Oben: Verbreiterungsparameter der Subbande $J+1_{00} \leftrightarrow J_{11}$ der $2\nu_2$ -Vibrationsbande, aufgetragen über $|m|$; rot: P-Zweig, schwarz: R-Zweig. Unten: relative Abweichungen der Parameter des P- und des R-Zweiges.

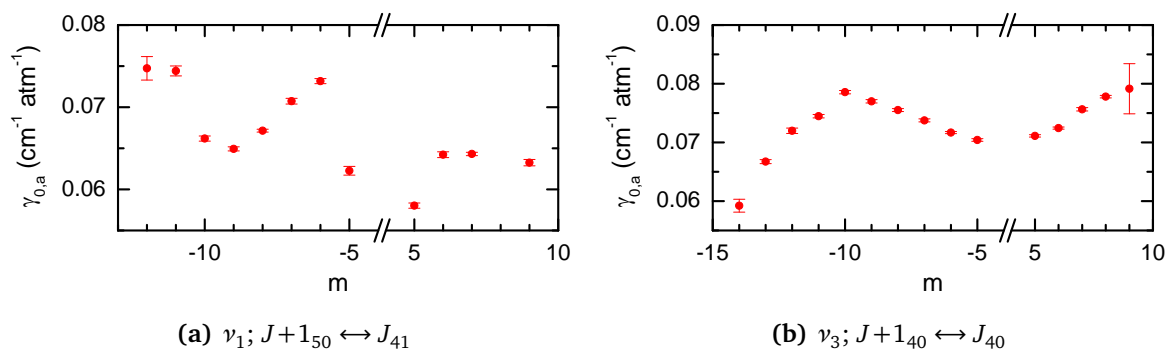


Abb. 7.18: Abhängigkeit der Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ von m in den Subbanden $J+1_{50} \leftrightarrow J_{41}$ und $J+1_{40} \leftrightarrow J_{40}$ der ν_1 - bzw. der ν_3 -Schwingungsbande. Die Verbreiterungsparameter zeigen Unstetigkeiten und können somit nicht mit einem Polynom nach Gl. 7.4 dargestellt werden.

Subbande der ν_1 - und der ν_3 -Vibrationsbande exemplarisch dargestellt ist. Die Verbreiterungsparameter, aufgetragen über m , zeigen Unstetigkeiten. Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet, eine weitere Datenreduktion durch Glättung der Verbreiterungsparameter durch Anpassung eines Modells in m durchzuführen.

7.6 Temperaturabhängigkeit der Verbreiterung und Verschiebung

Für insgesamt ca. 3400 Linien wurde die Temperaturabhängigkeit der Verbreiterung bestimmt. Dabei wurde, wie in Abschnitt 6 beschrieben, der gleiche Wert zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit für $\gamma_{2,a/s}$ und $\gamma_{0,a/s}$ genutzt, wobei zwischen Selbst- und Fremdverbreiterung im Allgemeinen unterschieden wurde. Wenn die Temperaturabhängigkeit von Selbst- und Fremdverbreiterung nicht getrennt angepasst werden konnten, oder wenn sich unphysikalische Werte ergaben, wurde ein gemeinsamer Wert verwendet. Getrennt ermittelt werden konnten Werte für etwa 2450 Linien. Für etwa 2500 bzw. 1500 Linien wurden Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Fremd- und Selbstverschiebung bestimmt.

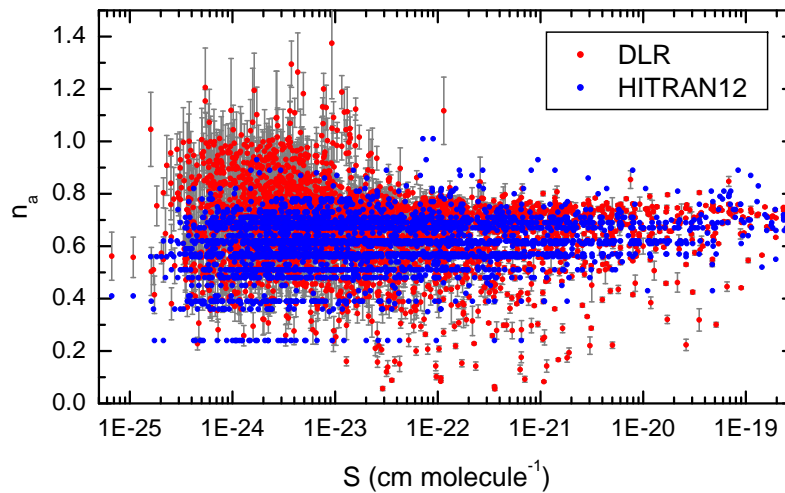


Abb. 7.19: Überblick über die gefitteten Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung in rot. Zum Vergleich sind HITRAN12-Werte in blau dargestellt. Es sind nur Werte mit relativen Fehlern $< 20\%$ gezeigt.

Überblick: Temperaturabhängigkeit der Fremdverbreiterung. Abbildung 7.19 zeigt die ermittelten Parameter n_a sowie HITRAN12-Werte, aufgetragen über die Linienintensität. Für Linienintensitäten oberhalb von $5 \cdot 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ folgen die Messwerte in der Struktur den Werten aus HITRAN12, wobei konstante HITRAN-Werte sich in horizontalen Linien widerspiegeln. Unterhalb $5 \cdot 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ scheinen die Messwerte systematisch hin zu größeren Werten abzuweichen, wobei Temperaturexponenten von bis über 1.3 erreicht werden. Größere Abweichungen hin zu kleineren Werten sind nicht erkennbar. Dies kann dadurch begründet sein, dass Fitergebnisse mit statistischen Fehlern $> 100\%$ als Fitparameter abgewählt wurden (vgl. Abschnitt 6). Kleine Werte der Temperaturexponenten wurden somit eher abgewählt als größere, selbst wenn der absolute Fehler der gleiche war. Um einen systematischen Fehler der Temperaturexponenten schwacher Linien auszuschließen, wurde die Korrelation von n_a und $\gamma_{0,a}$, für schwache Linien mit der für sämtliche gefitteten Werte verglichen. Im Falle systematischer Fehler, die die Linienbreite beeinflussen (beispielsweise eine fehlerhaft angenommene Temperatur mit folgender falscher Doppler-Breite), haben einen größeren Einfluss auf das Ergebnis für Linien geringer Breite. Abbildung 7.20 zeigt n_a , aufgetragen gegen $\gamma_{0,a}$, für sämtliche Linien (a) sowie für $S < 1 \cdot 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ (b). Für kleine Intensitäten folgt n_a dem Trend, der für alle Intensitäten beobachtet wird: qualitativ steigt n_a mit steigender Linienbreite. Dieses Verhalten weist nicht auf das Vorliegen eines systematischen Fehlers hin.

Überblick: Temperaturabhängigkeit der Selbstverbreiterung. Die Temperaturexponenten n_a und n_s wurden in gut 2450 Fällen getrennt voneinander angepasst. Abbildung 7.21 zeigt das Verhältnis der Temperaturexponenten für Selbst- und Fremdverbreiterung, aufgetragen über die Linienintensität. In rot, grün und blau sind Verhältnisse mit spezifizierten Fehlern kleiner 5%, 10% und 20% dargestellt. Für $S > 1 \cdot 10^{-22} \text{ cm molecule}^{-1}$ scheint der Temperaturexponent der Selbstverbreiterung wenige Prozentpunkte größer zu sein als der der Fremdverbreiterung. Im Rahmen der spezifizierten Genauigkeit lässt sich jedoch an dieser Stelle keine Aussage über eine signifikante systematische Abweichung machen. Selbst- und Fremdverbreiterung verhalten sich – im Rahmen der vorliegenden Genauigkeit – bei Variation der Temperatur gleich.

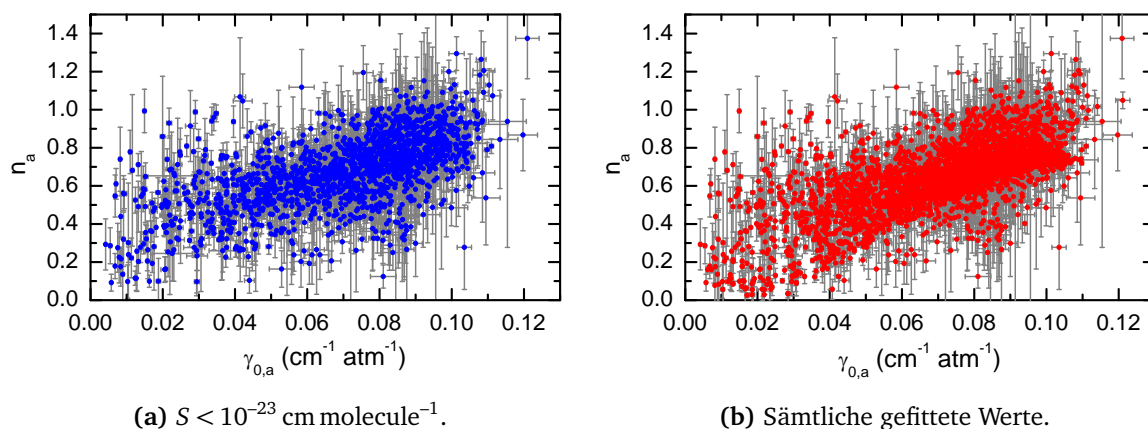


Abb. 7.20: Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung, aufgetragen über den Verbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ (a) für kleine Intensitäten und (b) für alle ermittelten Werte.

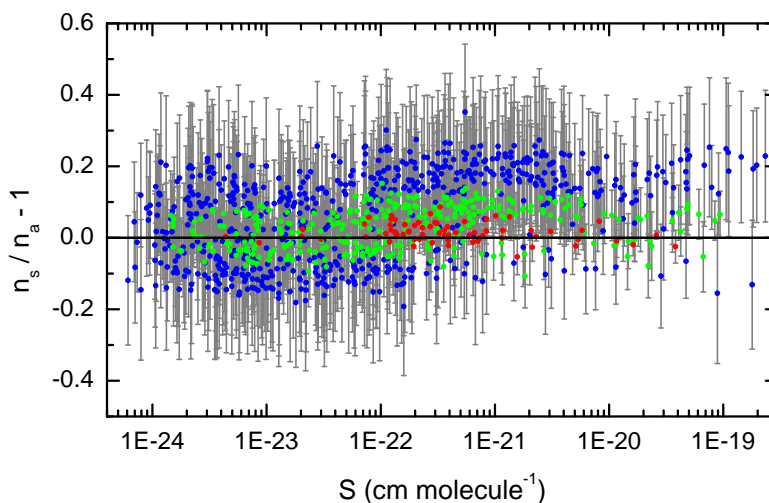


Abb. 7.21: Verhältnis der Temperaturexponenten der Selbstverbreiterung und der Fremdverbreiterung. In rot, grün und blau sind Werte mit relativen Fehlern < 5 , 10 und 20% dargestellt. Im Rahmen der Genauigkeit ist keine systematische Abweichung festzustellen. Für Intensitäten über $10^{-22} \text{ cm molecule}^{-1}$ scheint n_s jedoch wenige Prozentpunkte größer zu sein als n_a .

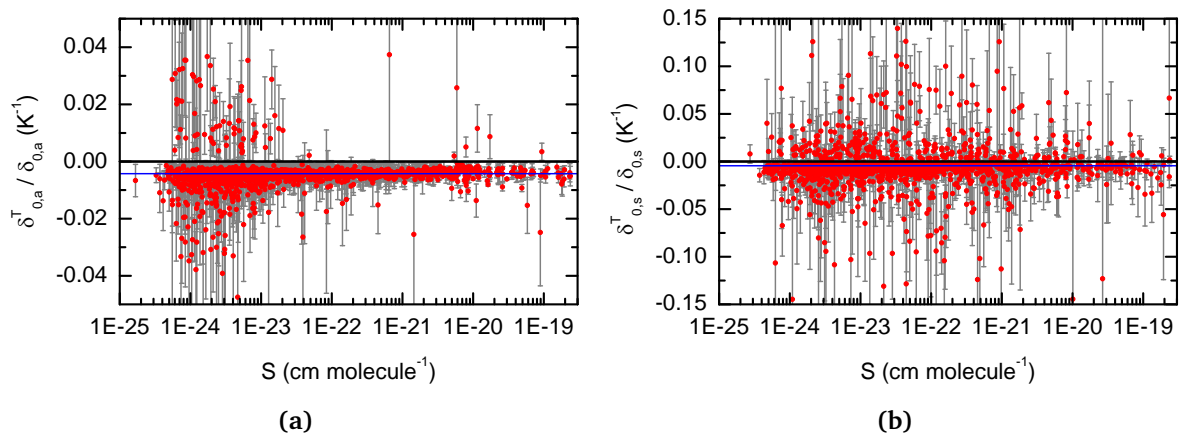


Abb. 7.22: Überblick über gefittete Parameter zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung (a) und der Selbstverschiebung (b). Dargestellt ist jeweils das Verhältnis zum entsprechenden Verschiebungsparameter. In blau sind die gewichteten Mittelwerte eingezeichnet. Diese betragen $-0.424\% K^{-1}$ für $\delta_{0,a}^T$ und $-0.447\% K^{-1}$ für $\delta_{0,s}^T$.

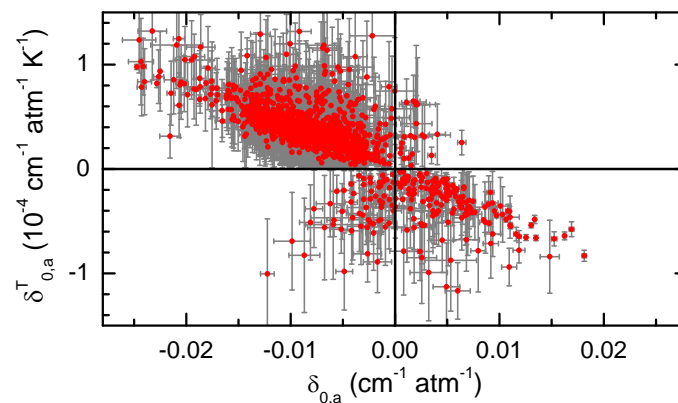


Abb. 7.23: Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung $\delta_{0,a}^T$, aufgetragen über den Fremdverschiebungsparameter $\delta_{0,a}$.

Überblick: Temperaturabhängigkeit der Selbst- und Fremdverschiebung. Abbildung 7.22 zeigt die Verhältnisse der Temperaturabhängigkeitsparameter $\delta_{0,a/s}^T$ zu den entsprechenden Verschiebungsparametern $\delta_{0,a/s}$, aufgetragen über die Linienintensität. Bei der Darstellung wurden nur solche Werte berücksichtigt, bei denen der relative Fehler der Temperaturabhängigkeiten unter 100 % liegt. Das Verhältnis der Temperaturabhängigkeit zur Fremdverschiebung bei 296 K ist über einen weiten Intensitätsbereich im Mittel konstant. Unterhalb $2 \cdot 10^{-23} \text{ cm molecule}^{-1}$ nimmt die Streuung deutlich zu. Im Fall der Selbstverschiebung zeigen die Messwerte größere Fehler und damit eine deutlich stärkere Streuung auch bei großen Linienintensitäten. In blau sind die gewichteten Mittelwerte dargestellt. Diese betragen $-0.424\% K^{-1}$ für $\delta_{0,a}^T$ und $-0.447\% K^{-1}$ für $\delta_{0,s}^T$.

Die Temperaturabhängigkeit von Linien mit sowohl positiven als auch negativen Verschiebungsparametern führen im Mittel zu einer geringeren absoluten Verschiebung mit steigender Temperatur bei konstantem Druck. Verdeutlicht wird dies anhand einer Darstellung von $\delta_{0,a}^T$ gegen den Verschiebungsparameter $\delta_{0,a}$, wie in Abb. 7.23 gezeigt. Die Druckverbreiterung sowie die Verschiebung haben als Real- und Imaginärteil der komplexen Größe Γ denselben physikalischen Ursprung, so dass ein ähnliches Temperaturverhalten einleuchtend erscheint. Dies legt den Schluss nahe, dass

die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung – ebenso wie die der Verbreiterung – auch mit einem Potenzgesetz beschrieben werden könnte. Diese Parametrisierung wurde beispielsweise von Varanasi *et al.* [191] oder Predoi-Cross *et al.* [192] verwendet. Nimmt man ein Potenzgesetz für die Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung an und entwickelt dieses nach Taylor um T_{ref} , so erhält man

$$\frac{\Delta_0(T)}{p} = \delta_0 \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{n_{\delta_0}} \approx \delta_0 - \frac{\delta_0 n_{\delta_0}}{T_{\text{ref}}} (T - T_{\text{ref}}) + \mathcal{O}(T^2) \quad (7.5)$$

Macht man nun die Annahme, dass der Term $-\delta_0 n_{\delta_0}/T_{\text{ref}}$ dem gefitteten Parameter δ_0^T entspricht, kann für Selbst- und Fremdverschiebung jedem Wert δ_0^T ein Exponent n_{δ_0} zugeordnet werden. Die o. g. Mittelwerte führen in diesem Fall zu Exponenten von 1.26 bzw. 1.32, die deutlich über dem mittleren Wert der Temperaturexponenten der Verbreiterung liegen. Dies deckt sich mit der Beobachtung von Predoi-Cross *et al.* [192], dass die Größe von Temperaturexponenten von Verschiebungsparametern nicht offensichtlich mit denen der Verbreiterungen in Zusammenhang stehen. Die Frage, ob die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann, kann an dieser Stelle jedoch nicht abschließend beantwortet werden.

Beurteilung der Ungenauigkeiten. Die Abb. D.9 und D.10 im Anhang zeigen die fehlerquellenabhängigen Beiträge zur Ungenauigkeit der Temperaturexponenten n_a und n_s . Die Quelle der größten systematischen Fehler ist auch in diesem Fall die Ungenauigkeit der ILS-Parametrisierung, gefolgt von den Ungenauigkeiten der Temperaturmessung und den Fehlern der Fremdverbreiterungsparameter. Im Gegensatz zu den Fehlern, die durch Temperatur- und Parameterungenauigkeit verursacht werden, weist der Fehler durch die ILS-Parametrisierung eine im Mittel kleinere Abhängigkeit von der Intensität auf, verglichen mit der Variabilität in einem eingeschränkten Intensitätsbereich. Dies unterstreicht erneut die unterschiedliche Sensitivität der gefitteten Parameter auf Ungenauigkeit der ILS. Die statistischen Fehler bewegen sich in gleicher Größenordnung wie die größten systematischen Fehler. Die nach Fehlerquellen aufgeschlüsselte Darstellung der Ungenauigkeiten von $\delta_{0,a}^T$ und $\delta_{0,s}^T$ ist in Abb. D.11 und D.12 gezeigt. Den größten Beitrag an systematischen Fehlern liefern die ILS-Parametrisierung sowie die Fortpflanzung der Fehler der Parameter, die aus Raumtemperaturmessungen gewonnen wurden und bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeiten nicht mit angepasst wurden. Die statistischen Fehler liegen zwischen wenigen und 100 %.

Vergleich mit HITRAN12. Temperaturabhängigkeiten von Selbst- und Fremdverschiebung sowie der Selbstverbreiterung sind nicht Teil der bekannten spektroskopischen Datenbanken. Abbildung 7.19 zeigt den direkten Vergleich zwischen den gefitteten Werten n_a und HITRAN12, in Abb. 7.24 sind die Abweichungen, aufgeschlüsselt nach HITRAN-Datenquelle, dargestellt. Neben der bereits beschriebenen Abweichung für kleine Linienintensitäten ist keine globale systematische Abweichung erkennbar. In blau und cyan sind Werte dargestellt, die auf der Arbeit von Birk und Wagner [171] beruhen. In HITRAN12 wurden diese experimentellen Daten aus dem Spektralbereich $1250-1750 \text{ cm}^{-1}$ für Linien mit gleichen Rotationsquantenzahlen übernommen (blau) oder ein Mittelwert für gleiche J'' genutzt (cyan). Diese Vorgehensweise scheint nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 7.5 nur bedingt gerechtfertigt. Auffällig ist, dass für die Mittelwerte eine größere Streuung der Abweichungen beobachtet wird als für die direkt übernommenen. Die Abweichung der gefitteten Werte von den experimentellen Daten von Zou und Varanasi [84], in rot dargestellt, zeigen eine vergleichbare Streuung. In schwarz sind die Abweichungen von experimentellen Werten von Toth [76] gezeigt. Diese sind ausnahmslos Werte des Isotopologs HDO.

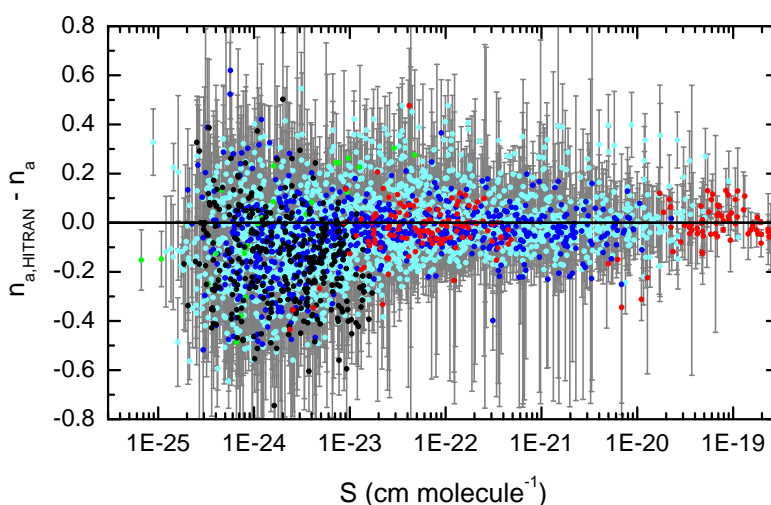


Abb. 7.24: Differenzen der Temperaturexponenten der Fremdverbreiterung von HITRAN12-Werten und gefitteten Parametern. Die Quelle der HITRAN-Daten ist farblich dargestellt. Schwarz: Toth [76], rot: Varanazi/Zou [84], blau: Birk/Wagner [171], cyan: Mittelwert in J'' von Birk/Wagner [171], grün: $n(J)$ aus HITRAN04 [193]. Es sind nur Werte dargestellt, deren Fehler unterhalb 20 % liegt. Temperaturexponenten von Birk/Wagner wurden in HITRAN12 von Linien der ν_2 -Bande mit gleichen Rotationsquantenzahlen übernommen.

Verhalten in Vibrations-Subbanden. Die Abhängigkeit der Temperaturabhängigkeitsparameter von der Quantenzahl m wurde für alle Vibrations-Subbanden²³ untersucht. Für n_a und n_s konnte ein systematischer Verlauf in Abhängigkeit von m für einige Subbanden gefunden werden. Qualitativ zeigt sich in diesen Fällen ein typischer Verlauf, wie beispielhaft in Abb. 7.25a für die $J+1_{00} \leftrightarrow J_{11}$ -Subbande der $2\nu_2$ -Vibrationsbande dargestellt. Mit steigender Quantenzahl $|m|$ sinkt der Temperaturexponent n_a bis zu einem gewissen $|m|$, um dann wiederum anzusteigen. Dieser Verlauf wurde auch für den Selbst-Temperaturexponenten n_s gefunden. In der Darstellung stimmen die Temperaturexponenten innerhalb ihrer Fehler überein, wobei in der Abweichung eine Systematik erkennbar ist. Die Werte n_s sind in etwa 0.15 größer als n_a . Aus Abb. 7.21 ließ sich schon eine systematische mittlere Abweichung für große Linienintensitäten vermuten. Die gezeigten Fehlerbalken beinhalten neben den statistischen Fehlern systematische Beiträge, so dass eine belastbare Aussage über einen systematischen Unterschied zwischen den Temperaturexponenten nicht getroffen werden kann.

Aufgrund der oft geringen Anzahl gefitteter Werte innerhalb einer Subbande und der mitunter großen Fehler konnte ein systematischer Verlauf von $\delta_{0,a/s}^T$ mit $|m|$ nur für wenige Subbanden gefunden werden. Ein typischer Verlauf konnte dabei nicht festgestellt werden. Abbildung 7.25b zeigt die Parameter $\delta_{0,a}^T$ und $\delta_{0,s}^T$ für die $J+1_{50} \leftarrow J_{41}$ -Subbande der ν_2 -Schwingungsbande. In rot ist der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung dargestellt, in blau die der Selbstverschiebung. Die Temperaturabhängigkeit der Selbstverschiebung folgt in etwa der der Fremdverschiebung. Eine allgemeingültige Aussage, dass die Parameter den gleichen Wert annehmen, kann aufgrund der geringen Datenmenge und der Ungenauigkeiten nicht gemacht werden.

²³Nomenklatur für Rotationsniveaus: $J_{K_a, K_c} \leftarrow J_{K_a+K_c, J}$.

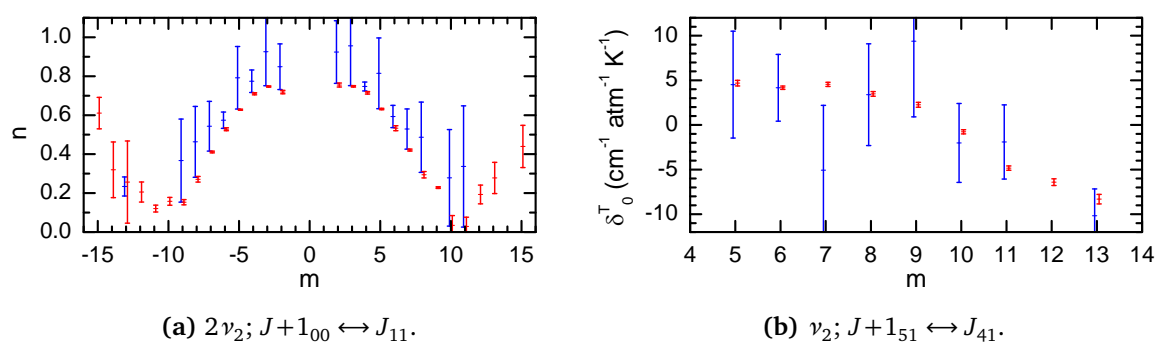


Abb. 7.25: (a) Darstellung der Abhängigkeit von m für den Temperaturexponenten von (blau) Selbst- (rot) und Fremdverbreiterung der $J+1_{00} \leftrightarrow J_{11}$ -Subbande der $2\nu_2$ -Schwingungsbande. (b) Abhängigkeit von m für die Temperaturabhängigkeit der (blau) Selbst- und (rot) Fremdverschiebung der $J+1_{51} \leftrightarrow J_{41}$ -Subbande der ν_2 -Schwingungsbande.

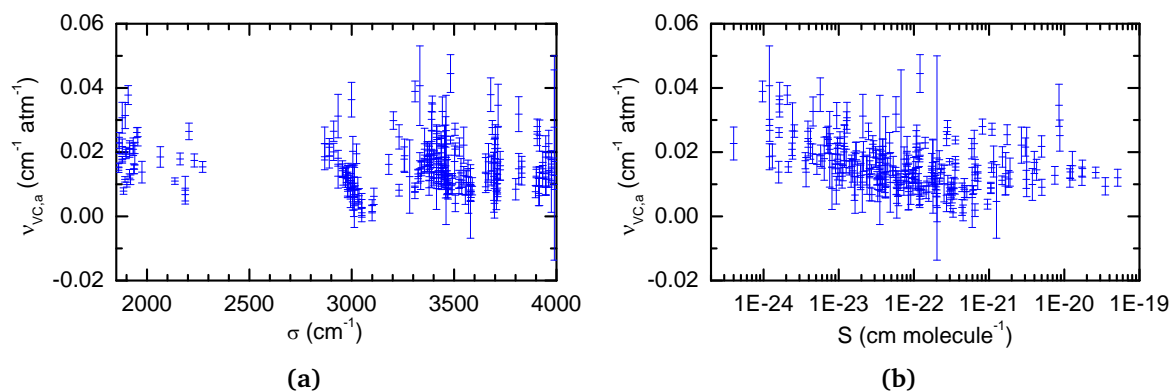


Abb. 7.26: Gefittete Dicke-Parameter $\nu_{Vc,a}$, aufgetragen über die Linienposition (a) und die Linienintensität (b).

7.7 Dicke-narrowing

Für insgesamt 237 Linien wurde neben der Geschwindigkeitsabhängigkeit auch Dicke-narrowing in Form des Parameters $\nu_{Vc,a}$ gefittet, um die Messungen bis auf Rauschniveau anzupassen. In Abb. 7.26 sind die Werte über die Linienpositionen (a) und die Linienintensitäten (b) aufgetragen. Die Parameter liegen zwischen 0.0011 und 0.043 $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ mit einem gewichteten Mittelwert von 0.014 $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$.

Abbildung D.13 des Anhangs zeigt die Beiträge der Fehlerquellen zur Gesamtunsicherheit der gefitteten Parameter. Die dominierende Quelle systematischer Fehler ist die ILS-Parametrisierung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die effektive Linienbreite von der Modulationseffizienz des Interferometers abhängt und der Dicke-Parameter dadurch recht sensitiv auf Änderungen bzw. Fehler der Modulationseffizienz reagiert. Der statistische Fehler liegt zwischen 2% und 100%.

Der Parameter $\nu_{Vc,a}$ kann über Gl. 2.58 mit dem Massendiffusionskoeffizienten D in Verbindung gebracht werden. Der Diffusionskoeffizient liegt für 296 K in etwa bei 0.25 $\text{atm cm}^2/\text{s}$ [194], was einem Wert von $\nu_{Vc,a} = 0.029 \text{ cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ entspricht. Im Vergleich haben die gefitteten Werte die gleiche Größenordnung, liegen im Mittel jedoch unterhalb des theoretischen Wertes. Aufgrund der Natur des Dicke-Effekts ist ein konstanter Wert zu erwarten, da die durch Stöße verursachte Verringerung der Geschwindigkeit mit steigendem Druck, und damit die geringere Doppler-Breite, vom

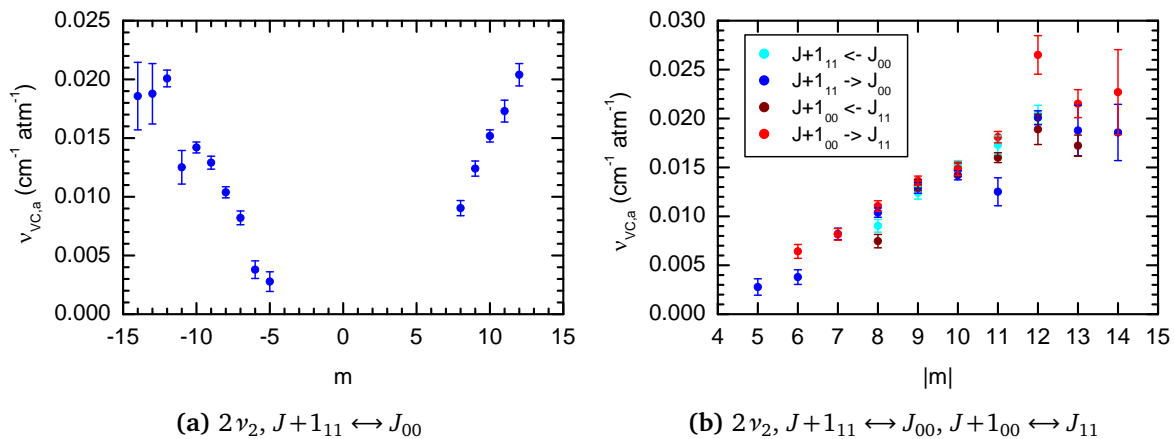


Abb. 7.27: Abhängigkeit der ermittelten Dicke-Parameter von der Quantenzahl m . Für einige Subbanden wurde ein glatter Verlauf festgestellt (a). Dabei zeigten sich auch gleiche Werte „verwandter“ Subbanden (b).

Grundsatz her unabhängig von molekularen Zuständen bzw. Übergängen ist. Um die Variation von $\nu_{VC,a}$ näher zu untersuchen, wurden die Parameter auf systematische Abhängigkeit von der Quantenzahl m in den Subbanden²⁴ untersucht. Abbildung 7.27a zeigt beispielhaft die m -Abhängigkeit für die Subbande $J+1_{11} \leftrightarrow J_{00}$ der $2\nu_2$ -Schwingungsbande. Ein qualitativ ähnlicher Verlauf konnte für insgesamt 11 Subbanden mit $\Delta J = \pm 1$ festgestellt werden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass jeweils zwei Subbanden, deren Werte K_a und $K_a + K_c - J$ der beteiligten Zustände jeweils vertauscht sind, J'' und J' jedoch nicht (z. B. $J+1_{11} \leftrightarrow J_{00}$ und $J+1_{00} \leftrightarrow J_{11}$), mit wenigen Ausnahmen gleiche Parameterwerte aufweisen und eine glatte Abhängigkeit von $|m|$ zeigen, wie in Abb. 7.27b dargestellt. Die systematische Abhängigkeit des ermittelten Dicke-narrowings vom molekularen Übergang könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Korrelation zwischen geschwindigkeits- und phasenändernden Stößen nicht vernachlässigt werden kann. Diese Korrelation führt zu einer effektiven Verkleinerung des Dicke-Parameters (vgl. Gl. 2.56). Die gefitteten Parameter entsprechen somit den effektiven oder auch optischen Frequenzen geschwindigkeitsändernder Stöße, die den Einfluss der Korrelation abdecken.

7.8 Line mixing

Im Falle von Asymmetrien in den Residuen des Fits wurde in der Auswertung der Rosenkranz-Parameter Y_a bzw. Y_s angepasst. Abbildung 7.28 zeigt die gefitteten Parameter, aufgetragen über die Linienposition. Eine solche Darstellung ermöglicht die Identifizierung gekoppelter Linien. Es ist deutlich zu erkennen, dass die *line mixing* Parameter nur für wenige Linien bzw. Linienpaare relativ große Werte annehmen. Dabei fällt auf, dass Linien, die starkes Fremd-*line mixing* zeigen, auch Selbst-*line mixing* in überdurchschnittlichem Maße aufweisen. Die Selbst-*line mixing*-Parameter sind dabei bis zu einem Faktor 10 größer als Fremd-*line mixing*. Aufgrund mangelnder theoretischer oder experimenteller Werte für das meist schwache beobachtete *line mixing* kann an dieser Stelle kein aussagekräftiger Vergleich mit anderen Arbeiten durchgeführt werden.

²⁴Nomenklatur für Rotationsniveaus: $J_{K_a, K_a + K_c - J}$.

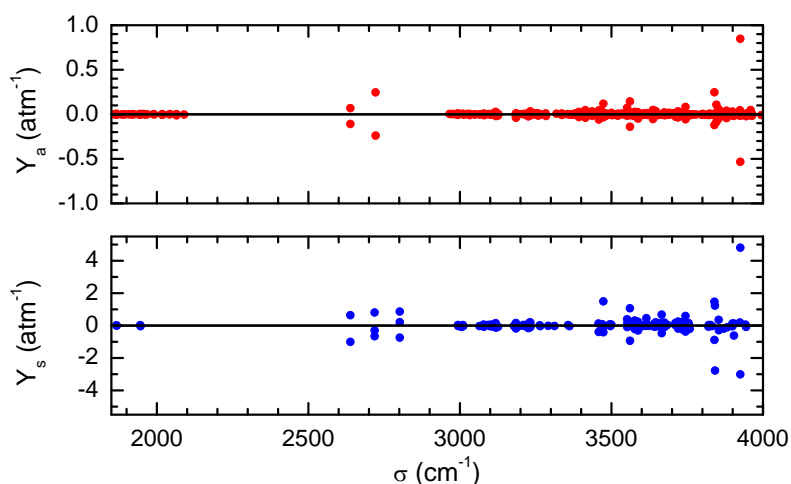


Abb. 7.28: Rosenkranz-Parameter für Fremd- und Selbst-*line mixing* in rot und blau, aufgetragen über die Linienposition.

Tab. 7.8: Rosenkranz-Parameter zweier Linienpaare mit stark ausgeprägtem *line mixing*.

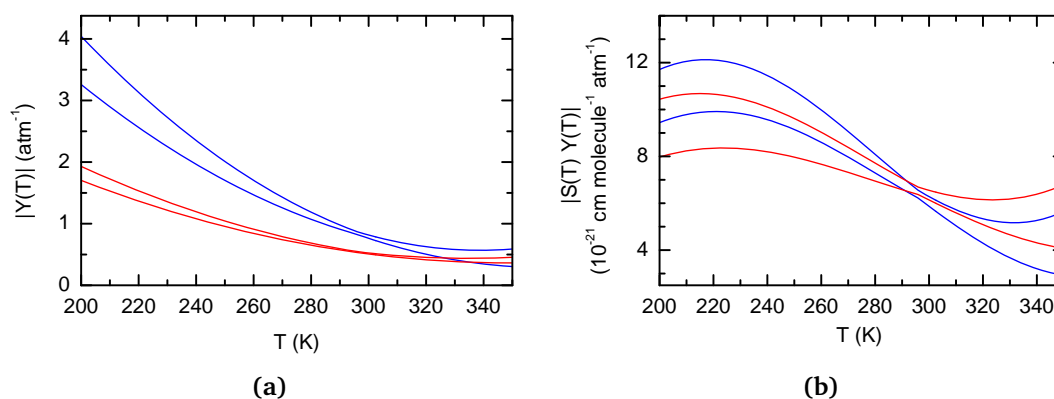
Paar	Isotopolog	Übergang	σ (cm ⁻¹)	S (cm molecule ⁻¹)	Y_a (atm ⁻¹)	Y_s (atm ⁻¹)
(a)	HDO	$\nu_{1,4_{1,3}} \leftarrow 5_{1,4}$	2638.553830	$6.991(21) \cdot 10^{-24}$	+0.0683(45)	+0.642(50)
		$\nu_{1,4_{2,2}} \leftarrow 5_{2,3}$	2638.725890	$5.241(15) \cdot 10^{-24}$	-0.1087(58)	-1.008(62)
(b)	H ₂ ¹⁶ O	$\nu_{3,7_{3,4}} \leftarrow 6_{3,3}$	3925.134350	$7.5275(65) \cdot 10^{-21}$	+0.848(22)	+4.811(11)
		$\nu_{3,7_{2,5}} \leftarrow 6_{2,4}$	3925.175800	$1.2251(13) \cdot 10^{-20}$	-0.533(13)	-3.011(73)

Beurteilung der Ungenauigkeiten. Die spezifizierten Ungenauigkeiten der *line mixing*-Parameter sind in Abb. D.14 und D.15 fehlerquellenabhängig dargestellt. Da *line mixing* zu effektiv asymmetrischen Linien führt und im Falle von Wasser meist nur einen kleinen Einfluss hat, reagieren gefittete Parameter äußerst sensitiv auf Fehler in der Parametrisierung der Phase der ILS. Dies ist deutlich in der Darstellung der Fehlerspezifikationen zu erkennen. Der Fehler der ILS liefert in jedem Fall den größten Beitrag zu systematischen Unsicherheiten der ermittelten Parameter und liegt in den meisten Fällen über der statistischen Ungenauigkeit. Der relative Gesamtfehler von Y_a und Y_s liegt für mehr als 45 % der Linien über 20 %.

Line mixing und detaillierte Balance. Im Folgenden werden zwei Linienpaare mit mittlerer und starkem *line mixing* sowie mittlerer und hoher Intensität herausgegriffen und detaillierter untersucht. Die Linienpaare befinden sich in etwa bei (a) 2640 und (b) 3925 cm⁻¹. Tabelle 7.8 gibt einen Überblick über die Übergänge und deren Linienparameter. Wie erwartet zeigen die Linien der Paare jeweils einen positiven und einen negativen Rosenkranz-Parameter. Linienintensität wird somit in Richtung des gemeinsamen Schwerpunkts hin verschoben. Nach Gl. 2.70 gilt für die Rosenkranz-Näherung detaillierte Balance, d. h., die Summe der Produkte aus Linienintensitäten und *line mixing*-Parameter über alle beteiligten Linien muss Null ergeben. Für die hier betrachteten Linienpaare liegen die Werte $\sum_i S_i Y_i$ für Fremd-*line mixing* bei (a) $-9.2 \cdot 10^{-26}$ und (b) $-1.5 \cdot 10^{-22}$ cm molecule⁻¹ atm⁻¹ mit relativen Fehlern von 70 und 230 %. Im Falle des Selbst-*line mixings* liegen die Werte bei $-7.9 \cdot 10^{-25}$ bzw. $1.0 \cdot 10^{-21}$ cm molecule⁻¹ atm⁻¹ mit Fehlern von 88 und 156 %. Die Größenordnung der ermittelten relativen Fehler führt zu dem Schluss, dass die Bedingung der detaillierten Balance bei den betrachteten Fällen als erfüllt angesehen werden kann.

Tab. 7.9: Temperaturabhängigkeit der *line mixing*-Parameter eines Linienpaares.

Übergang	Y_a (atm ⁻¹)	$Y_a^{T^1}$ (K ⁻¹)	$Y_a^{T^2}$ (K ⁻²)
$\nu_3, 7_{3,4} \leftarrow 6_{3,3}$	+0.848(22)	-1.08(11)	0.616(68)
$\nu_3, 7_{2,5} \leftarrow 6_{2,4}$	-0.533(13)	-0.72(11)	0.407(68)

**Abb. 7.29:** (a) Temperaturabhängigkeit der Rosenkrantz-Parameter $Y(T)$ für die Übergänge (blau) $7_{3,4} \leftarrow 6_{2,3}$ und $7_{2,5} \leftarrow 6_{2,4}$ (rot) der ν_3 -Schwingungsbande. (b) Temperaturabhängigkeit der Produkte $|S(T)Y(T)|$ für die genannten Übergänge. Dargestellt sind jeweils die oberen und unteren Fehlergrenzen.

Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit des *line mixing* wurde für nur sechs Linien bestimmt. Dies hat den Grund, dass alle Hoch-/Tiefemperaturmessungen bei einem Druck von ca. 100 mbar durchgeführt wurden, und damit *line mixing* nur in geringem Maße sichtbar war, so dass für die meisten Linien mit *line mixing* keine Temperaturabhängigkeit erkannt werden konnte. Für die Linien, bei denen die Temperaturabhängigkeit bestimmt wurde, wurde die Parametrisierung nach Gl. 2.72 verwendet. Die Fehler der Temperaturabhängigkeitsparameter des Fremd-*line mixings* liegt in allen Fällen in der Größenordnung der Parameter selbst, mit Ausnahme der im vorangegangenen Abschnitt betrachteten Linien (b). Die gefitteten Parameter dieser Linien sind in Tab. 7.9 gezeigt. In Abb. 7.29a sind die *line mixing*-Profilparameter in Abhängigkeit von der Temperatur in Form der unteren und oberen Fehlergrenzen gezeigt. Mit steigender Temperatur nimmt der Betrag von $Y(T)$ ab, bei niedrigen Temperaturen werden Werte von über 3 atm^{-1} erreicht. Abbildung 7.29b zeigt den Betrag der Produkte $|S(T)Y(T)|$ für die beiden Linien, ebenfalls dargestellt durch die oberen und unteren Fehlergrenzen. Über den gesamten Temperaturbereich sind die Werte miteinander vereinbar und somit ist die Bedingung der detaillierten Balance im Rahmen der Genauigkeit erfüllt.

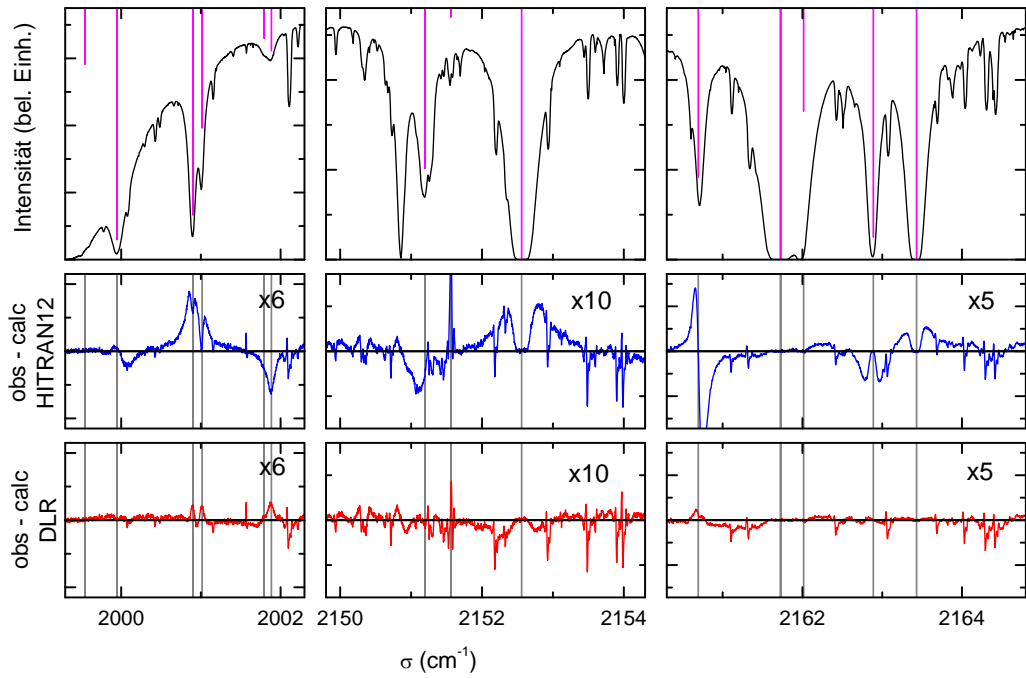
7.9 Auswirkung auf atmosphärische Retrievals

Aus den Ergebnissen der Analyse der Laborspektren und den Werten der Datenbank HITRAN12 wurde eine neue Datenbank zusammengestellt. Diese beinhaltet alle gefitteten Parameter sowie HITRAN12-Werte für nicht gefittete Parameter. Für Linien, bei denen kein Parameter während der Auswertung der Spektren angepasst wurde, wurden HITRAN-Linien übernommen, wobei in diesen Fällen die Temperaturabhängigkeit der Selbstverbreiterung auf den Wert der Fremdverbreiterung gesetzt wurde.

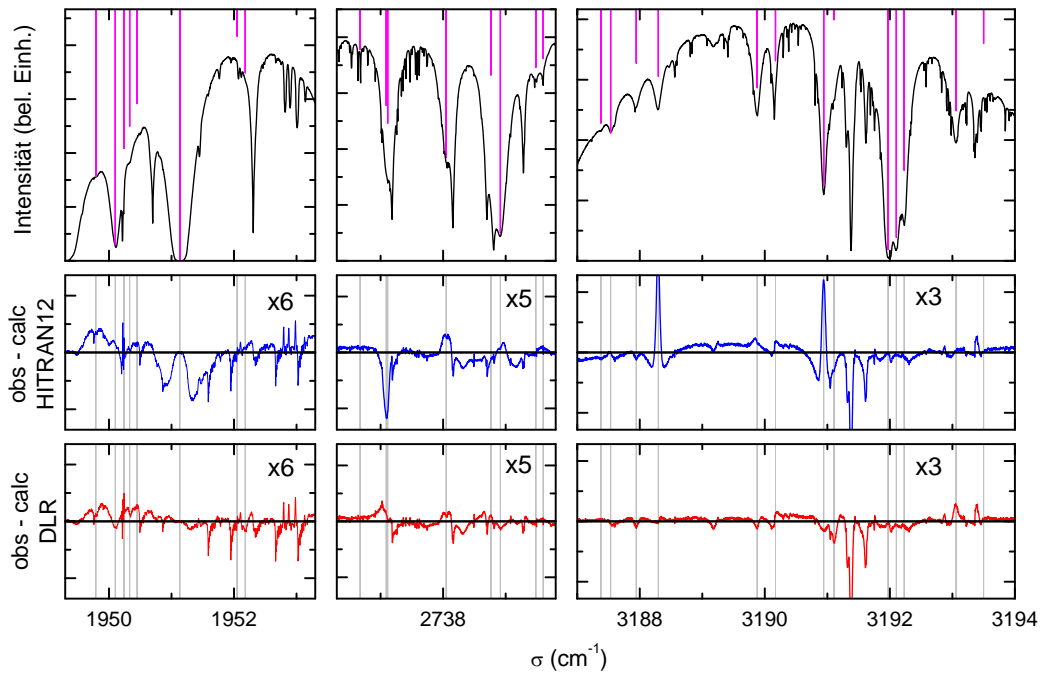
Um die neuen Daten zu validieren und den Einfluss auf Auswertungsergebnisse bodengebundener Fernerkundungsdaten zu untersuchen, wurden Atmosphärenmessungen sowohl unter Verwendung der neuen Datenbank als auch unter Verwendung von HITRAN12 ausgewertet. Als Testdaten wurden Messungen der Bodenstationen in Kiruna (Nordschweden), Karlsruhe und Izaña (Spanien) gewählt. Die subarktische Station in Kiruna befindet sich bei $67^{\circ} 50.5'$ nördlicher Breite in der borealen Waldregion Nordschwedens. Die Beobachtungsstation in Karlsruhe liegt in einer urbanen Region mit mildem Klima. Die subtropische Beobachtungsstation in Izaña befindet sich auf Teneriffa auf 2367 m ü.d.M. und ist aufgrund der Höhe relativ trocken. Die Messungen erfolgten in solarer Okkultation mit Fourier-Transform-Spektrometern mit einer Auflösung von $\text{MOPD} = 180 \text{ cm}$. Die Auswertung erfolgte am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durch D. Dubravica und F. Hase. Dazu wurden vier breitbandige Spektralbereiche gewählt und jeder dieser Bereiche mit der Software PROFFIT [70] ausgewertet. Die gewählten Spektralbereiche sind 1930–2030, 2133–2170, 2700–2850 und 3124–3204 cm^{-1} . Abbildung 7.30 zeigt beispielhaft Ausschnitte der gemessenen Spektren zusammen mit Fitresiduen unter Verwendung von HITRAN12 und der neuen Datenbank. Die Messungen stammen von der Beobachtungsstation in Karlsruhe (Abb. 7.30a) bzw. Kiruna (Abb. 7.30b). Die Residuen der Auswertung mit den neuen Daten zeigen lokal erheblich kleinere Strukturen als die, die sich bei Verwendung von HITRAN12 ergeben. Die verbleibende Struktur kann den mangelhaften spektroskopischen Daten anderer Spurengase, wie z. B. Methan, zugeordnet werden. Für alle gewählten Testspektren der drei Beobachtungsstationen wurde zur Quantifizierung der Verbesserung der Residuen das Verhältnis der Standardabweichungen der Residuen, die sich aus den Auswertungen mit der neuen Datenbank und mit HITRAN12 ergeben, bestimmt. Diese sind in Tab. 7.10 zusammengefasst. Für jede Messung ergibt sich in jedem der vier Fenster eine deutliche Verringerung des Residuums. Die Verbesserung liegt zwischen einigen Prozent und über 50%. Vor allem in den spektralen Bereichen starker Absorption durch Wasserdampf ist die globale Verringerung des Residuums bemerkenswert. Diese Beobachtungen unterstreichen die ursprünglich vorhandene Notwendigkeit der Verbesserung der Wasserdampf-Absorptionslinienparameter und zeigen die Auswirkungen der Verbesserung der Parameter durch diese Arbeit.

Tab. 7.10: Veränderung der Standardabweichung der spektralen Residuen bei Retrievals unter Nutzung der neuen H_2O -Daten gegenüber einer Nutzung von HITRAN12 in %. Die Retrievals wurden in vier breitbandigen Fenstern durchgeführt. F1: 1930–2030 cm^{-1} , F2: 2133–2170 cm^{-1} , F3: 2700–2850 cm^{-1} , F4: 3124–3204 cm^{-1} . C bezeichnet die Wasserdampf-Säulendichte. In allen untersuchten Fenstern wird eine Verringerung der Fitresiduen durch Verwendung der Parameter dieser Arbeit erreicht.

Station	Datum	Uhrzeit (ca.)	C (10^{26} m^{-2})	F1	F2	F3	F4
Kiruna	27.01.03	11:30	0.66	−31.4	−16.0	−6.8	−8.1
	05.02.03	12:00	1.19	−28.8	−27.1	−3.0	
	23.03.03	10:00	1.56	−42.1	−37.2	−1.8	−8.1
	01.07.03	12:00	4.23	−44.8	−53.2	−0.6	−14.5
Karlsruhe	20.07.10	12:15	6.80	−28.2	−51.6	−1.6	
	30.11.10	12:30	1.29	−37.7	−30.6	−7.0	−9.8
	05.03.11	12:30	2.23	−37.8	−37.8	−8.0	−12.2
Izaña	27.03.05	17:30	1.33	−45.1	−32.7	−1.5	−13.2
	19.05.05	14:30	0.80	−30.4	−19.3	−2.7	−6.0
	14.10.05	11:00	4.16	−42.0	−46.7	−0.8	−18.5



(a) Karlsruhe.



(b) Kiruna.

Abb. 7.30: Ausgewählte Detailansichten der Messungen und Fitresiduen von Atmosphärenspektren, die am 20. Juli 2010 in Karlsruhe (a) bzw. am 27. Januar 2003 in Kiruna (b) aufgenommen wurden. In schwarz sind die gemessenen Spektren dargestellt, in blau und rot die Residuen unter Verwendung von HITRAN12 und der neuen Daten. Die Intensität bzw. die Residuen sind in beliebiger Einheit aufgetragen. Der Darstellungsmaßstab der Residuen im Vergleich zum Spektrum ist jeweils angegeben. Die Positionen und Intensitäten stärkerer Wasserdampf-Absorptionslinien sind in magenta und als graue Linien angedeutet.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Anlass für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war das Missverhältnis zwischen der Güte und Vollständigkeit der spektroskopischen Parameter von Wasserdampf im mittleren Infrarot und den Anforderungen der bodengebundenen Fernerkundung. Als Ziel wurde die Verbesserung der Linienparameter von Wasserdampf sowie die Bestimmung notwendiger Nicht-Voigt-Linienparameter im Spektralbereich $1850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ definiert. Dazu wurden mittels hochauflösender Fourier-Transform-Spektroskopie Absorptionsspektren von reinem Wasserdampf sowie von Mischungen mit synthetischer Luft durchgeführt und ausgewertet.

Um die für die Fernerkundung relevanten Linien nach Möglichkeit zugänglich zu machen, musste eine Multireflexionszelle überarbeitet werden. Durch die erfolgten Verbesserungen konnte die maximale Absorptionsstrecke von ursprünglich ca. 85 m auf über 200 m erhöht werden. Zusätzlich wurden Maßnahmen getroffen, um die Temperaturgenauigkeit und -homogenität zu optimieren. Dabei wurde eine Genauigkeit von 0.1 K bei 296 K und eine Homogenität von unter 1 K bei hohem Druck und niedriger Temperatur realisiert.

Mit einem hochauflösenden Fourier-Transform-Spektrometer IFS 125 HR wurden in einer Kurzzelle und der verbesserten Multireflexionszelle Transmissionsspektren von reinem Wasserdampf und Wasser-Luft-Gemischen bei 296 K sowie von Wasser-Luft-Gemischen bei niedriger und hoher Temperatur durchgeführt. Die Absorptionsstrecken lagen im Bereich zwischen 24.9 cm und 174.61 m. Die Gesamtdrücke von Messungen von Wasser-Luft-Gemischen bei 296 K deckten den atmosphärisch relevanten Bereich bis 1000 mbar ab. Die Temperaturen von Messungen bei niedriger und hoher Temperatur lagen zwischen 214 und 352 K.

Zur Auswertung der Messungen wurde, ausgehend von einer Software zum Einzelspektrenfit, ein Programm zum gleichzeitigen Fit mehrerer Transmissionsspektren entwickelt. Mit der Software lassen sich im Rahmen eines *microwindow*-basierten *least squares fits* Absorptionslinienparameter ermitteln, wobei die Auswertung in einem automatischen oder in einem intuitiven interaktiven Modus durchgeführt werden kann. Für den automatischen Fit wurde ein an die vorliegende Anwendung angepasster Algorithmus zur Auswahl der Fitparameter entwickelt. Zur Sicherstellung und Überprüfung der Fit- und Datenqualität liefert die Software einige Entscheidungshilfen, wie z. B. reduzierte χ_{red}^2 -Werte, Korrelationsparameter oder Redundanzen. Neben dem meist genutzten Voigt-Profil wurden weitere Linienmodelle implementiert, die Effekte wie *speed-dependence* oder *Dicke-narrowing* berücksichtigen. Als neuestes und von der IUPAC Task Group empfohlenes Modell für die Darstellung hochaufgelöster Molekülabsorption wurde das Hartmann-Tran-Profil (HTP) implementiert und zur Modellierung von *line mixing* in der Näherung nach Rosenkranz erweitert.

Die Auswertung der Spektren erfolgte in einem dreistufigen Verfahren, wobei zunächst Reinstwasserspektren, aufgenommen bei 296 K, ausgewertet wurden und Linienpositionen, -intensitäten sowie Selbst-Linienformparameter bestimmt wurden. Im zweiten Schritt erfolgte die Auswertung fremdverbreiteter Messungen bei 296 K und die Ermittlung von Fremd-Linienformparametern. Abschließend wurden Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit aus den Spektren bei niedriger und hoher Temperatur bestimmt. Insgesamt wurden Linienparameter für knapp 7000 Linien im Spektralbereich zwischen $1850 - 2280 \text{ cm}^{-1}$ und $2390 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Für jeden Parameter wurden neben den statistischen Fehlern die systematischen Fehler der Messung fortgepflanzt und analysiert.

Im Vergleich zu den gefitteten Parametern weichen die Werte der Datenbanken HITRAN12 und GEISA15 teilweise außerhalb der spezifizierten Ungenauigkeiten ab. Für Intensitäten starker Linien zeigte sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Ptashnik *et al.*, die mittlere Abweichung beträgt 0.12 %. Des Weiteren ergab ein Vergleich der Intensitäten mit *ab initio*-Berechnungen, die am *University College London* durchgeführt wurden, eine beachtliche Übereinstimmung von meist unter 1 %. Dabei zeigten sich vibrationsbandenabhängige systematische Abweichungen sowie eine unterschiedliche Streuung. Vor allem Übergänge, bei denen sich nur der Zustand der symmetrischen Streckschwingung ändert, zeigen eine größere Abweichung und Streuung. Diese können ihren Ursprung nicht im Experiment haben. Des Weiteren zeigten sich vereinzelt sehr große Abweichungen aufgrund von lokalen Resonanzen, die in der Berechnung nicht korrekt abgebildet werden. Für einen Großteil der Linien wurden Selbst-Linienformparameter wie Selbstverbreiterung, ihre Geschwindigkeitsabhängigkeit sowie Selbstverschiebungsparameter bestimmt. Im Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit HITRAN12-Werten zeigte sich zwar eine geringe systematische Abweichung, jedoch einzelne Abweichungen von bis zu 80 %. Die ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten starker Linien von Ptashnik *et al.* Die Selbst-Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigt einen nahezu konstanten Wert von etwa 10 % der Selbstverbreiterung. Neben Selbstverbreiterungsparametern wurden auch Fremdverbreiterungsparameter, deren Geschwindigkeitsabhängigkeit und Fremdverschiebungsparameter ermittelt. In diesem Fall zeigen die Verbreiterungsparameter im Vergleich zu HITRAN12 einen systematischen Unterschied von ca. 3.5 %. Dieser kann auf die Verwendung des Voigt-Profiles für die in HITRAN enthaltenen Daten zurückgeführt werden. Die Nutzung des Voigt-Profiles führt bei der Auswertung von Linien, die *speed-dependence* oder *Dicke-narrowing* zeigen, zu systematisch zu kleinen Werten der ermittelten Breiten. Die Parameter der Geschwindigkeitsabhängigkeit liegen im Mittel bei 13 % des Wertes der Fremdverbreiterung. Aus Messungen mit hoher und niedriger Temperatur wurden Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienparameter abgeleitet. Die Temperaturabhängigkeit von Selbst- und Fremd-Linienformparametern wurde dabei für den Großteil der Linien getrennt betrachtet. Dabei zeigten sich im Vergleich zu HITRAN12 teilweise deutliche Abweichungen. Aufgrund des relativ geringen Gesamtdrucks der Messungen konnten belastbare Aussagen zur Temperaturabhängigkeit von *line mixing* nur für ein Linienpaar getroffen werden.

Die ermittelten Linienparameter wurden zusammen mit nicht gefitteten Linien aus HITRAN12 in einer neuen Datenbank kompiliert und zur Validierung in der Auswertung von Atmosphärenspektren, aufgenommen an den Beobachtungsstandorten Kiruna, Karlsruhe und Izaña, genutzt. Dabei ergab sich im Vergleich zu Ergebnissen bei Nutzung von HITRAN12 eine signifikante Reduzierung der Fitresiduen. Diese betrug im spektralen Mittel bis zu 53 %, wobei die lokale Verbesserung der Residuen deutlich größer ist.

Mit dieser Arbeit steht der bodengebundenen Atmosphärenfernerkundung nun eine validierte Datenbank hoher Qualität zur Beschreibung von Absorption durch Wasserdampf im atmosphärischen spektralen Fenster zwischen 1850 und 4000 cm^{-1} zur Verfügung.

Ausblick – Auswirkung der verbesserten Datenbasis auf Fernerkundungs-Datenprodukte. Im vorangegangenen Kapitel wurden kurz die Auswirkungen der Nutzung der neuen Linienparameter auf die Ergebnisse der Auswertung von Atmosphärenspektren angesprochen. Zur Validierung der neuen Daten wurden dazu in breiten Fenstern die resultierenden Residuen auf Verbesserungen hin untersucht. Der folgerichtige nächste Schritt ist eine Untersuchung der Veränderungen von Fernerkundungs-Datenprodukten wie Konzentrationsprofilen von Wasserdampf oder anderer Spurengase. Nach den in Abschnitt 1.2 dargestellten Arbeiten, u. a. von Schneider *et al.*, ist ein deutlicher Einfluss auf die Ergebnisse durch eine verbesserte Datenbasis zu erwarten.

Ausblick – Verbesserung der Laborinfrastruktur zur Minimierung der Fehler durch die ILS.

Bei der Analyse systematischer Fehler und des Einflusses verschiedener Fehlerquellen hat sich herausgestellt, dass die Ungenauigkeit der instrumentellen Linienprofilfunktion im Mittel den größten Beitrag zur Ungenauigkeit der bestimmten Parameter liefert. Eine Ursache hierfür ist die mangelnde Reproduzierbarkeit der Form der ILS bei Justage der Multireflexionszelle. Diese erfolgte durch Maximierung der Detektorsignalamplitude unter Variation der Lage und Stellung der D-Spiegel. Offenbar ist nicht sichergestellt, dass der Verlauf des Strahls durch die Zelle (und weiter zum Detektor) reproduziert werden kann, selbst wenn die gleiche Signalamplitude erreicht wird. Um Kontrolle über den Strahlverlauf zu erhalten, bietet es sich an, zusätzlich zur Justage auf maximale Detektoramplitude die Lage einer Abbildung der Eintrittsblende nach Durchlaufen der Multireflexionszelle zu kontrollieren. Eine naheliegende Position, an der z. B. ein CCD-Detektor platziert werden könnte, liegt außerhalb des Spektrometergehäuses an einem externen Detektorausgang. Nach Justage der Multireflexionszelle auf maximale Signalamplitude kann durch Umschalten des Strahlverlaufs in der Detektorkammer auf die CCD-Kamera überprüft werden, ob sich die Lage der Abbildung auf das CCD-Element, und damit auf den Detektor, verändert hat. Die Konstruktion eines solchen Aufbaus ist bereits erfolgt und eine entsprechende Einheit befindet sich in Fertigung.

Ausblick – Modellierung der Temperaturabhängigkeit. Die Messung von Transmissionsspektren bei hohen und niedrigen Temperaturen wurden durchgehend bei ca. 100 mbar durchgeführt. Dies hatte den Nachteil, dass für diese Messungen die Fremdverbreiterung nicht ausreichend von Effekten wie *speed-dependence* oder *Dicke-narrowing* unterschieden werden konnte. Auch ist der Effekt von *line mixing* bei solchen Drücken zu gering, als dass er mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden könnte. Aus diesem Grund blieb die Frage offen, ob die verwendete Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Linienparameter und des *line mixings* die Linienform optimal abbildet.

Zur Untersuchung der Gesetzmäßigkeit der Temperaturabhängigkeit von Linienparametern wären Messungen in einem feinen Temperatur- und Druckraster notwendig. Eine solche Untersuchung sollte mit einem Testmolekül durchgeführt werden, das folgende Eigenschaften aufweist:

- *Linienintensität.* Die Linienintensitäten des Testmoleküls sollten so groß sein, dass bei geringem Partialdruck und Messungen in einer Kurzzelle eine ausreichende Absorption vorliegt. Der geringe Substanzdruck ermöglicht es, die Fremdverbreiterung unabhängig von der Selbstverbreiterung zu studieren. Messungen in Kurzzellen haben gegenüber Messungen in Multireflexionszellen den Vorteil, dass sich die Form der ILS nicht durch Justage ändern kann.
- *Komplexität des Spektrums.* Das Absorptionsspektrum des Testmoleküls sollte keine große Komplexität aufweisen, so dass Überlagerungen mehrerer Linien möglichst vermieden werden.
- *Stabilität und Adsorptionsverhalten.* Das Testmolekül sollte chemisch möglichst inert sein und kein großes Adsorptionsverhalten zeigen. Dies ermöglicht längere Messungen des Probengases in abgeschlossenen Zellen.
- *Bandenposition.* Die Linien des Testmoleküls sollten sich in einem Spektralbereich befinden, in dem möglichst keine Absorption durch Wasserdampf auftritt. Zusätzlich sollte der Einsatz eines Detektors mit hohem SNR und vernachlässigbarer Nichtlinearität möglich sein.

Aufgrund der genannten Punkte scheint die asymmetrische Streckschwingung des CO₂ bei ca. 2349 cm⁻¹ eine gute Wahl zu sein. CO₂ erfüllt sämtliche o. g. Anforderungen. Um eine bessere Schnittstelle zur Theorie zu schaffen, sollten fremdverbreiterte Messungen nicht mit Luft, sondern

eher mit Stickstoff durchgeführt werden. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung würde eine experimentell fundierte Empfehlung für die Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit v. a. von Nicht-Voigt-Parametern zu einem besseren Verständnis führen und nach Umsetzung für atmosphärisch relevante Moleküle eine Verbesserung von Fernerkundungsdatenprodukten nach sich ziehen.

Anmerkungen

Die in dieser Arbeit dargestellten Vorgehensweisen und Ergebnisse wurden im Rahmen zweier Publikationen in der Zeitschrift *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* veröffentlicht [185, 186]. Ein ausführlicher Vergleich der experimentellen Linienintensitäten mit *ab initio*-Rechnungen findet sich in [188]. Auf Verweise auf diese Veröffentlichungen wurde in dieser Arbeit weitgehend verzichtet. Die Parameter, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, werden in die neueste Version HITRAN16 [187] übernommen. Alle ermittelten Linienparameter sind über die genannten Publikationen zugänglich.

Diese Arbeit entstand im Rahmen zweier von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekte mit den Vertragsnummern BI 834/5-1 und BI 834/5-2.

Literaturverzeichnis

- [1] NDACC, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/> (aufgerufen am 14.06.2016).
- [2] TCCON, <http://www.tcccon.caltech.edu/> (aufgerufen am 14.06.2016).
- [3] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. Tyuterev, G. Wagner, „The HITRAN2012 molecular spectroscopic database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **130**, 4–50 (2013) 10.1016/j.jqsrt.2013.07.002.
- [4] N. Jacquinet-Husson, R. Armante, N. A. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, C. Boutammine, A. Bouhdaoui, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, D. Chris Benner, V. Boudon, L. R. Brown, J. Buldyreva, A. Campargue, L. H. Coudert, V. M. Devi, M. Down, B. Drouin, A. Fayt, C. Fittschen, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, C. Hill, Ø. Hodnebrog, S.-M. Hu, D. Jacquemart, A. Jolly, E. Jiménez, N. Lavrentieva, A.-W. Liu, L. Lodi, O. Lyulin, S. Massie, S. N. Mikhailenko, H. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, C. Nielsen, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, A. Predoi-Cross, M. Rotger, A. A. Ruth, S. Yu, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, V. Tyuterev, J. Vander Auwera, B. Voronin, A. Makie, „The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **112**, 2395–2445 (2016) 10.1016/j.jms.2016.06.007.
- [5] M. Schneider, F. Hase, „Improving spectroscopic line parameters by means of atmospheric spectra: Theory and example for water vapor and solar absorption spectra“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110**, 1825–1839 (2009) 10.1016/j.jqsrt.2009.04.011.
- [6] M. Schneider, F. Hase, J. F. Blavier, G. C. Toon, T. Leblanc, „An empirical study on the importance of a speed-dependent Voigt line shape model for tropospheric water vapor profile remote sensing“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **112**, 465–474 (2011) 10.1016/j.jqsrt.2010.09.008.
- [7] M. Schneider, G. C. Toon, J. F. Blavier, F. Hase, T. Leblanc, „H₂O and δD profiles remotely-sensed from ground in different spectral infrared regions“, *Atmospheric Measurement Techniques* **3**, 1599–1613 (2010) 10.5194/amt-3-1599-2010.
- [8] M. Schneider, E. Sepúlveda, O. García, F. Hase, T. Blumenstock, „Remote sensing of water vapour profiles in the framework of the Total Carbon Column Observing Network (TCCON)“, *Atmospheric Measurement Techniques* **3**, 1785–1795 (2010) 10.5194/amt-3-1785-2010.
- [9] R. R. Gamache, J.-M. Hartmann, „An intercomparison of measured pressure-broadening and pressure-shifting parameters of water vapor“, *Canadian Journal of Chemistry* **82**, 1013–1027 (2004) 10.1139/v04-069.

- [10] Y. Timofeyev, Y. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin, „Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg Russia“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **323**, 2–14 (2016) 10.1016/j.jms.2015.12.007.
- [11] G. Durry, V. Zeninari, B. Parvitte, T. Le barbu, F. Lefevre, J. Ovarlez, R. R. Gamache, „Pressure-broadening coefficients and line strengths of H₂O near 1.39 μm: application to the in situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne diode lasers“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **94**, 387–403 (2005) 10.1016/j.jqsrt.2004.09.033.
- [12] S. G. Rautian, I. I. Sobel'man, „The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines“, *Soviet Physics Uspekhi* **9**, 701–716 (1967) 10.1070/PU1967v009n05ABEH003212.
- [13] M. Birk, G. Wagner, „Voigt profile introduces optical depth dependent systematic errors – Detected in high resolution laboratory spectra of water“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **170**, 159–168 (2016) 10.1016/j.jqsrt.2015.11.008.
- [14] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry: A molecular approach* (University Science Books, 1997).
- [15] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [16] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I* (Krieger Publishing Company, Malabar, 1989).
- [17] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure II* (Krieger Publishing Company, Malabar, 1991).
- [18] J. M. Hollas, *High resolution spectroscopy* (Butterworth & Co, London, 1982).
- [19] D. Papousek, M. R. Aliev, *Molecular vibrational and rotational spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [20] R. J. Barber, J. Tennyson, G. J. Harris, R. N. Tolchenov, „A high-accuracy computed water line list“, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **368**, 1087–1094 (2006) 10.1111/j.1365-2966.2006.10184.x.
- [21] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I* (National Bureau of Standards, 1972).
- [22] F. C. DeLucia, P. Helminger, W. H. Kirchhoff, „Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest V. Water Vapor“, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **3**, 211 (1974) 10.1063/1.3253138.
- [23] R. A. Toth, L. R. Brown, C. Plymate, „Self-broadened widths and frequency shifts of water vapor lines between 590 and 2400 cm⁻¹“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **59**, 529–562 (1998) 10.1016/S0022-4073(97)00144-1.
- [24] R. A. Toth, „Air- and N₂-Broadening Parameters of Water Vapor: 604 to 2271 cm⁻¹“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **201**, 218–243 (2000) 10.1006/jmsp.2000.8098.
- [25] R. A. Toth, „Measurements and analysis (using empirical functions for widths) of air- and self-broadening parameters of H₂O“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **94**, 1–50 (2005) 10.1016/j.jqsrt.2004.08.041.
- [26] J. K. G. Watson, „Determination of Centrifugal-Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's Results“, *Journal of Chemical Physics* **48**, 181 (1968) 10.1063/1.1667898.

- [27] J. K. G. Watson, *Vibrational Spectra and Structure*, hrsg. von J. R. During, (Elsevier, Amsterdam, 1977).
- [28] A. Hoy, P. Bunker, „A precise solution of the rotation bending Schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **74**, 1–8 (1979) 10.1016/0022-2852(79)90019-5.
- [29] L. H. Coudert, „Analysis of the rotational levels of water“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **154**, 427–442 (1992) 10.1016/0022-2852(92)90220-I.
- [30] L. H. Coudert, „Analysis of the Line Positions and Line Intensities in the ν_2 Band of the Water Molecule“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **181**, 246–273 (1997) 10.1006/jmsp.1996.7171.
- [31] R. Lanquetin, L. H. Coudert, C. Camy-Peyret, „High-Lying Rotational Levels of Water: An Analysis of the Energy Levels of the Five First Vibrational States“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **206**, 83–103 (2001) 10.1006/jmsp.2001.8300.
- [32] L. H. Coudert, G. Wagner, M. Birk, Y. Baranov, W. J. Lafferty, J.-M. Flaud, „The H_2^{16}O molecule: Line position and line intensity analyses up to the second triad“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **251**, 339–357 (2008) 10.1016/j.jms.2008.03.021.
- [33] L. H. Coudert, M.-A. Martin-Drumel, O. Pirali, „Analysis of the high-resolution water spectrum up to the Second Triad and to $J=30$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **303**, 36–41 (2014) 10.1016/j.jms.2014.07.003.
- [34] J. Buldyreva, N. Lavrentieva, V. Starikov, *Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases* (Imperial College Press, London, 2011).
- [35] J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert, *Collisional effects on molecular spectra* (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [36] R. H. Dicke, „The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines“, *Physical Review* **89**, 472–473 (1953) 10.1103/PhysRev.89.472.
- [37] A. Khintchine, „Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse“, *Mathematische Annalen* **109**, 604–615 (1934).
- [38] F. Herbert, „Spectrum line profiles: A generalized Voigt function including collisional narrowing“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **14**, 943–951 (1974) 10.1016/0022-4073(74)90021-1.
- [39] P. L. Varghese, R. K. Hanson, „Collisional Narrowing Effects on Spectral-Line Shapes Measured At High-Resolution“, *Applied Optics* **23**, 2376–2385 (1984) 10.1364/AO.23.002376.
- [40] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions* (Dover Publications, New York, 1972).
- [41] S. J. McKenna, „A method of computing the complex probability function and other related functions over the whole complex plane“, *Astrophysics and Space Science* **107**, 71–83 (1984) 10.1007/BF00649615.
- [42] J. Humlicek, „Optimized computation of the voigt and complex probability functions“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **27**, 437–444 (1982) 10.1016/0022-4073(82)90078-4.
- [43] M. Kuntz, „A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **57**, 819–824 (1997) 10.1016/S0022-4073(96)00162-8.

- [44] W. Ruyten, „Comment on „A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function“ by M. Kuntz [JQSRT 57(6) (1997) 819-824]“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **86**, 231–233 (2004) 10.1016/j.jqsrt.2003.12.027.
- [45] L. Galatry, „Simultaneous effect of doppler and foreign gas broadening on spectral lines“, *Physical Review* **122**, 1218–1223 (1961) 10.1103/PhysRev.122.1218.
- [46] J.-F. D’Eu, B. Lemoine, F. Rohart, „Infrared HCN Lineshapes as a Test of Galatry and Speed-Dependent Voigt Profiles“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **212**, 96–110 (2002) 10.1006/jmsp.2002.8520.
- [47] B. Lance, S. Ponsar, J. Walrand, M. Lepère, G. Blanquet, J.-P. Bouanich, „Correlated and Noncorrelated Lineshape Models under Small Lineshift Condition: Analysis of Self-Perturbed CH₃D“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **189**, 124–134 (1998).
- [48] P. R. Berman, „Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **12**, 1331–1342 (1972) 10.1016/0022-4073(72)90189-6.
- [49] J. Ward, J. Cooper, E. W. Smith, „Correlation Effects in the Theory of Classical Theory“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **14**, 555–590 (1974).
- [50] H. M. Pickett, „Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines“, *Journal of Chemical Physics* **73**, 6090 (1980) 10.1063/1.440145.
- [51] F. Rohart, H. Mäder, H.-W. Nicolaisen, „Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH₃F by millimeter wave coherent transients“, *Journal of Chemical Physics* **101**, 6475 (1994) 10.1063/1.468342.
- [52] R. Ciuryło, R. Jaworski, J. Jurkowski, A. S. Pine, J. Szudy, „Spectral line shapes modeled by a quadratic speed-dependent Galatry profile“, *Physical Review A* **63**, 032507 (2001) 10.1103/PhysRevA.63.032507.
- [53] R. Ciuryło, J. Szudy, „Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **57**, 411–423 (1997) 10.1016/S0022-4073(96)00078-7.
- [54] D. Lisak, D. K. Havey, J. T. Hodges, „Spectroscopic line parameters of water vapor for rotation-vibration transitions near 7180 cm⁻¹“, *Physical Review A* **79**, 052507 (2009) 10.1103/PhysRevA.79.052507.
- [55] B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, J.-P. Bouanich, „On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models: Application to C₂H₂ perturbed by Xe“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **185**, 262–271 (1997) 10.1006/jmsp.1997.7385.
- [56] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J.-M. Hartmann, „An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **129**, 89–100 (2013) 10.1016/j.jqsrt.2013.05.034.
- [57] N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J.-M. Hartmann, „Erratum to „An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes“ [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 129 (2013) 89–100]“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **134**, 105 (2014) 10.1016/j.jqsrt.2013.10.016.
- [58] V. T. Sironneau, J. T. Hodges, „Line shapes, positions and intensities of water transitions near 1.28 μm“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **152**, 1–15 (2015) 10.1016/j.jqsrt.2014.10.020.

- [59] J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, J.-M. Hartmann, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo, O. L. Polyansky, „Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report)“, *Pure and Applied Chemistry* **86**, 1931–1943 (2014) 10.1515/pac-2014-0208.
- [60] H. Tran, N. H. Ngo, J.-M. Hartmann, „Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **129**, 199–203 (2013) 10.1016/j.jqsrt.2013.06.015.
- [61] H. Tran, N. H. Ngo, J.-M. Hartmann, „Erratum to „Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles“ [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 129 (2013) 199-203]“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **134**, 104 (2014) 10.1016/j.jqsrt.2013.10.015.
- [62] D. Lisak, A. Cygan, P. Wcisło, R. Ciuryło, „Quadratic speed dependence of collisional broadening and shifting for atmospheric applications“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **151**, 43–48 (2015) 10.1016/j.jqsrt.2014.08.016.
- [63] U. Fano, „Pressure Broadening as a Prototype of Relaxation“, *Physical Review* **131**, 259–268 (1963) 10.1103/PhysRev.131.259.
- [64] A. Ben-Reuven, „Symmetry Considerations in Pressure-Broadening Theory“, *Physical Review* **141**, 34–40 (1966) 10.1103/PhysRev.141.34.
- [65] A. Ben-Reuven, „Impact Broadening of Microwave Spectra“, *Physical Review* **145**, 7–22 (1966) 10.1103/PhysRev.145.7.
- [66] A. Ben-Reuven, „Resonance Broadening of Spectral Lines“, *Physical Review A* **4**, 2115–2120 (1971) 10.1103/PhysRevA.4.2115.
- [67] P. Rosenkranz, „Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere“, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **23**, 498–506 (1975) 10.1109/TAP.1975.1141119.
- [68] F. Schreier, „The Voigt and complex error function: A comparison of computational methods“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **48**, 743–762 (1992) 10.1016/0022-4073(92)90139-U.
- [69] C. D. Boone, K. A. Walker, P. F. Bernath, „An efficient analytical approach for calculating line mixing in atmospheric remote sensing applications“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **112**, 980–989 (2011) 10.1016/j.jqsrt.2010.11.013.
- [70] F. Hase, J. Hannigan, M. Coffey, A. Goldman, M. Höpfner, N. Jones, C. Rinsland, S. Wood, „Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **87**, 25–52 (2004) 10.1016/j.jqsrt.2003.12.008.
- [71] D. Mondelain, S. Payan, W. Deng, C. Camy-Peyret, D. Hurtmans, A. W. Mantz, „Measurement of the temperature dependence of line mixing and pressure broadening parameters between 296 and 90K in the ν_3 band of $^{12}\text{CH}_4$ and their influence on atmospheric methane retrievals“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **244**, 130–137 (2007) 10.1016/j.jms.2007.05.005.
- [72] H. M. Pickett, R. L. Paynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, H. S. P. Müller, „Submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **60**, 883–890 (1998) 10.1016/S0022-4073(98)00091-0.

- [73] J. Pearson, H. Müller, H. Pickett, E. Cohen, B. Drouin, „Introduction to submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**, 1614–1616 (2010) 10.1016/j.jqsrt.2010.02.002.
- [74] H. S. P. Müller, S. Thorwirth, D. A. Roth, G. Winnewisser, „The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS“, *Astronomy & Astrophysics* **370**, L49–L52 (2001) 10.1051/0004-6361:20010367.
- [75] H. S. P. Müller, F. Schlöder, J. Stutzki, G. Winnewisser, „The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists“, *Journal of Molecular Structure* **742**, 215–227 (2005) 10.1016/j.molstruc.2005.01.027.
- [76] R. A. Toth, *Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm⁻¹*, <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html>.
- [77] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, A. R. Al Derzi, C. Fábri, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, L. Lodi, I. I. Mizus, „IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁶O“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **117**, 29–58 (2013) 10.1016/j.jqsrt.2012.10.002.
- [78] I. E. Gordon, „Line positions generated from the database of experimentally-determined energy levels“, 2008.
- [79] M. A. Martin, L. H. Coudert, O. Pirali, O. Balcon, „Intensities of water vapor transitions in 0–6000 cm⁻¹ region“, *Journal of Chemical Physics* (2016).
- [80] D. Jacquemart, R. R. Gamache, L. S. Rothman, „Semi-empirical calculation of air-broadened half-widths and air pressure-induced frequency shifts of water-vapor absorption lines“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**, 205–239 (2005) 10.1016/j.jqsrt.2004.11.018.
- [81] R. R. Gamache, „Lineshape parameters for water vapor in the 3.2–17.76 μm region for atmospheric applications“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **229**, 9–18 (2005) 10.1016/j.jms.2004.08.004.
- [82] R. A. Toth, „Strengths and air-broadened widths of H₂O lines in the 2950–3400 cm⁻¹ region“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **13**, 1127–1142 (1973) 10.1016/0022-4073(73)90084-8.
- [83] R. A. Toth, L. R. Brown, M. A. H. Smith, V. M. Devi, D. C. Benner, M. Dulick, „Air-broadening of H₂O as a function of temperature: 696–2163 cm⁻¹“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **101**, 339–366 (2006) 10.1016/j.jqsrt.2005.11.022.
- [84] Q. Zou, P. Varanasi, „Laboratory measurement of the spectroscopic line parameters of water vapor in the 610–2100 and 3000–4050 cm⁻¹ regions at lower-tropospheric temperatures“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**, 45–98 (2003) 10.1016/S0022-4073(03)00147-X.
- [85] A. Bruno, G. Pesce, G. Rusciano, A. Sasso, „Self-, Nitrogen-, and Oxygen-Broadening Coefficient Measurements in the ν₁ Band of H₂O Using a Difference Frequency Generation Spectrometer at 3 μm“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **215**, 244–250 (2002) 10.1006/jmsp.2002.8652.

- [86] B. K. Antony, R. R. Gamache, „Self-broadened half-widths and self-induced line shifts for water vapor transitions in the 3.2–17.76 μm spectral region via complex Robert–Bonamy theory“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **243**, 113–123 (2007) 10.1016/j.jms.2006.12.003.
- [87] L. S. Rothman, I. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. Perevalov, S. Tashkun, J. Tennyson, „HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**, 2139–2150 (2010) 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001.
- [88] J.-Y. Mandin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, G. Guelachvili, „Measurements and calculations of self-broadening coefficients of lines belonging to the ν_2 band of H_2^{16}O “, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **23**, 351–370 (1980) 10.1016/0022-4073(80)90077-1.
- [89] J.-Y. Mandin, C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, G. Guelachvili, „Measurements and calculations of self-broadening coefficients of lines belonging to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H_2^{16}O “, *Canadian Journal of Physics* **60**, 94–101 (1982) 10.1139/p82-013.
- [90] J. M. Hartmann, J. Taine, J. Bonamy, B. Labani, D. Robert, „Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. II. H_2O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range“, *Journal of Chemical Physics* **86**, 144 (1987) 10.1063/1.452605.
- [91] M. Birk, G. Wagner, „Temperature-dependent air broadening of water in the 1250–1750 cm^{-1} range“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 889–928 (2012) 10.1016/j.jqsrt.2011.12.013.
- [92] L. S. Rothman, R. R. Gamache, A. Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, „The HITRAN database: 1986 edition“, *Applied Optics* **26**, 4058 (1987) 10.1364/AO.26.004058.
- [93] R. A. Toth, L. R. Brown, „Temperature dependence of air-broadened line widths and shifts of water at 6 μm “, in *Ocu international symposium on molecular spectroscopy* (2003).
- [94] H. Partridge, D. W. Schwenke, „The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data“, *Journal of Chemical Physics* **106**, 4618–4639 (1997).
- [95] S. V. Shirin, N. F. Zobov, R. I. Ovsyannikov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, „Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for H_2^{16}O , H_2^{17}O , and H_2^{18}O “, *Journal of Chemical Physics* **128** (2008) 10.1063/1.2927903.
- [96] P. Barletta, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, E. F. Valeev, A. G. Császár, „CVRQD ab initio ground-state adiabatic potential energy surfaces for the water molecule“, *Journal of Chemical Physics* **125**, 204307 (2006) 10.1063/1.2378766.
- [97] J. Tennyson, „The calculation of the vibration-rotation energies of triatomic molecules using scattering coordinates“, *Computer Physics Reports* **4**, 1–36 (1986) 10.1016/0167-7977(86)90005-5.
- [98] P. Jensen, „A new morse oscillator-rigid bender internal dynamics (MORBID) Hamiltonian for triatomic molecules“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **128**, 478–501 (1988) 10.1016/0022-2852(88)90164-6.
- [99] Z. Bacic, „Theoretical Methods For Rovibrational States Of Floppy Molecules“, *Annual Review of Physical Chemistry* **40**, 469–498 (1989) 10.1146/annurev.physchem.40.1.469.

- [100] L. Lodi, J. Tennyson, O. L. Polyansky, „A global, high accuracy ab initio dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule“, *Journal of Chemical Physics* **135**, 034113 (2011) 10.1063/1.3604934.
- [101] L. Lodi, J. Tennyson, „Line lists for H₂¹⁸O and H₂¹⁷O based on empirical line positions and ab initio intensities“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 850–858 (2012) 10.1016/j.jqsrt.2012.02.023.
- [102] D. Robert, J. Bonamy, „Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations“, *Journal de Physique* **40**, 923–943 (1979) 10.1051/jphys:019790040010092300.
- [103] R. R. Gamache, A. L. Laraia, „N₂-, O₂-, and air-broadened half-widths, their temperature dependence, and line shifts for the rotation band of H₂¹⁶O“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **257**, 116–127 (2009) 10.1016/j.jms.2009.07.004.
- [104] R. R. Gamache, B. K. Antony, P. R. Gamache, M. Birk, G. Wagner, „Temperature dependence of N₂-, O₂-, and air-broadened half-widths of water vapor transitions: insight from theory and comparison with measurement“, *The 9th HITRAN Database Conference* (2006).
- [105] J. Lamouroux, R. R. Gamache, A. Laraia, Q. Ma, R. Tipping, „Comparison of trajectory models in calculations of N₂-broadened half-widths and N₂-induced line shifts for the rotational band of H₂¹⁶O and comparison with measurements“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 951–960 (2012) 10.1016/j.jqsrt.2011.11.010.
- [106] N. H. Ngo, H. Tran, R. R. Gamache, J.-M. Hartmann, „Pressure effects on water vapour lines: beyond the Voigt profile“, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **370**, 2495–2508 (2012) 10.1098/rsta.2011.0272.
- [107] R. A. Toth, „ν₂ band of H₂¹⁶O: line strengths and transition frequencies“, *Journal of the Optical Society of America B* **8**, 2236 (1991) 10.1364/JOSAB.8.002236.
- [108] R. A. Toth, „2ν₂-ν₂ and 2ν₂ bands of H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, and H₂¹⁸O: line positions and strengths“, *Journal of the Optical Society of America B* **10**, 1526 (1993) 10.1364/JOSAB.10.001526.
- [109] R. A. Toth, „Extensive measurements of H₂¹⁶O line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm⁻¹“, *Applied Optics* **33**, 4851 (1994) 10.1364/AO.33.004851.
- [110] R. A. Toth, „Water Vapor Measurements between 590 and 2582 cm⁻¹: Line Positions and Strengths“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **190**, 379–396 (1998) 10.1006/jmsp.1998.7611.
- [111] R. A. Toth, „Analysis of Line Positions and Strengths of H₂¹⁶O Ground and Hot Bands Connecting to Interacting Upper States: (020), (100), and (001)“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **194**, 28–42 (1999) 10.1006/jmsp.1998.7771.
- [112] R. A. Toth, „Measurements of positions, strengths and self-broadened widths of H₂O from 2900 to 800 cm⁻¹: Line strength analysis of the 2nd triad bands“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **94**, 51–107 (2005) 10.1016/j.jqsrt.2004.08.042.
- [113] P.-F. Coheur, S. Fally, M. Carleer, C. Clerbaux, R. Colin, A. Jenouvrier, M.-F. Méridienne, C. Hermans, A. C. Vandaele, „New water vapor line parameters in the 26000-13000 cm⁻¹ region“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **74**, 493–510 (2002) 10.1016/S0022-4073(01)00269-2.

- [114] M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, C. Hermans, A. C. Vandaele, M. Carleer, C. Clerbaux, P.-F. Coheur, R. Colin, S. Fally, M. Bach, „Water vapor line parameters in the 13000–9250 cm^{-1} region“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**, 99–117 (2003) 10.1016/S0022-4073(03)00148-1.
- [115] S. N. Mikhailenko, K. A. Keppler Albert, G. Mellau, S. Klee, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, V. Tyuterev, „Water vapor absorption line intensities in the 1900–6600 cm^{-1} region“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **109**, 2687–2696 (2008) 10.1016/j.jqsrt.2008.07.006.
- [116] I. V. Ptashnik, R. McPheat, O. L. Polyansky, K. P. Shine, K. M. Smith, „Intensities and self-broadening coefficients of the strongest water vapour lines in the 2.7 and 6.25 μm absorption bands“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **177**, 92–107 (2016) 10.1016/j.jqsrt.2016.02.001.
- [117] A. Pogány, A. Klein, V. Ebert, „Measurement of water vapor line strengths in the 1.4–2.7 μm range by tunable diode laser absorption spectroscopy“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **165**, 108–122 (2015) 10.1016/j.jqsrt.2015.06.023.
- [118] H. Tran, D. Bermejo, J. L. Domenech, P. Joubert, R. R. Gamache, J.-M. Hartmann, „Collisional parameters of H_2O lines: Velocity effects on the line-shape“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **108**, 126–145 (2007) 10.1016/j.jqsrt.2007.03.009.
- [119] L. Moretti, A. Sasso, L. Gianfrani, R. Ciurylo, „Collisional-Broadened and Dicke-Narrowed Lineshapes of H_2^{16}O and H_2^{18}O Transitions at 1.39 μm “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **205**, 20–27 (2001) 10.1006/jmsp.2000.8232.
- [120] C. Claveau, A. Henry, D. Hurtmans, A. Valentin, „Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm^{-1} “, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **68**, 273–298 (2001) 10.1016/S0022-4073(00)00025-X.
- [121] M. D. De Vizia, F. Rohart, A. Castrillo, E. Fasci, L. Moretti, L. Gianfrani, „Speed-dependent effects in the near-infrared spectrum of self-colliding H_2^{18}O molecules“, *Physical Review A* **83**, 052506 (2011) 10.1103/PhysRevA.83.052506.
- [122] D. Lisak, A. Cygan, D. Bermejo, J. L. Domenech, J. T. Hodges, H. Tran, „Application of the Hartmann-Tran profile to analysis of H_2O spectra“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **164**, 221–230 (2015) 10.1016/j.jqsrt.2015.06.012.
- [123] L. Brown, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, M. Smith, R. A. Toth, „Line mixing in self- and foreign-broadened water vapor at 6 μm “, *Journal of Molecular Structure* **742**, 111–122 (2005) 10.1016/j.molstruc.2004.12.059.
- [124] T. Petrova, A. Solodov, A. Solodov, V. Starikov, „Line mixing in some water vapor transitions perturbed by N_2 , Ar and He pressure“, *Journal of Molecular Structure* **1080**, 63–68 (2015) 10.1016/j.molstruc.2014.09.072.
- [125] A. A. Michelson, „Visibility of interference-fringes in the focus of a telescope“, *Philosophical Magazine Series 5* **31in**, 256–259 (1891) 10.1080/14786449108620101.
- [126] A. A. Michelson, *Light waves and their uses* (The University of Chicago Press, Chicago, 1903), 10.1017/CB09781107415324.004.
- [127] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley & Sons, New York, 1986).

- [128] S. Davis, M. Abrams, J. W. Brault, *Fourier Transform Spectrometry* (Academic Press, San Diego, 2001).
- [129] J. Kauppinen, J. Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy*, Bd. 6 (Wiley-VCH, Berlin, 2001), S. 271, 10.1002/3527600299.
- [130] J. B. Bates, „Fourier transform spectroscopy“, *Computers and Mathematics with Applications* **4**, 73–84 (1978) 10.1016/0898-1221(78)90020-2.
- [131] L. Mertz, *Transformations in Optics* (Wiley, New York, 1965).
- [132] J. Kauppinen, P. Saarinen, „Line-shape distortions in misaligned cube corner interferometers“, *Applied Optics* **31**, 69–74 (1992) 10.1364/AO.31.000069.
- [133] P. Saarinen, J. Kauppinen, „Spectral line-shape distortions in Michelson interferometers due to off-focus radiation source.“, *Applied Optics* **31**, 2353–2359 (1992) 10.1364/AO.31.002353.
- [134] F. Hase, T. Blumenstock, C. Paton-Walsh, „Analysis of the Instrumental Line Shape of High-Resolution Fourier Transform IR Spectrometers with Gas Cell Measurements and New Retrieval Software“, *Applied Optics* **38**, 3417 (1999) 10.1364/AO.38.003417.
- [135] F. Hase, *Pers. Mitteilung*.
- [136] *IFS 125HR User Manual* (Bruker Optik GmbH, 2006).
- [137] G. Wagner, M. Birk, F. Schreier, J.-M. Flaud, „Spectroscopic database for ozone in the fundamental spectral regions“, *Journal of Geophysical Research* **107**, 4626 (2002) 10.1029/2001JD000818.
- [138] G. Wagner, M. Birk, „New infrared spectroscopic database for chlorine nitrate“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**, 443–460 (2003) 10.1016/S0022-4073(03)00169-9.
- [139] A. von Bargaen, „Hochauflösende Fourier-Transform-Spektroskopie an den Radikalen Hydroperoxyl und Hydroxyl“, Diss. (Justus-Liebig-Universität Gießen/Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), 1997).
- [140] M. Birk, G. Wagner, „Experimental line strengths of the ClO fundamental“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **102**, 19199–19206 (1997) 10.1029/97JD01312.
- [141] J.-M. Flaud, M. Birk, G. Wagner, J. Orphal, S. Klee, W. Lafferty, „The Far Infrared Spectrum of HOCl: Line Positions and Intensities“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **191**, 362–367 (1998) 10.1006/jmsp.1998.7653.
- [142] G. Wetzell, H. Oelhaf, O. Kirner, R. Ruhnke, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, G. Maucher, H. Fischer, M. Birk, G. Wagner, A. Engel, „First remote sensing measurements of ClOOCl along with ClO and ClONO₂ in activated and deactivated Arctic vortex conditions using new ClOOCl IR absorption cross sections“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 931–945 (2010) 10.5194/acp-10-931-2010.
- [143] J. U. White, „Long Optical Paths of Large Aperture“, *Journal of the Optical Society of America* **32**, 285 (1942) 10.1364/JOSA.32.000285.
- [144] H. J. Bernstein, G. Herzberg, „Rotation-Vibration Spectra of Diatomic and Simple Polyatomic Molecules with Long Absorbing Paths. I. The Spectrum of Fluoroform (CHF₃) from 2.4 μm to 0.7 μm“, *Journal of Chemical Physics* **16**, 30 (1948) 10.1063/1.1746650.
- [145] M. Birk, *Pers. Mitteilung*.

- [146] D. Horn, G. C. Pimentel, „25-km Low-Temperature Multiple-Reflection Cell“, *Applied Optics* **10**, 1892 (1971) 10.1364/AO.10.001892.
- [147] V. Gorshchev, „Spectroscopic Study of the Absorption Properties of Ozone and Methane for use in the Remote Sensing Applications“, Diss. (Universität Bremen, 2014).
- [148] J. Ballard, K. Strong, J. J. Remedios, M. Page, W. B. Johnston, „A coolable long path absorption cell for laboratory spectroscopic studies of gases“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **52**, 677–691 (1994) 10.1016/0022-4073(94)90034-5.
- [149] R. Schermaul, R. C. M. Learner, D. A. Newnham, R. G. Williams, J. Ballard, N. F. Zobov, D. Belmiloud, J. Tennyson, „The Water Vapor Spectrum in the Region 8600–15000 cm^{-1} : Experimental and Theoretical Studies for a New Spectral Line Database“, *Journal of molecular spectroscopy* **208**, 32–42 (2001) 10.1006/jmsp.2001.8373.
- [150] R. Schermaul, R. Learner, A. Canas, J. Brault, O. Polyansky, D. Belmiloud, N. Zobov, J. Tennyson, „Weak line water vapor spectra in the region 13200–15000 cm^{-1} “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **178**, 169–178 (2002) 10.1006/jmsp.2001.8498.
- [151] I. V. Ptashnik, K. M. Smith, K. P. Shine, D. a. Newnham, „Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600 cm^{-1} : Evidence for water dimers“, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **130**, 2391–2408 (2004) 10.1256/qj.03.178.
- [152] K. L. Aplin, R. A. McPheat, „Absorption of infra-red radiation by atmospheric molecular cluster-ions“, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **67**, 775–783 (2005) 10.1016/j.jastp.2005.01.007.
- [153] D. J. Paynter, I. V. Ptashnik, K. P. Shine, K. M. Smith, R. McPheat, R. G. Williams, „Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm^{-1} region between 293 K and 351 K“, *Journal of Chemical Physics: Atmospheres* **114**, 1–23 (2009) 10.1029/2008JD011355.
- [154] A. W. Mantz, K. Sung, L. R. Brown, T. J. Crawford, M. A. H. Smith, V. Malathy Devi, D. Chris Benner, „A cryogenic Herriott cell vacuum-coupled to a Bruker IFS-125HR“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **304**, 12–24 (2014) 10.1016/j.jms.2014.07.006.
- [155] A. W. Mantz, K. Sung, T. J. Crawford, L. R. Brown, M. A. H. Smith, „Performance Of A Cryogenic Multipath Herriott Cell Vacuum-coupled To A Bruker IFS-125HR System“, 7th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2014).
- [156] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, „Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers“, *Applied Optics* **3**, 523 (1964) 10.1364/AO.3.000523.
- [157] F. Kwabia-Tchana, F. Willaert, X. Landsheere, J. M. Flaud, L. Lago, M. Chapuis, C. Herbeaux, P. Roy, L. Manceron, „A new, low temperature long-pass cell for mid-infrared to terahertz spectroscopy and synchrotron radiation use“, *Review of Scientific Instruments* **84** (2013) 10.1063/1.4819066.
- [158] S. M. Chernin, E. G. Barskaya, „Optical multipass matrix systems“, *Applied Optics* **30**, 51 (1991) 10.1364/AO.30.000051.
- [159] S. M. Chernin, „New generation of multipass systems in high resolution spectroscopy“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **52**, 1009–1022 (1996) 10.1016/0584-8539(95)01635-X.
- [160] J. W. C. Johns, „High resolution and the accurate measurement of intensities“, *Mikrochimica Acta* **93**, 171–188 (1987) 10.1007/bf01201689,

- [161] F. Schreier, B. Schimpf, M. Birk, „FITMAS - Least squares fitting of molecular line parameters from high resolution Fourier transform spectra“, 13th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (1993).
- [162] M. Birk, B. Schimpf, C. Englert, *Pers. Mitteilung*.
- [163] D. C. Benner, C. P. Rinsland, V. M. Devi, M. A. H. Smith, D. Atkins, „A Multispectrum Least Fitting Technique“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **53**, 705–721 (1995).
- [164] J.-J. Plateaux, L. Regalia, C. Boussin, A. Barbe, „Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer: application to N₂O and CH₃D“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **68**, 507–520 (2001) 10.1016/S0022-4073(00)00040-6.
- [165] W. Dahmen, A. Reusken, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler* (Springer, Berlin, 2008).
- [166] H.-R. Schwarz, *Numerische Mathematik* (Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 2011).
- [167] R. Andrae, T. Schulze-Hartung, P. Melchior, „Dos and don'ts of reduced chi-squared“, *ArXiv e-prints* (2010).
- [168] A. S. Pine, R. Ciurylo, „Multispectrum Fits of Ar-Broadened HF with a Generalized Asymmetric Lineshape: Effects of Correlation, Hardness, Speed Dependence, and Collision Duration“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **208**, 180–187 (2001) 10.1006/jmsp.2001.8375.
- [169] M. Birk, D. Hausmann, G. Wagner, J. Johns, „Determination of line strengths by Fourier-transform spectroscopy“, *Applied Optics* **35**, 2971–85 (1996) 10.1364/AO.35.002971.
- [170] *Zerodur Thermische Längenausdehnung*, https://www.pgo-online.com/de/katalog/kurven/zerodur%7B%5C_%7Ddkurve.html (aufgerufen am 27.07.2016).
- [171] M. Birk, G. Wagner, L. Lodi, J. Tennyson, „Water Intensities: Ab initio vs experiment“, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2013).
- [172] A. G. Maki, J. S. Wells, *NIST Standard Reference Database 118: Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne Frequency Measurements*, <http://www.nist.gov/pml/data/wavenum/>.
- [173] J. Loos, M. Birk, G. Wagner, „New Multispectrum Fitting Software Used at DLR for Analysis of Laboratory Fourier-Transform Molecular Spectra“, The 13th HITRAN Conference (2014) 10.5281/zenodo.11156.
- [174] J. Fischer, R. R. Gamache, a. Goldman, L. S. Rothman, A. Perrin, „Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82**, 401–412 (2003) 10.1016/S0022-4073(03)00166-3.
- [175] G. B. Markwarth, *Markwardt IDL Library*, <http://cow.physics.wisc.edu/%7B~%7Dcraigm/idl/idl.html> (aufgerufen am 16.08.2016).
- [176] J. Moré, *MINPACK-1*, <http://netlib.org/> (aufgerufen am 16.08.2016).
- [177] P. M. Pardalos, „Optimization Software Guide (Jorge J. Moré and Stephen J. Wright)“, *SIAM Review* **36**, 518–518 (1994) 10.1137/1036129.
- [178] C. D. Rodgers, „Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements“, *Journal of Geophysical Research* **95**, 5587 (1990) 10.1029/JD095iD05p05587.

- [179] C. D. Boone, K. A. Walker, P. F. Bernath, „Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **105**, 525–532 (2007) 10.1016/j.jqsrt.2006.11.015.
- [180] E. W. Smith, „Absorption and dispersion in the O₂ microwave spectrum at atmospheric pressures“, *Journal of Chemical Physics* **74**, 6658–6673 (1981).
- [181] J. Loos, M. Birk, G. Wagner, „Pressure broadening, -shift, speed dependence and line mixing in the ν_3 rovibrational band of N₂O“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **151**, 300–309 (2015) 10.1016/j.jqsrt.2014.10.008.
- [182] J. J. Harrison, N. D. Allen, P. F. Bernath, „Infrared absorption cross sections for methanol“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 2189–2196 (2012) 10.1016/j.jqsrt.2012.07.021.
- [183] E. Barkan, B. Luz, „High precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O ratios in H₂O“, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **19**, 3737–3742 (2005) 10.1002/rcm.2250.
- [184] J. Jouzel, „Water Stable Isotopes: Atmospheric Composition and Application in Polar Ice Core Studies“, in *Isotope geochemistry: a derivative of the treatise on geochemistry*, hrsg. von H. D. Holland, K. K. Turekian, (Academic Press, London, 2011).
- [185] J. Loos, M. Birk, G. Wagner, „Measurement of positions, intensities and self-broadening line shape parameters of H₂O lines in the spectral ranges 1850–2280 cm⁻¹ and 2390–4000 cm⁻¹“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, im Druck (2017) 10.1016/j.jqsrt.2017.02.013.
- [186] J. Loos, M. Birk, G. Wagner, „Measurement of air-broadening line shape parameters and temperature dependence parameters of H₂O lines in the spectral ranges 1850–2280 cm⁻¹ and 2390–4000 cm⁻¹“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, im Druck (2017) 10.1016/j.jqsrt.2017.03.033.
- [187] I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. Chance, B. Drouin, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, D. Jacquemart, V. I. Perevalov, A. Perrin, M. A. H. Smith, J. Tennyson, H. Tran, V. Tyuterev, G. C. Toon, J. T. Hodges, K. P. Shine, A. Barbe, A. Csaszar, V. M. Devi, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, A. Jolly, T. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A. Kyuberis, J. Loos, O. Lyulin, S. N. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, O. Polyansky, M. Rey, M. Rotger, S. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, E. Zak, „The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, eingereicht (2017).
- [188] M. Birk, G. Wagner, J. Loos, L. Lodi, O. Polyansky, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, J. Tennyson, „Accurate line intensities for water transitions in the infrared: comparison of theory and experiment“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, im Druck (2017) 10.1016/j.jqsrt.2017.03.040.
- [189] D. W. Schwenke, H. Partridge, „Convergence testing of the analytical representation of an ab initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities“, *Journal of Chemical Physics* **113**, 6592–6597 (2000).
- [190] N. H. Ngo, N. Ibrahim, X. Landsheere, H. Tran, P. Chelin, M. Schwell, J.-M. Hartmann, „Intensities and shapes of H₂O lines in the near-infrared by tunable diode laser spectroscopy“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 870–877 (2012) 10.1016/j.jqsrt.2011.12.007.

- [191] P. Varanasi, S. Chudamani, „The temperature dependence of lineshifts, linewidths and line intensities of methane at low temperatures“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **43**, 1–11 (1990) 10.1016/0022-4073(90)90060-J.
- [192] A. Predoi-Cross, C. Hnatovsky, K. Strong, J. Drummond, D. Chris Benner, „Temperature dependence of self- and N₂-broadening and pressure-induced shifts in the 3←0 band of CO“, *Journal of Molecular Structure* **695-696**, 269–286 (2004) 10.1016/j.molstruc.2003.12.043.
- [193] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. Jucks, A. Maki, J.-Y. Mandin, S. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. Rinsland, M. Smith, J. Tennyson, R. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, „The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**, 139–204 (2005) 10.1016/j.jqsrt.2004.10.008.
- [194] T. R. Marrero, E. A. Mason, „Gaseous Diffusion Coefficients“, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1**, 3 (1972) 10.1063/1.3253094.

Abkürzungsverzeichnis

CDMS The Cologne Database for Molecular Spectroscopy

CPF Complex Propability Function

CRB Complex Robert-Bonamy Theory

DFT Diskrete Fourier-Transformation

DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

DMS Dipole Moment Surface

DVR Discrete Variable Representation

FitMAS Fit Molecular Absorption Spectra

FTS Fourier-Transform-Spektroskopie

FWHM Full Width at Half Maximum

GEISA Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques

GFK Glasfaserverstärkter Kunststoff

HC Hard Collision model

HITRAN High resolution Transmission molecular absorption database

HTP Hartmann-Tran-Profil

HWHM Half Width at Half Maximum

IDL Interactive Data Language

ILS Instrumental Line Shape function

IUP Institut für Umweltphysik der Universität Bremen

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

JPL Jet Propulsion Laboratory

KIT Karlsruher Institut für Technologie

LISA Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

LM Line mixing

LSE Lower State Energy

MFC Mass Flow Controller

MLI Multilayer Insulation

MOPD Maximum Optical Path Difference

NDACC Network for Detection of Atmospheric Composition Change

NIST SRD 118 NIST Standard Reference Database 118: Wavenumber Calibration Tables

OPD Optical Path Difference

pCqSDHC partially Correlated quadratic Speed-Dependent Hard Collision model

PES Potential Energy Surface

RAL Rutherford Appleton Laboratory

RMS Root Mean Square

SC Soft Collision model

SDV Speed-Dependent Voigt

SNR Signal to Noise Ratio

TCCON Total Carbon Column Observing Network

VP Voigt-Profil

ZOPD Zero Optical Path Difference

Abbildungsverzeichnis

1.1	Simulierte spektrale Strahldichte der Sonnenstrahlung nach Durchgang durch die Atmosphäre	4
2.1	Schematische Darstellung der drei Grundschwingungen des Wassermoleküls	12
2.2	Schematischer Zusammenhang der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels mit den Grenzfällen des prolaten und oblaten symmetrischen Kreisels	14
2.3	Qualitativer Verlauf der Linienbreite mit steigendem Druck	16
2.4	Darstellung der möglichen Wege eines molekularen Übergang bei <i>line mixing</i>	23
2.5	Übersicht der den spektroskopischen Parametern in HITRAN12 zugeordneten Fehlerkategorien für H ₂ O	27
3.1	Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers	32
3.2	Sinc-Funktion	36
3.3	Überlagerung zweier sinc-Funktionen mit Abstand $0.604/L$, $0.73/L$ und $0.9/L$	36
3.4	Divergenz des Strahls im Interferometer aufgrund der endlichen Größe der Eintrittsblende	37
3.5	Verzerrung der instrumentellen Linienprofilfunktion aufgrund einer Abweichung der Bewegungsrichtung des beweglichen Spiegels von der optischen Achse	39
3.6	Aufbau des hochauflösenden Fourier-Transform-Spektrometers IFS 125 HR der Firma Bruker Optics	41
3.7	Gaszelle mit 24.9 cm Absorptionsstrecke	42
3.8	Optisches Prinzip einer Multireflexionszelle nach White	43
3.9	Aufbau der T-Spiegel-Einheit und Lage der <i>spots</i>	44
4.1	Überblick über den Aufbau der Multireflexionszelle	53
4.2	Detailansicht der beiden Spiegeleinheiten der Multireflexionszelle	55
4.3	Abweichungen der berechneten Whitezellen-Absorptionsstrecke von der Absorptionsstrecke, die mit Hilfe einer <i>raytracing</i> -Software bestimmt wurde	57
4.4	Residuen von Temperaturfits für Messung mit und ohne Temperaturinhomogenität	60
4.5	Schematische Darstellung des Aufbaus für die Messung von Reinwasserspektren in der Kurzzelle	64
4.6	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von fremdverbreiterten Wasserspektren in der Kurzzelle	65
4.7	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von Reinwasserspektren in der Whitezelle	65
4.8	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von fremdverbreiterten Wasserspektren in der Whitezelle	67
4.9	Gemessene Transmissionen einer Linie hoher Intensität in der Kurzzelle und einer Linie mittlerer Intensität in der Whitezelle	68

5.1	Beispielhafte Darstellung der automatischen Auswahl der <i>microwindow</i> -Grenzen . . .	72
5.2	<i>Screenshots</i> des <i>graphical user interface</i> zur Bedienung des Multispektrenfits im interaktiven Modus und der graphischen Ausgabe der Software für ein <i>microwindow</i> . . .	78
5.3	Vergleich der erhaltenen Parameter aus einer H ₂ O-Messung, ermittelt mit FitMAS und der neuen Auswertesoftware	79
5.4	Ausschnitt der gemessenen N ₂ O-Spektren und resultierende Residuen für Fits mit dem Voigt-Profil, dem Voigt+LM und dem SDV+LM	81
5.5	Ermittelte N ₂ O-Linienformparameter zusammen mit HITRAN-Werten und einem polynomiellen Fit	81
6.1	Schematische Darstellung des Auswertekonzepts	85
6.2	Wasserdampfsignaturen in niedrigaufgelösten Hintergrundspektren vor und nach der Korrektur	87
6.3	Schematischer Ablauf der Berechnung synthetisch hochaufgelöster Hintergrundspektren	87
6.4	Korrektur des in Transmissionsspektren sichtbaren <i>channellings</i>	88
6.5	Abhängigkeit der Modulationseffizienz und Phase von der eingestellten Absorptionsstrecke der Whitezelle	89
6.6	Zeitliche Veränderung der Modulationseffizienz und Phase, die aus Messungen in der Kurzzelle bestimmt wurden	90
6.7	Notwendigkeit der Korrektur der Wellenzahlkalibrierung durch Vergleich der Positionen mit HITRAN12	92
6.8	Beispiel der Korrektur von CO ₂ -Signaturen bei Reinwassermessungen in der Kurzzelle	94
6.9	Prinzipielle Vorgehensweise der dreistufigen Bestimmung von Linienparametern . . .	96
6.10	Reinwasser-Transmissionsspektren der niedrigsten und höchsten gemessenen Säulendichten	97
6.11	Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der Linienparameter	98
6.12	Ausschnitte aus gefitteten <i>microwindows</i> von Reinwasserspektren zusammen mit Residuen aus Fits mit verschiedenen Linienprofilen	99
6.13	Ausschnitte aus gefitteten <i>microwindows</i> von fremdverbreiterten Messungen zusammen mit Residuen aus Fits mit verschiedenen Linienprofilen	101
6.14	Abhängigkeit von χ^2 von der Größe der Verfälschung der Modulationseffizienz für verschiedene <i>microwindows</i>	106
6.15	Relative Unterschiede der Linienintensitäten, die aus einem Hochtemperaturspektrum mit großer Absorptionsstrecke gewonnen wurden, zu Referenz-Linienintensitäten, aufgetragen über die LSE	108
6.16	Beispielhafte Darstellung der fehlerquellenabhängigen Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienintensitäten	109
6.17	Relative Häufigkeiten des Wertes von χ_{red}^2 der Fits der einzelnen <i>microwindows</i>	109
6.18	Histogramme der spektralen Residuen der fremdverbreiterten Messungen	111
6.19	Häufigkeit der Redundanzen der Linienintensitäten und Fremdverbreiterungsparameter	112
6.20	Darstellung der Ergebnisse eines Fits zur Validierung der Linienparameter	113
6.21	Verteilung der spektralen Residuen eines Validierungsfits	114
7.1	Einordnung der in dieser Arbeit gefitteten Linien in das Absorptionsspektrum von Wasser	115
7.2	Vergleich der gefitteten Linienpositionen mit HITRAN12	118

7.3	Abweichungen der HITRAN12-Werte von den gefitteten Intensitäten	119
7.4	Abweichungen der GEISA15-Werte von den gefitteten Intensitäten	119
7.5	Abweichung der Linienintensitäten von experimentellen Arbeiten von Mikhailenko <i>et al.</i>	120
7.6	Abweichung der Linienintensitäten von experimentellen Arbeiten von Ptashnik <i>et al.</i> sowie Pogány <i>et al.</i>	120
7.7	Vergleich der Intensitäten mit <i>ab initio</i> -Rechnungen von Lodi und Tennyson	121
7.8	Vergleich der Intensitäten mit <i>ab initio</i> -Rechnungen von Lodi und Tennyson für verschiedene Vibrationsbanden	122
7.9	Vergleich der Intensitäten von ν_1 -Linien mit <i>ab initio</i> -Rechnungen von Lodi und Tennyson	123
7.10	Überblick über gefittete Selbstverbreiterungsparameter $\gamma_{0,s}$, Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,s}$ und Selbstverschiebung $\delta_{0,s}$	124
7.11	Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit HITRAN12	125
7.12	Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit Ptashnik <i>et al.</i>	126
7.13	Überblick über gefittete Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$, Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,a}$ und Fremdverschiebung $\delta_{0,a}$	127
7.14	Vergleich der Fremdverbreiterungsparameter mit HITRAN12	128
7.15	Vergleich der Fremdverschiebungsparameter mit HITRAN12	129
7.16	Abhängigkeit der Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ von $ m $ in den Subbanden $J_{21} \leftrightarrow J_{11}$ und $J_{51} \leftrightarrow J_{41}$ der ν_1 -Schwingungsbande	130
7.17	Verbreiterungsparameter der Subbande $J + 1_{00} \leftrightarrow J_{11}$ der $2\nu_2$ -Vibrationsbande, aufgetragen über $ m $	131
7.18	Abhängigkeit der Fremdverbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$ von m in den Subbanden $J + 1_{50} \leftrightarrow J_{41}$ und $J + 1_{40} \leftrightarrow J_{40}$ der ν_1 - bzw. der ν_3 -Schwingungsbande	131
7.19	Überblick über die gefitteten Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung	132
7.20	Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung, aufgetragen über den Verbreiterungsparameter $\gamma_{0,a}$	133
7.21	Verhältnis der Temperaturexponenten der Selbstverbreiterung und der Fremdverbreiterung	133
7.22	Überblick über gefittete Parameter zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung und der Selbstverschiebung	134
7.23	Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung, aufgetragen über den Verschiebungsparameter	134
7.24	Differenzen der Temperaturexponenten der Fremdverbreiterung von HITRAN12-Werten und gefitteten Parametern	136
7.25	Beispielhafte Darstellungen der Abhängigkeit von m für den Temperaturexponenten von Selbst- und Fremdverbreiterung sowie der Temperaturabhängigkeit von Selbst- und Fremdverschiebung	137
7.26	Gefittete Dicke-Parameter $\nu_{VC,a}$, aufgetragen über die Linienposition und die Linienintensität	137
7.27	Abhängigkeit der ermittelten Dicke-Parameter von der Quantenzahl m	138
7.28	Rosenkranz-Parameter für Fremd- und Selbst- <i>line mixing</i> , aufgetragen über die Linienposition	139
7.29	Temperaturabhängigkeit der <i>line mixing</i> -Parameter $Y(T)$ und der Produkte $ S(T)Y_a(T) $ 140	
7.30	Ausgewählte Detailansichten der Messungen und Fitresiduen von Atmosphärenspektren, die in Karlsruhe bzw. in Kiruna aufgenommen wurden	142

C.1	Histogramme der Parameterredundanzen	177
D.1	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienpositionen	181
D.2	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienintensitäten	182
D.3	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Selbstverbreiterungsparameter	182
D.4	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Selbst-Geschwindigkeitsabhängigkeit	183
D.5	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Selbst-Verschiebung	183
D.6	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremdverbreiterung	184
D.7	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremd-Geschwindigkeitsabhängigkeit	184
D.8	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremdverschiebung	185
D.9	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung	185
D.10	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Temperaturexponenten n_s der Selbstverbreiterung	186
D.11	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung	186
D.12	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Temperaturabhängigkeit der Selbstverschiebung	187
D.13	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Dicke- <i>narrowings</i>	187
D.14	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der <i>line mixing</i> -Parameter Y_a	188
D.15	Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der <i>line mixing</i> -Parameter Y_s	188

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter des HTP und ihre Bedeutung	21
2.2	Reduktion des HTP auf einfachere Linienprofile	21
2.3	Übersicht über die Quellen der spektroskopischen Parameter von H_2^{16}O in HITRAN12 im Spektralbereich $1850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ für Intensitäten $S \geq 10^{-26} \text{ cm molecule}^{-1}$	26
3.1	Eigenschaften der verwendeten Kurzzelle	42
4.1	Zusammenfassende Darstellung der optischen Eigenschaften der Whitezelle	58
4.2	Messparameter für die Bestimmung der Zellentemperatur	58
4.3	Ergebnisse der Temperaturbestimmung ohne und mit thermischem Schott	59
4.4	Thermische Spezifikationen der Whitezell	59
4.5	Vergleich der Eigenschaften der Whitezelle mit vier weiteren Langwegzellen.	60
4.6	Gewählte Auflösung, Blendendurchmesser und Phasenauflösung für gemessene Druck- bereiche	62
4.7	Überblick über die durchgeführten Wasserdampf-Messungen	67
5.1	Instrumentenkonfiguration für die fremdverbreiterten N_2O -Testmessungen	80
5.2	Messbedingungen der fremdverbreiterten N_2O -Testmessungen	80
6.1	Zusammenfassung der Linien, die zur Charakterisierung der ILS genutzt wurden	91
6.2	Kalibrierfaktoren der Reinwassermessungen	91
6.3	Kalibrierfaktoren der fremdverbreiterten Wassermessungen	93
6.4	Isotopologe des Wassermoleküls, ihre Häufigkeit und maximale Linienintensität im Bereich $1850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$	95
6.5	Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktoren der Isotopologe H_2^{18}O , H_2^{17}O und HDO	95
6.6	Zusammenfassung der Größen, deren Ungenauigkeiten in die Fehler gefitteter Lini- enparameter fortgepflanzt wurden	103
6.7	Überblick über korrelierte und unkorrelierte Fehlerquellen	105
6.8	Parameter der Verteilung von χ_{red}^2	109
7.1	Anzahl der gefitteten Linienparameter	116
7.2	Einordnung der gefitteten Parameter Fehlerkategorien nach HITRAN	116
7.3	<i>Ab initio</i> -Linienintensitäten mit großer Abweichung zu den experimentellen Daten und HITRAN-Werten	121
7.4	Mittlere Abweichungen und Standardabweichung der Linienintensitäten zu <i>ab initio</i> - Berechnungen	123
7.5	Vergleich der Selbstverbreiterungsparameter mit HITRAN12	126
7.6	Vergleich der Fremdverbreiterungsparameter mit HITRAN12	128
7.7	Vergleich der Fremdverschiebungsparameter mit HITRAN12	129
7.8	Rosenkranz-Parameter zweier Linienpaare mit stark ausgeprägtem <i>line mixing</i>	139

7.9	Temperaturabhängigkeit der <i>line mixing</i> -Parameter eines Linienpaares	140
7.10	Veränderung der Standardabweichung der spektralen Residuen bei Retrievals unter Nutzung der neuen H ₂ O-Daten gegenüber einer Nutzung von HITRAN12	141
A.1	Spezifizierte Genauigkeiten der verwendeten mks Baratron Absolutdruckaufnehmer .	171
A.2	Spezifikationen der verwendeten Umwälzthermostate	171
A.3	Zusammensetzung und Verunreinigungen der verwendeten synthetischen Luft	171
B.1	Messbedingungen der zur Bestimmung der ILS genutzten Charakterisierungsmessungen	173
B.2	Messbedingungen der durchgeführten Reinwassermessungen	174
B.3	Messbedingungen der durchgeführten fremdverbreiterten Messungen bei 296 K . . .	174
B.4	Messbedingungen der durchgeführten Messungen bei hoher und niedriger Temperatur	175

A Spezifikationen der verwendeten Geräte und Gase

Die Zusammensetzung und Verunreinigungen der verwendeten Gase sowie die Spezifikationen und Ungenauigkeiten der genutzten Messgeräte sind in Tab. A.1 – A.3 zusammengefasst.

Tab. A.1: Spezifizierte Genauigkeiten der verwendeten mks Baratron Absolutdruckaufnehmer. Die Messunsicherheit ist gegeben für Messungen bei Drücken von 100 % und 10 % des Messbereichs (FS).

Typ	max. Messwert	Messunsicherheit FS/0.1 FS
627B	0.1 mbar	0.18/0.23 %
120A	1, 10 mbar	0.062/0.076 %
127A	1, 10, 100 mbar	0.19/0.32 %
627D	1000 mbar	0.14/0.17 %
127A	5000 mbar	0.16/0.29 %

Tab. A.2: Spezifikationen der verwendeten Umwälzthermostate.

	Julabo F 10	Julabo FPW 91-SL	Lauda RP 3090 CW
Einsatz	Kurzzeile	Whitezelle Mantel	Whitezelle Spiegel
Arbeitsbereich (°C)	-20 ... +100	-91 ... +100	-90 ... +200
Temperaturstabilität (°C)	±0.02	±0.2	±0.05
verw. Flüssigkeit	H ₂ O mit Frostschutz	CH ₃ OH, H ₂ O	CH ₃ OH, H ₂ O

Tab. A.3: Zusammensetzung und Verunreinigungen der verwendeten synthetischen Luft.

Hersteller	Air Liquide
Bezeichnung	Synthetische Luft scientific
Zusammensetzung	20.5 ± 0.5 % O ₂ , Rest N ₂
Reinheit	5.7
H ₂ O	< 2 ppmv (< 20ppb ^a)
CO ₂	< 0.05 ppmv
CO	< 0.1 ppmv
KW	< 0.05 ppmv

^a Nachreinigung mit alphagaz purifier H₂O-FREE

B Auflistung der Charakterisierungs- und Wassermessungen

Die Tab. B.1 – B.4 fassen die Charakterisierungsmessungen sowie die Probengasmessungen, die zur Bestimmung von Linienparametern genutzt wurden, zusammen. Die angegebenen Drücke entsprechen bei Reinsubstanzmessungen den mittleren gemessenen Drücken, bei Messungen von Gasmischungen den nominellen Wasserdampf-Partialdrücken, die aus den bei der Herstellung der Gasgemischungen gemessenen Druckverhältnissen bestimmt wurden. Der tatsächliche Wasserdampf-Partialdruck wurde für diese Messungen spektroskopisch bestimmt (siehe Abschnitte 5.2.2). Der gefittete Korrekturfaktor ist mit f bezeichnet. Ebenso wurde der HDO-Gehalt spektroskopisch bestimmt. f_{HDO} gibt die Abweichung von der nominellen Isotopologenhäufigkeit (Tab. 6.4) an. Die Absorptionsstrecken wurden für Whitezellenmessungen mit Gl. 3.37 und den Werten aus Tab. 4.1 berechnet. Die angegebenen Temperaturen sind für die Wassermessungen die Mittelwerte der nachkalibrierten Messwerte der Zellensensoren (siehe Abschnitt 4.1.3).

Tab. B.1: Messbedingungen der zur Bestimmung der ILS genutzten Charakterisierungsmessungen.

l (m)	$p_{\text{N}_2\text{O}}$ (mbar)	T (K)	d (mm)	MOPD (cm)
0.249	0.1	296	1.0	180
14.556	0.002	296	1.0	250
14.556	0.002	296	1.3	250
72.082	0.006	296	1.0	250
72.082	0.006	296	1.3	250
168.21	0.001	296	1.0	250
168.21	0.001	296	1.3	250

Tab. B.2: Messbedingungen der durchgeführten Reinwassermessungen.

#	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)	l (m)	T (K)	d (mm)	MOPD (cm)	f_{HDO}
1	0.1034	0.249	293.66	1.0	180	
2	2.9655	0.249	292.21	1.0	180	
3	8.8260	0.249	293.53	1.0	180	
4	17.614	0.249	294.44	1.0	180	
5	0.1974	14.556	295.86	1.0	250	0.878(22)
6	0.9962	14.556	295.86	1.0	250	0.8975(32)
7	4.9626	14.556	295.87	1.0	180	0.8911(17)
8	20.000	14.556	295.86	1.0	180	0.8915(10)
9	0.1989	72.082	295.87	1.0	250	0.9189(51)
10	0.9925	72.082	295.87	1.0	180	0.8916(16)
11	4.9651	72.082	295.86	1.0	180	0.90023(66)
12	20.000	72.082	295.87	1.0	180	0.90660(34)
13	0.9928	174.61	295.86	1.0	180	0.8302(18)
14	4.9655	174.61	295.87	1.0	180	0.9001(11)
15	20.000	174.61	295.86	1.0	180	0.89628(62)

Tab. B.3: Messbedingungen der durchgeführten fremdverbreiterten Messungen bei 296 K.

#	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)	p_{tot} (mbar)	l (m)	T (K)	d (mm)	MOPD (cm)	f	f_{HDO}
16	0.9164	100.0	0.249	296.20	1.0	120	1.01588(44)	
17	3.046	100.0	0.249	296.60	1.0	120	1.03535(21)	
18	0.5992	300.0	0.249	296.65	1.3	90	1.14573(25)	
19	2.745	300.0	0.249	296.65	1.3	90	1.01914(22)	
20	0.6019	1000.0	0.249	296.34	1.3	90	1.14992(73)	
21	3.084	1000.0	0.249	297.09	1.3	90	1.02659(28)	
22	0.2248	30.00	72.082	295.86	1.0	180	1.00680(43)	0.9496(48)
23	0.5997	30.00	72.082	295.86	1.0	180	1.00856(42)	0.9475(33)
24	1.809	30.00	72.082	295.87	1.0	180	1.00097(32)	0.9438(33)
25	0.2022	100.0	72.082	295.87	1.0	120	1.00230(49)	0.9477(82)
26	0.7492	100.0	72.082	295.87	1.0	120	1.00176(38)	0.9466(83)
27	1.999	100.0	72.082	295.86	1.0	120	1.00569(29)	0.9477(35)
28	6.030	100.0	72.082	295.87	1.0	120	0.99989(49)	0.9441(42)
29	0.1854	300.0	72.082	295.87	1.3	90	1.01348(34)	0.924(14)
30	0.6067	300.0	72.082	295.87	1.3	90	1.00794(28)	0.9476(38)
31	2.248	300.0	72.082	295.87	1.3	90	1.00207(28)	0.9498(27)
32	5.997	300.0	72.082	295.87	1.3	90	1.00531(26)	0.9502(30)
33	0.6180	1000.0	72.082	295.87	1.3	90	0.99978(71)	0.960(16)
34	2.022	1000.0	72.082	295.87	1.3	90	1.00178(68)	0.9538(36)
35	7.492	1000.0	72.082	295.87	1.3	90	0.99945(54)	0.9567(29)
36 ^v	0.6023	30.00	168.21	295.87	1.0	180		
37	1.880	30.00	168.21	295.87	1.0	180	0.95918(40)	0.9134(24)
38 ^v	0.6075	100.0	168.21	295.87	1.0	120		
39 ^v	2.008	100.0	168.21	295.87	1.0	120		
40	6.265	100.0	168.21	295.87	1.0	120	0.95139(27)	0.9127(29)
41 ^v	0.6061	300.0	168.21	295.88	1.3	90		
42 ^v	1.822	300.0	168.21	295.87	1.3	90		
43	6.023	300.0	168.21	295.88	1.3	90	1.00113(22)	0.9094(20)
44 ^v	0.6050	1000.0	168.21	295.87	1.3	90		
45 ^v	2.020	1000.0	168.21	295.87	1.3	90		
46	4.860	800.0	168.21	295.87	1.3	90	0.99381(29)	0.9048(20)

^v Validierungsmessungen

Tab. B.4: Messbedingungen der durchgeführten Messungen bei hoher und niedriger Temperatur. Der Durchmesser der Eintrittsblende beträgt für alle Messungen 1 mm, der MOPD 120 cm.

#	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)	p_{tot} (mbar)	l (m)	T (K)	T_{fit} (K)	f	f_{HDO}
47	0.00897	90.0	142.60	213.07	214.46(27)	1.0050(33)	
48	0.1004	100.0	20.979	252.94	253.30(11)	0.9970(16)	
49	0.0994	100.0	168.21	252.94	253.21(11)	0.9958(18)	0.863(23)
50	0.8943	90.0	168.21	252.93	253.190(61)	0.9985(12)	0.9034(25)
51	0.2013	100.0	0.249	260.74	257.89(52)	1.0108(21)	
52	3.006	100.0	0.249	348.46	347.49(33)	1.0613(28)	
53	9.025	100.0	0.249	348.42	348.88(33)	1.0328(27)	
54	0.1993	100.0	72.082	352.98	352.475(91)	0.9982(11)	0.9285(96)
55	0.5995	100.0	72.082	353.00	352.627(90)	1.0025(12)	0.8896(48)
56	2.016	100.0	72.082	353.00	352.451(69)	1.0028(11)	0.8976(18)
57	5.681	100.0	72.082	353.00	352.570(48)	1.00174(76)	0.89212(94)
58	17.40	100.0	72.082	353.02	352.633(44)	0.99857(71)	0.90050(61)
59	0.6049	100.0	168.21	353.02	352.76(10)	1.0014(14)	0.9162(61)
60	2.008	100.0	168.21	353.02	352.645(90)	0.9998(14)	0.8937(32)
61	6.007	100.0	168.21	353.02	352.745(68)	0.9967(12)	0.9060(12)

C Histogramme der Fitparameterredundanzen

Für jeden gefitteten Parameter wurde die Redundanz nach Gl. 5.9 berechnet. Abbildung C.1 zeigt Histogramme der Parameterredundanzen für alle Linienparameter.

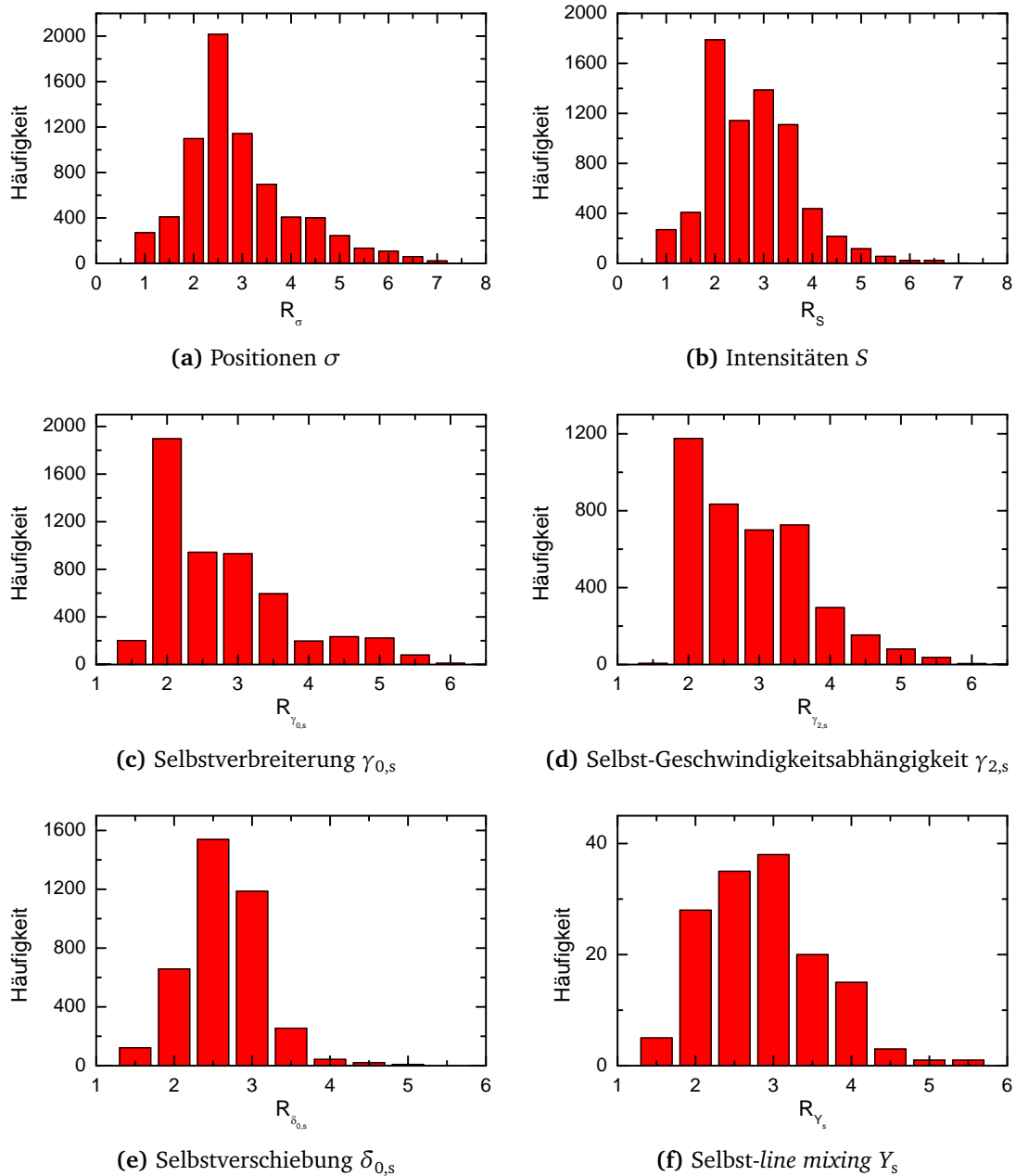


Abb. C.1: Histogramme der Parameterredundanzen. Fortsetzung auf nächster Seite.

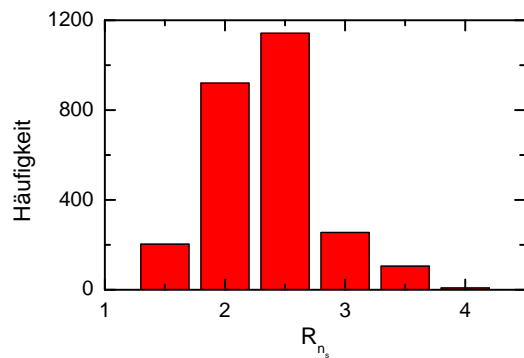
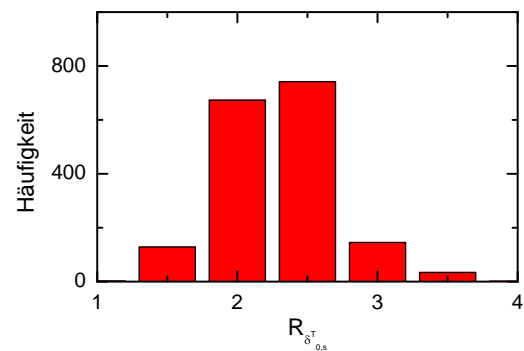
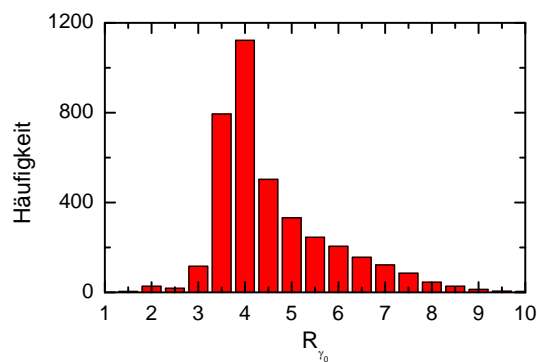
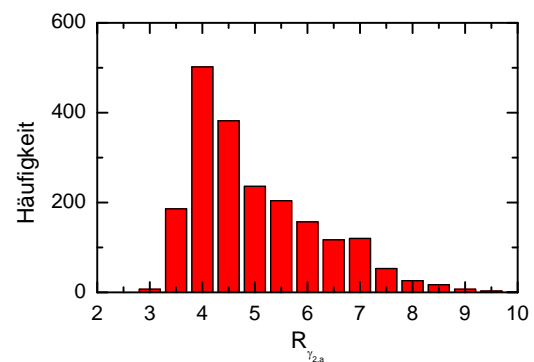
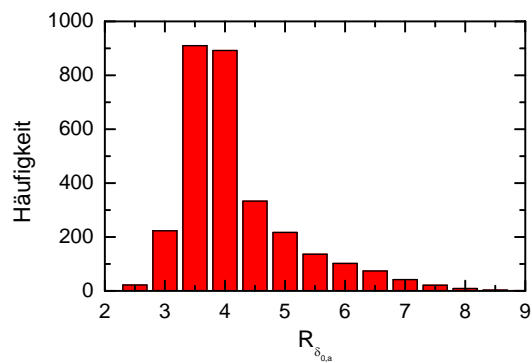
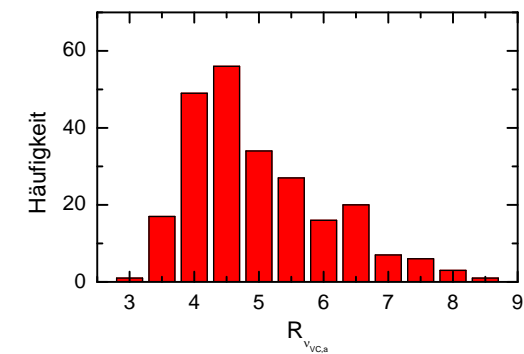
(g) Temperaturabhängigkeit der Selbstverbreiterung n_s (h) Temperaturabhängigkeit der Selbstverschiebung $\delta_{0,s}^T$ (i) Fremdverbreiterung $\gamma_{0,a}$ (j) Fremd-Geschwindigkeitsabhängigkeit $\gamma_{2,a}$ (k) Fremdverschiebung $\delta_{0,a}$ (l) Dicke-narrowing $\nu_{VC,a}$

Abb. C.1 (Fortsetzung): Histogramme der Parameterredundanzen. Fortsetzung auf nächster Seite.

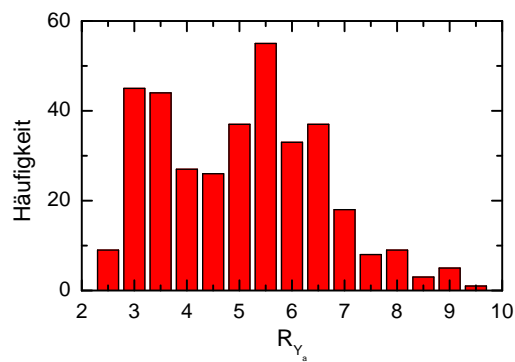
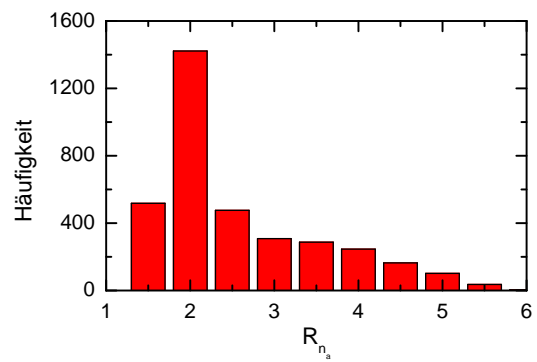
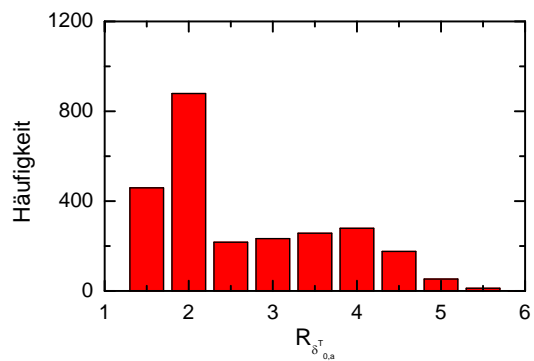
(m) Fremd-line mixing Y_a (n) Temperaturabhängigkeit der Fremdverbreiterung n_a (o) Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung $\delta_{0,a}^T$

Abb. C.1 (Fortsetzung): Histogramme der Parameterredundanzen.

D Darstellung quellenspezifischer Parameterfehler

Wie in Abschnitt 6.6 dargestellt, wurde für jeden ermittelten Parameter fehlerquellenabhängig die Ungenauigkeit bestimmt. Aus diesen wurde unter Annahme der Unabhängigkeit der Fehler voneinander ein Gesamtfehler ermittelt. Die quellenspezifischen Fehler sowie die Gesamtungenauigkeit der Parameter sind in Abb. D.1 – D.15 gegen die Linienintensität aufgetragen. Aufgrund der geringen Anzahl ermittelter Parameter für die Temperaturabhängigkeit von *line mixing* sind die entsprechenden Abbildungen nicht gezeigt.

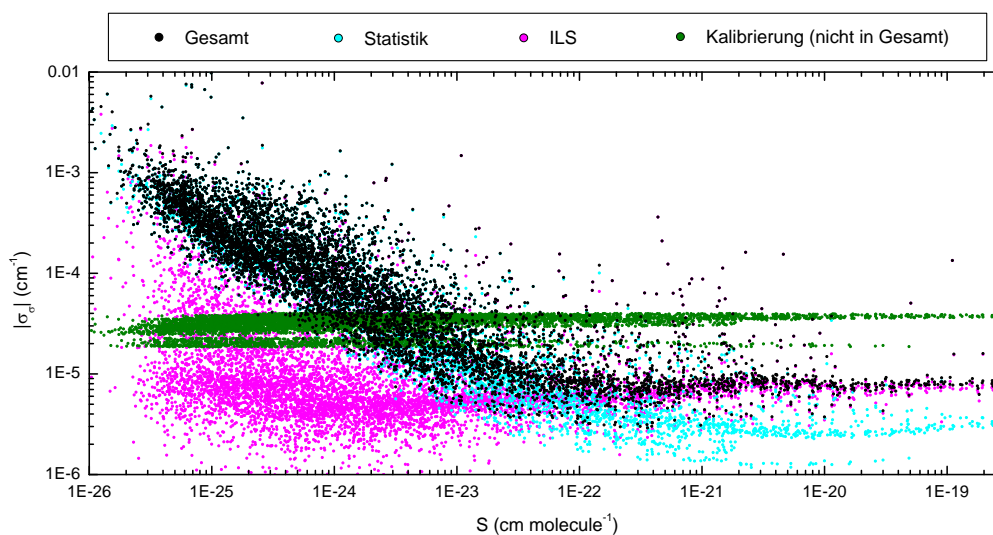


Abb. D.1: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienpositionen.

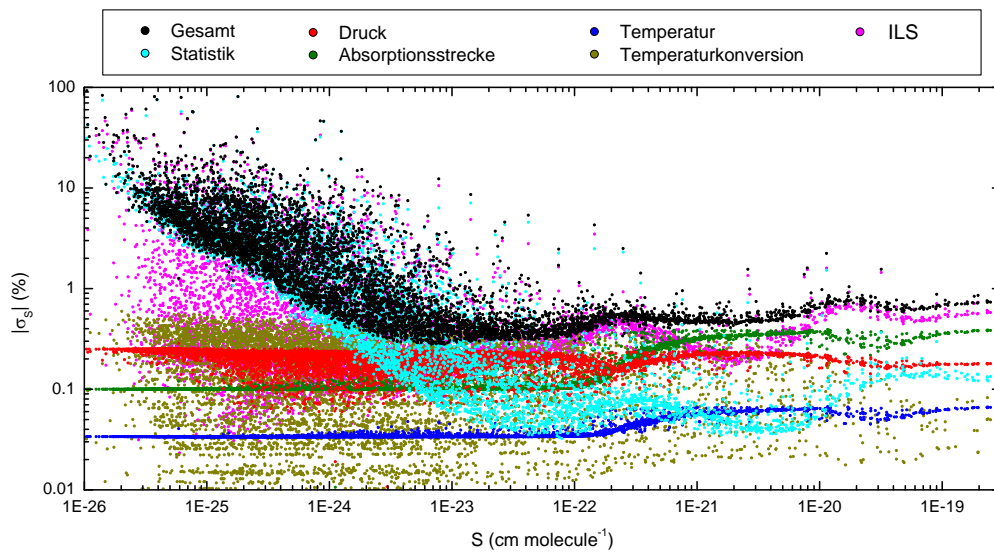


Abb. D.2: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Linienintensitäten.

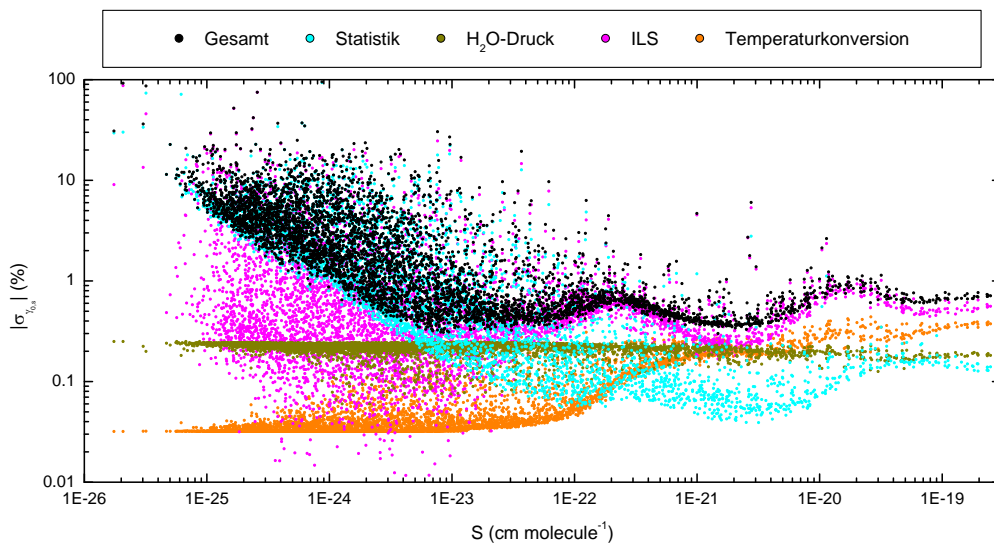


Abb. D.3: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit von Selbstverbreiterungsparametern.

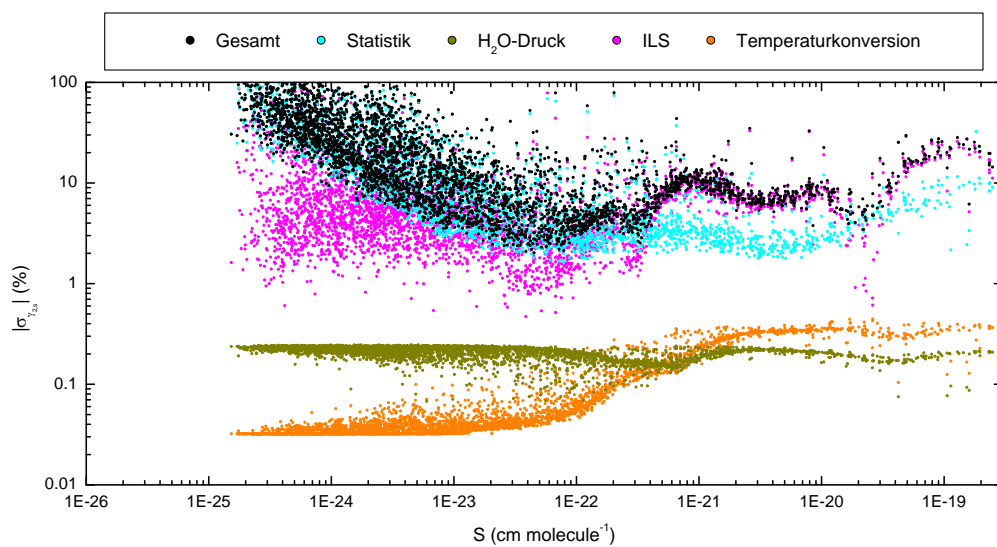


Abb. D.4: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Selbst-Geschwindigkeitsabhängigkeit.

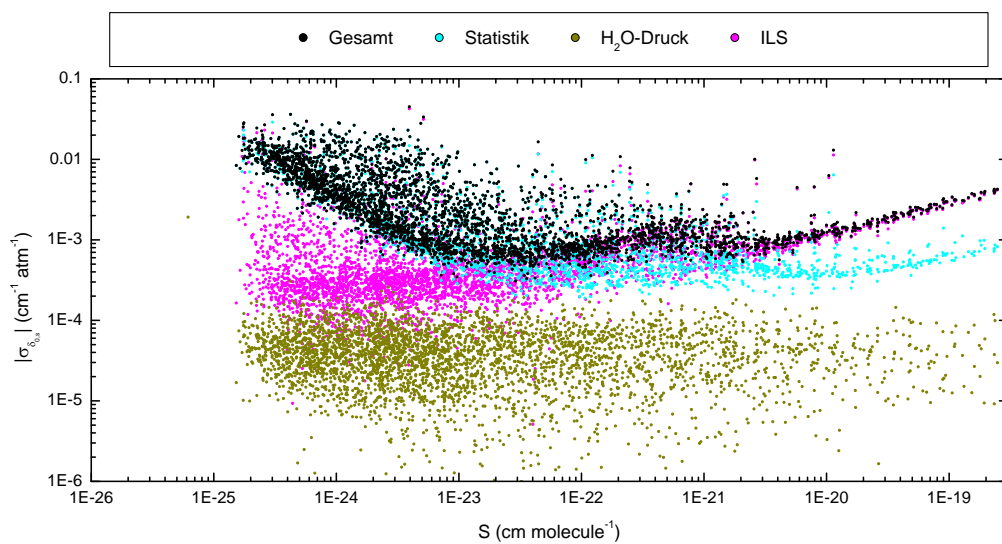


Abb. D.5: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Selbst-Verschiebung.

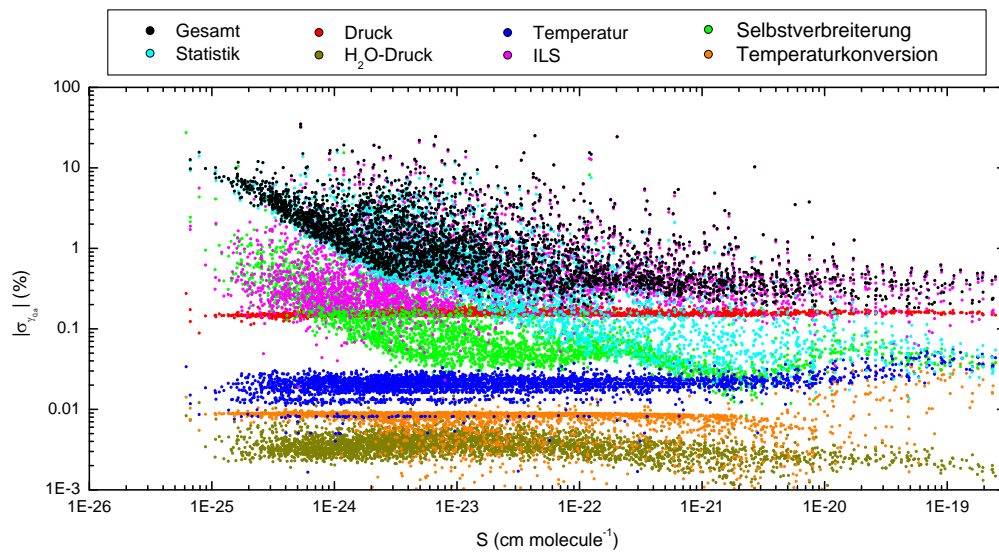


Abb. D.6: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremdverbreiterung.

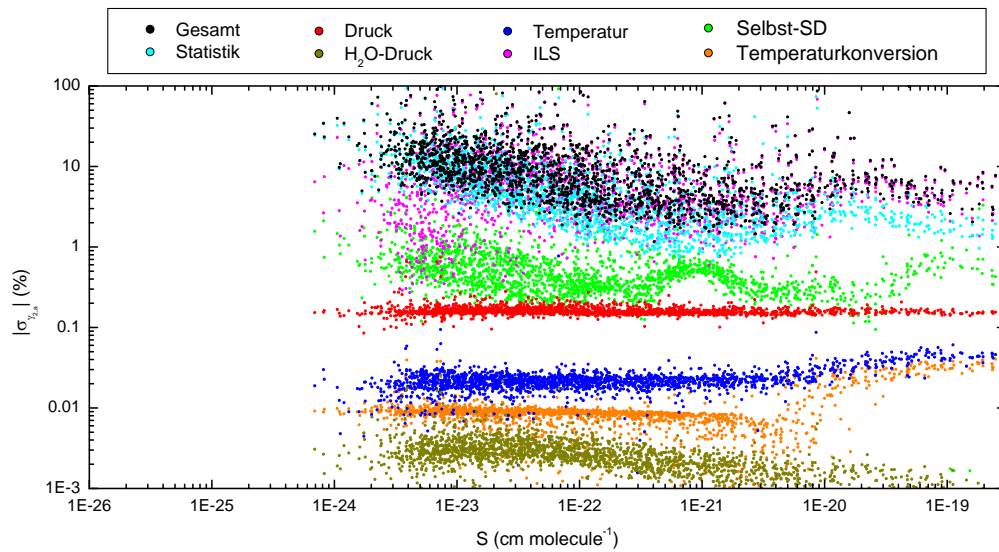


Abb. D.7: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremd-Geschwindigkeitsabhängigkeit.

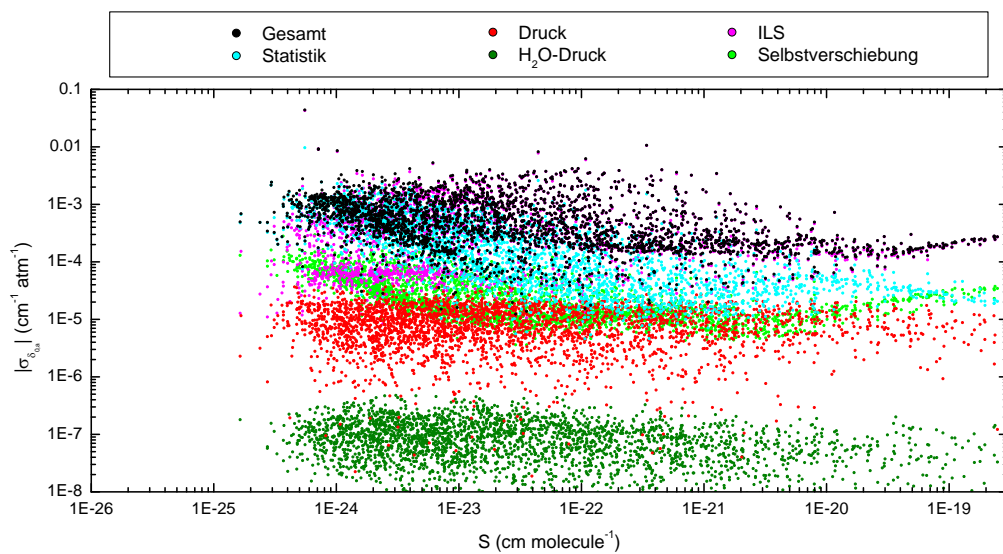


Abb. D.8: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Fremdverschiebung.

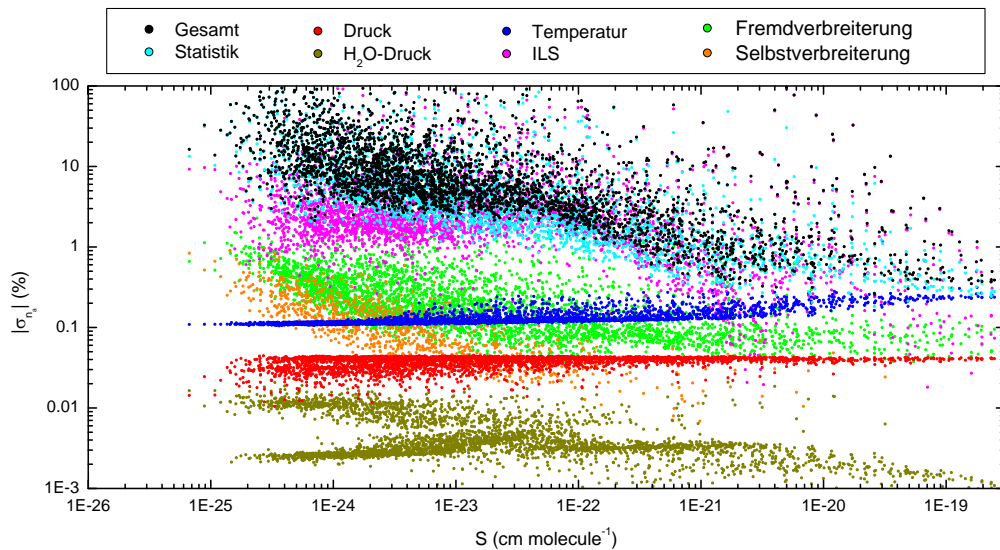


Abb. D.9: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Temperaturexponenten n_a der Fremdverbreiterung.

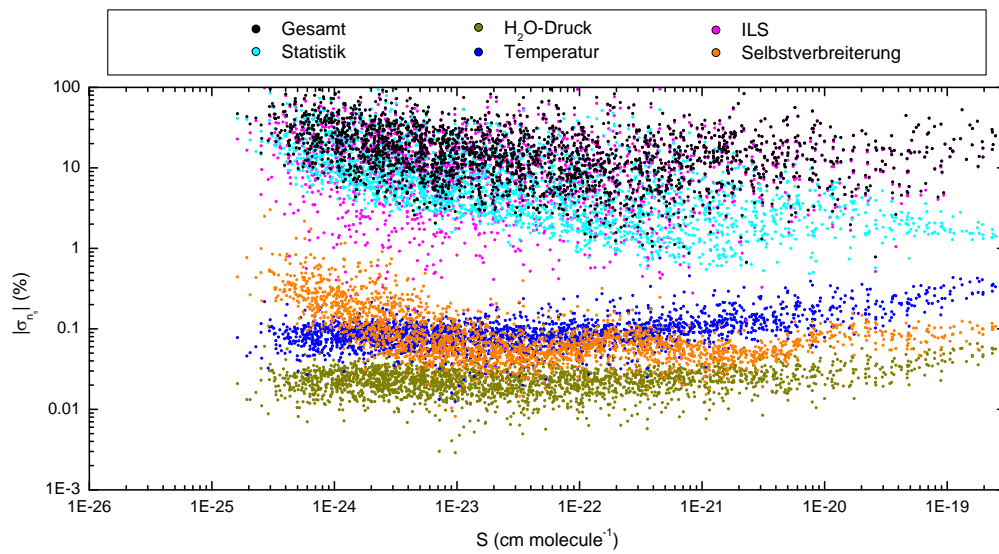


Abb. D.10: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Temperaturexponenten n_s der Selbstverbreiterung.

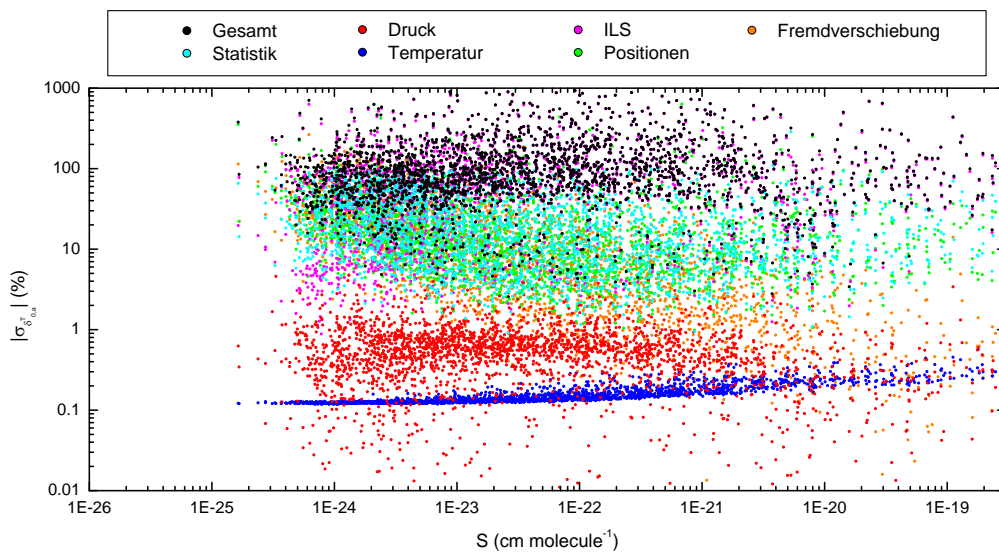


Abb. D.11: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Temperaturabhängigkeit der Fremdverschiebung.

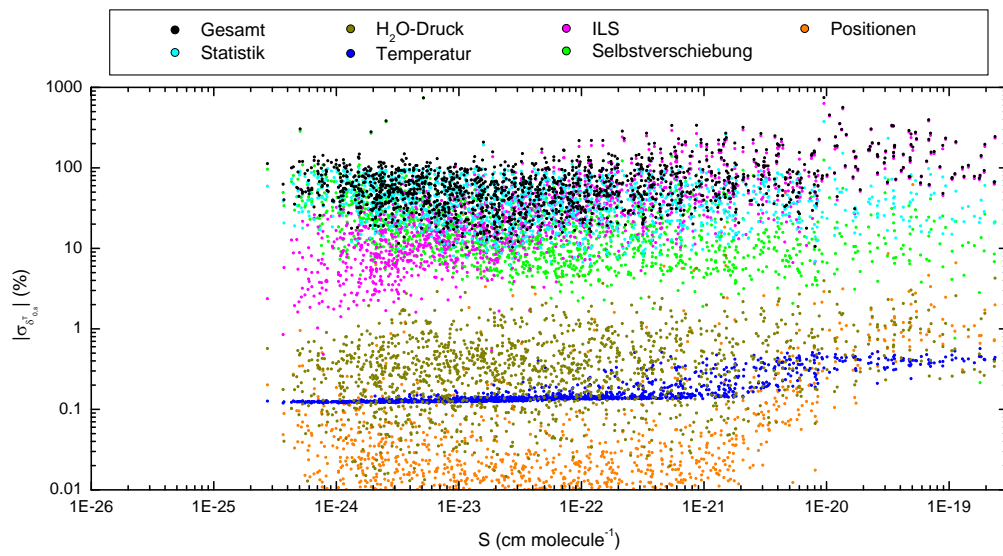


Abb. D.12: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der Temperaturabhängigkeit der Selbstverschiebung.

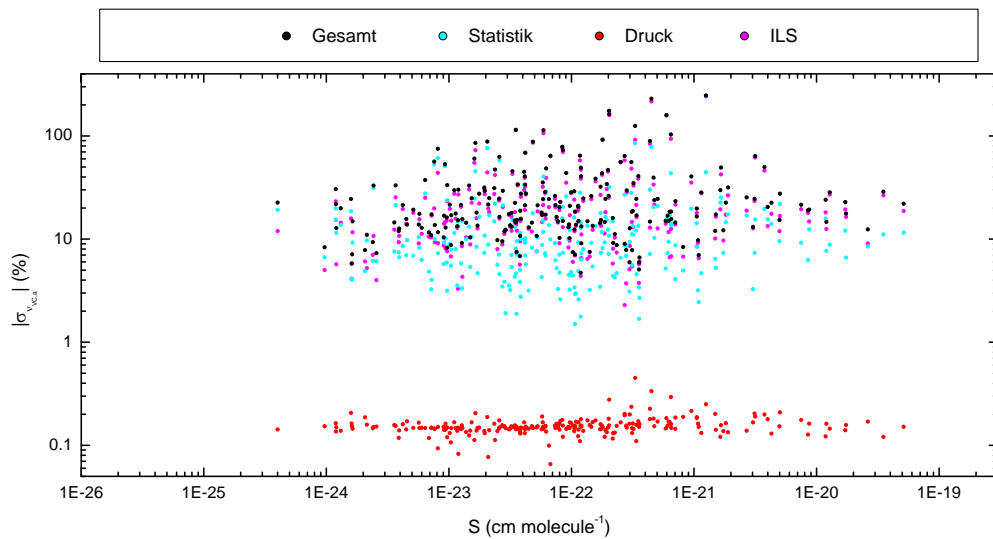


Abb. D.13: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit des Dicke-narrowings.

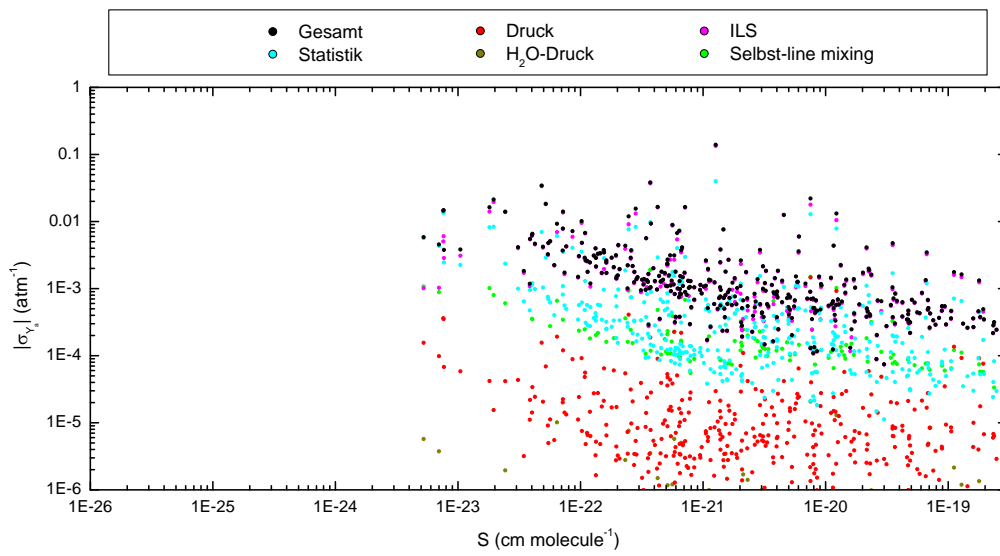


Abb. D.14: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der *line mixing*-Parameter Y_a .

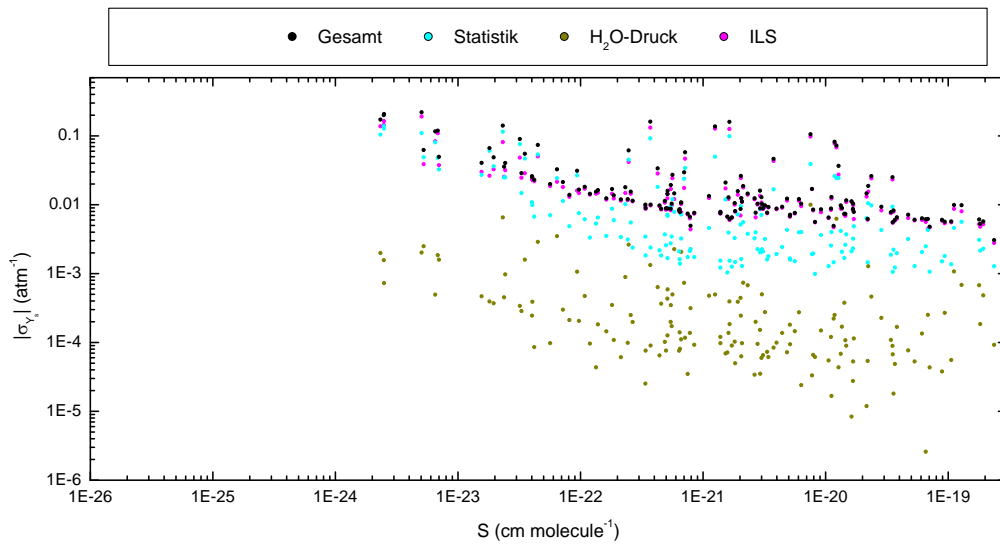


Abb. D.15: Fehlerquellenabhängige Beiträge zur Ungenauigkeit der *line mixing*-Parameter Y_s .

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Methodik der Fernerkundung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Oberpfaffenhofen. Mein Dank gilt folgenden Personen, die durch ihre Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Johannes Orphal danke ich für die Möglichkeit, unter seiner kontinuierlichen Betreuung als externer Doktorand am Karlsruher Institut für Technologie zu promovieren. Auch danke ich Herrn PD Dr. Michael Höpfner für die Bereitschaft, die Arbeit als Korreferent zu beurteilen. Mein Dank geht an Prof. Dr. Richard Bamler und Dr. Peter Haschberger, die es mir ermöglichten, meine Doktorarbeit am DLR anzufertigen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Manfred Birk und Dr. Georg Wagner, die nicht nur bei der Themendefinition inspirierend waren, sondern mich während allen Phasen der Arbeit stets mit Freude unterstützt haben. Tief beeindruckt war ich von Anfang an von der Symbiose aus Fachwissen und Kreativität, dem Blick für die Zusammenhänge und dem handwerklichen Geschick, detailbewusster Genauigkeit und durchdachtem Vorgehen dieses Duos. Bei Fragen oder Problemen jedweder Art konnte ich mich zu jeder Zeit an sie wenden. Über die kollegiale Zusammenarbeit hinaus hat sich in den vergangenen Jahren Freundschaft entwickelt.

Danken möchte ich außerdem Dr. Frank Hase für die Bereitstellung von Software sowie für hilfreiche und anregende Diskussionen. Des Weiteren danke ich Darko Dubravica, zum einen für eine produktive und kurzweilige Laborarbeit, zum anderen für die Durchführung der Atmosphärenretrievals zur Validierung. Darüber hinaus gilt mein Dank unserem Konstrukteur Christian Sartorius sowie Prof. Dr. Jonathan Tennyson, Dr. Mathias Palm und Gregor Surawicz, die ganz individuell zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein herzliches Dankeschön geht an Dr. Peter Haschberger sowie an das gesamte Team der Abteilung EXV. Nur in einem solch spannungsfreien Umfeld mit angenehmem Arbeitsklima, wie ich es am DLR vorgefunden habe, ist Forschung möglich. Im Speziellen danke ich Erich Bogner, Andreas Wenisch und Jürgen Wörishofer für die technische Unterstützung sowie Peter Vogt und Jonas Wilzewski für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Für die kritische Durchsicht der Arbeit und die zahlreichen konstruktiven Anregungen bin ich Dr. Manfred Birk zu besonderem Dank verpflichtet. Für das Gegenlesen der Arbeit danke ich Dr. Peter Haschberger, Jonas Wilzewski sowie meiner Frau.

Darüber hinaus gilt mein umfassender Dank meinen Eltern. Die elterliche Nestwärme, ihr Vertrauen, ihre Unterstützung und vor allem ihre Liebe haben mir das Rüstzeug gegeben, meinen Weg zu gehen. Ich danke meiner Oma, meinem Bruder, meiner Familie und meinen Freunden für den notwendigen Rückhalt zur Durchführung dieser Arbeit. Besonders jedoch danke ich meiner lieben Frau Steffi, die mich über die Jahre stets unterstützt und mir Mut zugesprochen hat. In Phasen von Frustration hat sie mich nicht nur ausgehalten, sondern mich durch ihren Humor, ihre Zuversicht und ihre Liebe wieder motiviert. Ich kann mir keine bessere Partnerin vorstellen! Meinen wunderbaren Töchtern Johanna und Antonia bin ich dankbar für die Ablenkung von der Arbeit und die stete Erinnerung daran, was wirklich von Bedeutung ist.

