

Verbesserung der spektroskopischen Parameter von Methan im mittleren Infrarotbereich für die atmosphärische Fernerkundung

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Darko Dubravica
aus Šibenik (Kroatien)

Dekan:	Prof. Dr. G. Weiß
Referent:	Prof. Dr. J. Orphal
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. M. Höpfner
Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2017

Zusammenfassung

Angesichts der messtechnischen Fortschritte der vergangenen Jahrzehnte und der neu geschaffenen Möglichkeiten, die sich mit den Fourier-Transform Spektrometern der neuesten Generation im Hinblick auf die Messgenauigkeit bieten, steigen auch die Anforderungen an die Auswertung atmosphärischer Messungen der bodengebundenen Fernerkundung. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, muss das Verständnis über die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Spurengasen der Erdatmosphäre und deren Absorptionseigenschaften erweitert werden. Mit hochaufgelösten Labormessungen, die am Institut für Methodik der Fernerkundung (IMF) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen aufgenommen wurden, konnten die Voraussetzungen für eine Verbesserung der spektroskopischen Parameter von Methan im mittleren Infrarotbereich geschaffen werden. Hierfür wurde ein Fourier-Transform Spektrometer der Firma Bruker Optics (Bruker IFS125HR) eingesetzt, das mit einer direkt am Spektrometer angebrachten Langweggaszelle betrieben wurde. Diese Multireflexionszelle wurde eigens für Zellenmessungen mit einstellbarem Absorptionsweg entwickelt und konnte zudem über einen geregelten Heiz- bzw. Kühlkreislauf auf eine zuvor definierte Temperatur gebracht werden [Bir12][Loo17]. Aufgenommen wurden Hintergrundmessungen, Absorptionsmessungen mit reinem Methan sowie Messungen mit einer Methan-Luft-Mischung, die lediglich einen geringen Methananteil aufwies. Sowohl die Rein-Methan-Messungen als auch die Methan-Luft-Messungen wurden bei Raumtemperatur sowie bei hohen und tiefen Temperaturen mit unterschiedlichen Gesamtdrücken durchgeführt, die in groben Zügen den zu erwartenden Drücken, Temperaturen und Mischungsverhältnissen in der Atmosphäre entsprechen. Ausgehend von den daraus hervorgehenden Transmissionsspektren und den Absorptionsparametern für Methan, die der HITRAN-Datenbank¹ [Rot13] für atmosphärische Spurengase entnommen wurden, konnte zunächst eine vorläufige Linienliste erstellt werden, deren Anfangswerte zum Teil mithilfe der Spektroskopiesoftware MIRS² [Nik03] korrigiert werden mussten. Zudem musste die Parameterliste um zahlreiche Absorptionslinien ergänzt werden, die zwar in den Messspektren beobachtet aber nicht in der vorhandenen Linienliste zugeordnet werden konnten. Diese Parameterliste bildete dann den Ausgangspunkt dieser Arbeit, die eine verbesserte Methan-Linienliste für die bodengebundene atmosphärische Fernerkundung zum Ziel hat.

Für die Auswertung der gemessenen Transmissionsspektren wurde eine Retrieval-Software entwickelt, die auf der Methode der kleinsten Quadrate basiert und eine über die Voigt-Funktion hinaus gehende Profilkfunktion einsetzt. Diese Software erlaubt den simultanen Einsatz mehrerer Spektren bei gleichzeitiger Anpassung mehrerer Linien und Profilparameter in einem Durchlauf. Die implementierte Profilkfunktion entspricht im Wesentlichen der Hartmann-Tran-Funktion [Tra13], die allerdings auf die qSDR-Profilkfunktion³ reduziert wurde und zudem um eine Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung erweitert wurde [Ros75][Smi81]. Nachdem in

¹HITRAN: high resolution transmission molecular absorption database, <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

²MIRS: <http://www.iao.ru/mirs/>

³qSDRP: quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

einem ersten Schritt neben den Linienpositionen und -intensitäten die Selbst-Parameter und das Line-Mixing erster Ordnung (Dispersionsanteil) mitsamt deren Temperaturabhängigkeiten an die Transmissionsspektren mit reinem Methan angepasst wurden, konnten anschließend die Fremd-Parameter sowie die entsprechenden Line-Mixing-Parameter erster und zweiter Ordnung bei Raumtemperatur bearbeitet werden. Abschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der Fremd-Parameter bestimmt, die aus den Methan-Luft-Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen gewonnen wurden.

In einem Bereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} konnten auf diese Weise die Intensitäten, Positionen und Selbst-Parameter von annähernd 30 000 Spektrallinien ermittelt werden, deren Linienintensitäten größer als 2×10^{-26} $\text{cm}/\text{molecule}$ waren. Zu diesen Linien zählten allerdings auch etwa 3500 meist schwach absorbierende Linien, die neu in die Methan-Linienliste mit aufgenommen wurden und höchstwahrscheinlich den fehlenden Linien der heißen Banden in der HITRAN-Linienliste zuzuordnen sind. Diese Annahme wird durch die unteren Energieniveaus bestärkt, die bei den neu hinzugefügten Linien mitgefittet und ansonsten bei den restlichen Linien konstant gehalten bzw. unverändert belassen wurden. Aufgrund der starken Druckverbreiterung in den Methan-Luft-Messungen konnte jedoch die überwiegende Mehrheit der Absorptionslinien in den Transmissionsspektren nicht mehr aufgelöst werden, sodass die Fremd-Parameter von lediglich 8700 Linien mit Intensitäten größer als 10^{-24} $\text{cm}/\text{molecule}$ korrigiert wurden. Ein Vergleich der neuen Profilparameter mit den unveränderten HITRAN-Werten zeigt, dass die Linienpositionen und -intensitäten für bestimmte Vibrationsübergänge und Rotationsquantenzahlen deutliche Unterschiede aufweisen. Die Differenzen können mitunter mehrere Wellenzahlen in der Linienposition bzw. ein bis zwei Größenordnungen in der Linienintensität betragen. Zudem konnten die Parameter der druckinduzierte Selbst-Verbreiterung bestimmter Vibrationssymmetrien der heißen Banden insofern verbessert werden, als dass die neuen Parameterwerte nun dem Verlauf der Parameterwerte der kalten Banden folgen und mit steigender Rotationsquantenzahl vorwiegend abnehmen (und nicht wie zuvor zunehmen). Neben der Linienposition und -intensität wurden insgesamt 9 Selbst-Parameter und 13 Fremd-Parameter für die Anpassung der synthetischen Spektren an die gemessenen Transmissionsspektren eingesetzt. Zu den Selbst-Parametern zählten die druckinduzierte Verbreiterung, Verschiebung, Verjüngung, Verformung, der Dicke-Parameter sowie das Line-Mixing erster Ordnung mitsamt deren Temperaturabhängigkeiten. Bei den Fremd-Parametern wurden zudem die Parameter für die Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung sowie deren Temperaturabhängigkeiten berücksichtigt.

Für alle Labormessungen gilt, dass die Residuen mit der erweiterten Profilfunktion und den zusätzlich zur Verfügung stehenden Parametern über den gesamten Spektralbereich mitunter deutlich gesenkt werden konnten. Eine Anwendung der neuen Methan-Linienliste auf Atmosphärenmessungen ausgewählter Messstationen der bodengebundenen Fernerkundung hat gezeigt, dass die Residuen innerhalb der eng bemessenen NDACC-Fenster⁴ sowie in ausgewählten breitbandigen Fenstern, ebenfalls deutlich reduziert werden. Zudem wurden die Gesamtsäulen, die vertikale Profile und Jahresgänge, die jeweils mit der neuen Methan-Linienliste und der unveränderten HITRAN-Linienliste sowie den NDACC-Fenstern ausgewertet wurden, miteinander verglichen. Die Unterschiede in der Gesamtsäule können hierbei bis zu ein Prozent betragen, während die vertikalen Profile in den bodennahen Regionen im Mittel einen kleineren Gradienten aufweisen als zuvor. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die neu erstellte, verbesserte Linienliste für Methan den gestiegenen Anforderungen an die Auswertung bodengebundener Fernerkundung grundsätzlich gerecht wird.

⁴NDACC: Network for the Detection of Atmospheric Composition Change

Abstract

In view of the technical progress with respect to Fourier transform spectrometers and their measuring accuracy, the requirements on the analysis of atmospheric measurements by ground-based remote sensing are also rising. In principal, these instrumental improvements allow to estimate sources and sinks of greenhouse gases. However, spectroscopic data of methane as listed in the HITRAN⁵ database does not provide sufficient quality. This work aims to provide an improved methane line list for ground-based atmospheric remote sensing measurements. To meet these requirements, the understanding of electromagnetic radiation interactions with atmospheric trace gases has to be extended. In the framework of this project, high resolution laboratory measurements were performed at the Remote Sensing Technology Institute (IMF⁶) of the German Aerospace Center (DLR⁷) located in Oberpfaffenhofen, Germany. These high quality laboratory spectra are the prerequisites for the improvement of the spectroscopic parameters of methane in the mid-infrared region. Therefore, a Fourier transform spectrometer build by Bruker Optics Inc. (Bruker IFS125HR) was used, which was operated with a white cell directly attached to the spectrometer. This multi-reflection cell was developed specially for cell measurements with an adjustable absorption path, and moreover, it was possible to set a defined temperature by a regulated heating or cooling circuit. Background measurements, absorption measurements with pure methane and measurements with a methane-air mixture with a small proportion of methane were recorded. The pure-methane measurements as well as the methane-air measurements were performed at room temperature and at high and low temperatures with different total pressures, which roughly correspond to the expected pressures, temperatures and mixing ratios in the atmosphere. First of all, using these transmission spectra and the original absorption parameters for methane taken from the HITRAN database a preliminary line list was created. In the next step, initial values were corrected by means of the spectroscopy software MIRS⁸, if necessary. Additionally, the parameter list had to be supplemented by numerous absorption lines, which could be observed within the measurement spectra, and which however could not be assigned to the existing line list.

A retrieval software was developed for the analysis of the measured transmission spectra, which is based on the method of least squares and uses a profile function beyond the Voigt function. This software allows a simultaneous use of several spectra with an adjustment of several lines and profile parameters in a single pass at the same time. The implemented profile function corresponds basically to the Hartmann-Tran function, which was reduced to the qSDR⁹ profile function and moreover was extended with a line-mixing approximation of first and second order. In a further step, line positions and intensities, self-parameters and line-mixing parameters of

⁵HITRAN: high resolution transmission molecular absorption database, <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

⁶IMF: Institut für Methodik der Fernerkundung

⁷DLR: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen

⁸MIRS: <http://www.iao.ru/mirs/>

⁹qSDRP: quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

first order approximation were adapted at the transmission spectra, including their temperature dependence. Afterwards, the foreign-parameters and the corresponding line-mixing parameters of first and second order approximation at room temperature were handled. Finally, the temperature dependence of the foreign-parameters was determined, which were obtained from the methane-air measurements at high and low temperatures.

In this manner, intensities, positions and self-parameters could be determined for nearly 30 000 spectral lines in a frequency range between 2400 and 3000 cm^{-1} , whose line intensities were greater than 2×10^{-26} $\text{cm}/\text{molecule}$. However, about 3500 mostly weak absorbing lines were among these lines, that had to be included in the new methane line list, and that were very likely connected to the missing lines of the hot bands in the HITRAN line list. This assumption is strengthened by the lower state energies, which were fitted for the newly added lines, and which apart from that were held constant or were kept unchanged for the remaining lines. However, due to the strong pressure broadening in the methane-air measurements, the predominantly majority of the absorption lines could not be resolved anymore in the transmission spectra, so that the foreign-parameters of only 8700 lines with intensities greater than 10^{-24} $\text{cm}/\text{molecules}$ were adjusted.

A comparison between the new profile parameters and the unchanged HITRAN values shows, that the line positions and intensities for certain vibrational transitions and rotational quantum numbers exhibit noticeable differences. The differences can add up occasionally to several wavenumbers in the line position and one or two orders of magnitude in the line intensity. Further, the parameters of the pressure induced self-broadening of certain vibrational symmetries of the hot bands could strongly be improved. The new parameter values follow now the course of the parameter values of the cold band, which means that these are decreasing with increasing rotational quantum number (and not increasing, as before.). Besides the line positions and intensities, overall 9 self-parameters and 13 foreign-parameters were used for the adjustment of the synthetic spectra to the measured transmission spectra. The pressure induced broadening, shift, narrowing, deformation as well as the Dicke parameter and the line-mixing parameter of first order approximation altogether with their temperature dependencies belong to the self-parameters. In case of the foreign-parameters, the line-mixing parameters of second order approximation as well as their temperature dependence were also considered.

For all measurements, the residua of the extended profile function and the available additional parameters can be reduced significantly over the complete spectral range. An application of the new methane line list on atmospheric measurements of selected ground-based remote sensing measurement stations showed that the residua within the narrow dimensioned NDACC¹⁰ windows as well as selected broad band windows were also significantly reduced. Further, the total columns, the vertical profiles and the yearly cycles that were evaluated with the new methane line list and the unchanged HITRAN line list were compared to each other. Thereby, the differences in the total column amounts of methane can be up to 1 %, while the mean vertical profiles at ground levels show a smaller gradient compared to those before. It finally can be concluded, that the newly created improved line list for methane can fulfill the increased requirements for the analysis of ground-based remote sensing.

¹⁰NDACC: Network for the Detection of Atmospheric Composition Change

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Spektroskopie	5
2.1	Absorption und Emission	5
2.2	Lambert-Beer'sches Gesetz	9
2.3	Linienintensität	10
2.4	Die HITRAN-Datenbank	12
2.4.1	HITRAN Linienintensität und Einsteinkoeffizienten	13
2.4.2	Fehlerklassifizierung	14
2.5	Methanspektroskopie	15
2.5.1	Normalschwingungen	16
2.5.2	Vibrationsniveaus	24
2.5.3	Rotationsniveaus	32
3	Linienprofile	41
3.1	Grundlegende Profilmodelle	41
3.1.1	Mathematischer Einschub	41
3.1.2	Doppler-Verbreiterung	42
3.1.3	Druck-Verbreiterung und Verschiebung	45
3.1.4	Voigt Funktion	47
3.1.5	Galatry Profil	49
3.1.6	Rautian-Sobel'man Profil	50
3.2	Geschwindigkeitsabhängige Profilmodelle	51
3.2.1	Speed-Dependent Voigt Modell	51
3.2.2	Hartmann-Tran Modell	52
3.3	Line-Mixing	53
4	Fourier-Spektrometrie	59
4.1	Interferometer	59
4.2	Apparateprofil	63
5	Labormessungen	69
5.1	Messaufbau	69
5.2	Messreihen	75
5.2.1	Hintergrund- und Kalibrationsspektren	78
5.2.2	Rein-Methan-Messungen	83
5.2.3	Methan-Luft-Messungen	85
5.2.4	Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen	87

6	Auswertung	91
6.1	Software-Pakete	91
6.1.1	Auswertesoftware LineFit	91
6.1.2	Spektroskopiesoftware MIRS	93
6.1.3	Retrieval-Software	94
6.2	Transmissionsspektren	97
6.2.1	Erstellung und Aufbereitung	97
6.2.2	Methan-Linienliste	99
6.2.3	Rein-Methan-Spektren	104
6.2.4	Methan-Luft-Spektren	110
6.2.5	Spektren bei hohen und tiefen Temperaturen	112
6.3	Analyse der neuen Linienparameter	117
6.3.1	Linienposition und Linienintensität	119
6.3.2	Selbst-Parameter	121
6.3.3	Fremd-Parameter	129
6.4	Fehlerrechnung	138
7	Atmosphärische Fernerkundung	141
7.1	Aufbau und Zusammensetzung der Atmosphäre	141
7.2	Messungen von atmosphärischem Methan	144
7.2.1	Atmosphärisches Methan	144
7.2.2	NDACC Netzwerk	147
7.3	Gesamtsäulen, Profile und Jahresgänge	151
8	Zusammenfassung und Ausblick	159
A	Ergänzungen zur Spektroskopie	163
A.1	Wirkungsquerschnitt, Dipolmoment und Oszillatorstärke	163
A.2	Statistisches Gewicht	166
A.3	Innere Zustandssumme	169
A.4	Methanspektroskopie	176
A.4.1	Chemische Eigenschaften	176
A.4.2	Symmetriegruppen	178
A.4.3	Potentialfelder und -konstanten	183
B	Ergänzungen zum Linienprofil	203
B.1	Natürliche Linienbreite	203
C	Ergänzungen zur Spektrometrie	205
C.1	Justierung des Spektrometers	205

Kapitel 1

Einleitung

Veränderungen in der Energiebilanz der Erde, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Klimawandel stehen, werden maßgeblich durch Änderungen der atmosphärischen Treibhausgaskonzentrationen bestimmt. Obwohl die Methankonzentrationen mit etwa 1.8 ppmV vergleichsweise gering ausfallen, hat das organische Spurengas Methan aufgrund des hohen Treibhauspotentials einen erheblichen Anteil am anthropogenen Treibhauseffekt. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit atmosphärischen Aerosolen erreicht das Treibhauspotential des Methans einen bis zu 28 mal höheren Wert als das Spurengas Kohlendioxid, das neben dem hoch variablen Wasserdampf zu den wichtigsten und stärksten Treibhausgasen zählt [I13]. Während die Trends in der atmosphärischen Methankonzentration in der fernen Vergangenheit (vor mehreren Jahrhunderten) vorwiegend durch Variationen der natürlichen Methanquellen zustande kamen, stieg der anthropogene Anteil insbesondere in den letzten Jahrzehnten rapide an. Eine Intensivierung der Landwirtschaft (Viehhaltung, Reisfelder, etc.), der Gebrauch von fossilen Brennstoffen (Verarbeitung und Transport von Erdgas) sowie die zunehmende Müllproduktion und Abfallbeseitigung verdoppelten nahezu die Methanemissionen und führten infolge dessen zu einem Anstieg der Konzentration um einen Faktor zwei bis drei [Wue02]. Daher ist es von besonderem Interesse, das Wissen über die in der Atmosphäre ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse zu erweitern, um die potentiellen Auswirkungen auf das globale Klima besser beurteilen zu können. Im Vordergrund stehen hierbei die chemischen Vorgänge in der Troposphäre und Stratosphäre, die den Einfluss des Methans auf die Ozon-, die Wasserdampf- und die Hydroxylradikalkonzentrationen mit einschließen. Grundlegend für ein besseres Verständnis derartiger Vorgänge sind kontinuierliche globale Messungen der Spurengaskonzentrationen, die Veränderungen der Atmosphärenzusammensetzung aufzeigen und Rückschlüsse auf die Atmosphärendynamik zulassen. Diese Messdaten können zudem mit den Ergebnissen von Modellrechnungen verglichen werden und liefern demzufolge auch einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Modellannahmen.

Eine Möglichkeit, die Zusammensetzung der Atmosphäre zu bestimmen und Informationen über die Verteilung der Spurengase zu gewinnen, stellt die bodengebundene Fernerkundung dar, bei der meist die Sonne als Strahlungsquelle dient. Bis zur Erdoberfläche durchläuft die solare Strahlung die einzelnen Atmosphärenschichten und wird auf ihrem Weg teilweise von den Atmosphärengasen absorbiert. Jede Atmosphärenschicht hinterlässt hierbei spezifische Signaturen, anhand derer sich die Spurengaskonzentrationen und vertikale Profile bestimmen lassen. Für Messungen des solaren Spektrums im Infrarotbereich eignen sich insbesondere Spektrometer, wie sie z.B. in der Infrarotgruppe IRWG des NDACC-Netzwerks¹ eingesetzt werden. Dieses Netz-

¹NDACC: Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>

werk betreibt unter anderem über 20 global verteilte hochauflösende FTIR-Spektrometer, mit denen seit mehreren Jahrzehnten kontinuierlich Messungen des solaren Absorptionsspektrums durchgeführt wurden. Bisher konnten nach Auswertung der Spektren neben den Gesamtsäulen und vertikalen Profilen auch Langzeittrends diverser Spurengase ermittelt werden, die unter anderem den Anstieg der Treibhausgaskonzentration belegen. Voraussetzung für die erfolgreiche Ableitung von Spurengaskonzentrationen in der Atmosphäre ist die genaue Kenntnis spektroskopischer Parameter der Moleküle, zu denen die Position und Stärke von Spektrallinien, der Druckverbreiterungsparameter und ihre Temperaturabhängigkeit zählen. Die derzeit auf Grundlage spektroskopischer Datenbanken wie HITRAN² [Rot13] erzielbare Genauigkeit bei der Modellierung der Absorptionsquerschnitte von Methan im atmosphärisch relevanten Temperaturbereich ist jedoch nicht ausreichend, um die beobachteten Spektren mittels Strahlungstransportrechnungen nachzubilden und den stetig steigenden Anforderungen gerecht zu werden. Zahlreiche Veröffentlichungen zum Absorptionsverhalten von Spurengasen im Infrarotbereich haben bereits gezeigt [Pin00][Boo07][Loo15], dass die theoretische Beschreibung von Absorptionslinien mit einer gewöhnlichen Voigt-Funktion nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Mit alternativen Profildfunktionen, die über die vereinfachenden Annahmen eines Doppler-Regimes bei niedrigen Drücken sowie eines Lorentz-Regimes bei hohen Drücken hinausgehen, lassen sich bereits mit wenigen zusätzlichen Parametern deutlich bessere Resultate erzielen. Anhand von ausgewählten Spektralfenstern des NDACC-Netzwerks und einer vorläufigen Linienliste für Methan konnte schon in einem frühen Stadium dieser Arbeit gezeigt werden, dass verbesserte Linienparameter aus Labormessungen zunächst zu geringeren Residuen in den Atmosphärenspektren führen und damit auch einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Ergebnisse der Auswertung in Bezug auf die Gesamtsäulen und vertikalen Profile haben [Sep14].

Ziel dieser Arbeit ist es daher, verbesserte spektroskopische Parameter von Methan im mittleren Infrarotbereich für die atmosphärische Fernerkundung zur Verfügung zu stellen. Die Verbesserung der Parameter soll sich allerdings nicht nur auf die engen Spektralfenster des NDACC-Netzwerks beschränken, die nur wenige isolierte Absorptionslinien enthalten. Vielmehr sollen alle atmosphärisch relevanten Methanlinien betrachtet werden, die sich innerhalb eines Spektralbereichs von 2400 bis 3000 cm^{-1} befinden. Dieses Intervall wird durch ein atmosphärisches Fenster definiert, das von unten durch opake Absorptionsbanden des Kohlendioxids und von oben durch starke Wassersignaturen eingeschlossen wird. Aufbauend auf der HITRAN-Linienliste für Methan³ (Version 2012) soll eine erweiterte Profildfunktion zur Beseitigung der offensichtlichen Schwächen der Voigt-Funktion eingesetzt werden, die neben der Geschwindigkeitsabhängigkeit der intermolekularen Stoßprozesse auch eine Berücksichtigung von Interferenzen zwischen den Linien enthält. Die Anpassung der Parameter soll schließlich auf Basis von hochaufgelösten Labormessungen und vorgegebenen Randbedingungen erfolgen, die den Druck- und Temperaturverlauf des atmosphärischen Methans eines vertikalen Profils umfassen. Neben den Themengebieten der Methanspektroskopie und der Fourier-Transform Infrarot-Spektrometrie umfasst die Arbeit somit auch Labormessungen, die mit einer für Absorptionswege von mehr als 100 m geeigneten Langweggaszelle durchgeführt wurden, sowie die Programmierung einer Auswertesoftware zur Anpassung der Linienparameter und gliedert sich daher wie folgt:

Kapitel 1 beinhaltet zunächst die allgemeinen theoretischen Grundlagen zur molekularen Strahlungsabsorption im infraroten Spektralbereich (das Planck'sches Strahlungsgesetz, das Lambert-

²HITRAN: high resolution transmission molecular absorption database, <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

³Die Methan-Linienlisten der HITRAN-Version 2012 weist im betrachteten Spektralbereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} keine Unterschiede zur Version 2016 auf, sodass beide Linienlisten im Folgenden als identisch betrachtet werden können.

Beer'sches Gesetz, etc.). Es werden zudem die wichtigsten spektroskopischen Definitionen und Begriffe bereitgestellt, die zur Berechnung der Linienintensität benötigt werden. Zu diesen zählen neben dem Einstein-Koeffizient, der innere Zustandssumme und dem statistischen Gewicht auch die Energieniveaus der Rotations-Vibrationsübergänge. Letztere werden nach einer kurzen Erläuterung des Aufbaus einer Linienliste der HITRAN-Datenbank im Zusammenhang mit der Methanspektroskopie diskutiert. Ausgehend von den Grund- bzw. Normalschwingungsmoden des Methanmoleküls werden die Vibrationsniveaus der Oberton- und Kombinationsschwingungen sowie deren Symmetrie aufgeführt, aus denen die in den Transmissionsspektren beobachteten kalten und heißen Absorptionsbanden hervorgehen. Abschließend werden Gleichungen für die Rotationsniveaus des Methanmoleküls vorgestellt, die aus einfachen theoretischen Modellen hervorgehen und einen direkten Zugang zum Verständnis der einzelnen Zweige einer Rotations-Vibrationsbande erlauben. Weiterführende Ergänzungen zur Methanspektroskopie werden hingegen im Anhang nachgereicht.

Die Theorie der Linienmodelle, die in **Kapitel 2** behandelt wird, beinhaltet diverse theoretische Ansätze zur Beschreibung von intermolekularen Stoßprozessen. Aus diesen gehen Profilkfunktionen hervor, die z.B. den Dicke-Effekt bei geringen Gasdrücken erklären (Verjüngung des Linienprofils mit ansteigendem Druck) oder aber die Geschwindigkeitsabhängigkeit zwischen Absorber und Stoßpartner mit einbeziehen (Speed-Dependent Voigt-Funktion). Eine ganze Reihe unterschiedlicher theoretischer Modelle kann hierbei durch die von Hartmann und Tran entwickelte pCqSDR-Profilfunktion⁴ abgedeckt werden [Tra13], indem bestimmte Parameter der Profilkfunktion gleich Null gesetzt werden. Interferenzen zwischen den Absorptionslinien (das sog. Line-Mixing), die bisher als isoliert betrachtet wurden, sind allerdings in diesen Modellen nicht enthalten und müssen in Form einer Näherung erster Ordnung [Ros75] (Rosenkranz-Näherung) und einer zusätzlichen Näherung zweiter Ordnung [Smi81] (Smith-Näherung) ergänzt werden. Des Weiteren werden Annahmen zur Temperaturabhängigkeit der Parameter getroffen, die entweder theoretischen Ursprungs sind oder aber bei Unkenntnis zunächst als linear angesetzt werden.

Kapitel 3 widmet sich dem Gebiet der Fourier-Spektrometrie und zeigt zu Beginn die Funktionsweise eines Fourier-Transform Spektrometers auf. Es wird zudem gezeigt, wie sich aus den gemessenen Interferogrammen Absorptionsspektren berechnen lassen, aus denen die Transmissionsspektren für die Auswertung hervorgehen. Neben der Definition der spektralen Auflösung wird auch das Apparateprofil (die frequenzabhängige spektrale Abbildungsfunktion eines Spektrometers) und die Selbstapodisation erläutert. Zu guter Letzt wird der Einfluss der Justierung einzelner Komponenten des Spektrometers (wie z.B. die des Planspiegels oder der Eintrittsblende) auf die gemessenen Spektren aufgezeigt.

Die wichtigsten Spezifikationen zum Messaufbau wurden in **Kapitel 4** zusammengefasst. Hierin enthalten sind zum einen technische Angaben zum FTIR-Spektrometers selbst und zum anderen eine detaillierte Beschreibung der Langweggaszelle, die direkt an das Spektrometer angebracht wurde. Aufgeführt sind auch die Eckdaten der Druck- und Temperatursensoren, deren Messsignale mit Datenloggern aufgezeichnet wurden, sowie die des Gassammelbehälters, der zur Herstellung von definierten Gasmischungen eingesetzt wurde. Die Einstellungen der Labormessungen (maximale optische Wegdifferenz, Blendendurchmesser, usw.), die aus insgesamt drei Messreihen hervorgingen, werden ebenso aufgezeigt wie die Angaben über die Rein-Methan-Messungen bzw. der Methan-Luft-Messungen (Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis).

⁴pCqSDRP: partially Correlated quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

Kapitel 5 enthält schließlich die eigentliche Auswertung der Transmissionsspektren. Zuerst werden alle Software-Pakete vorgestellt, die bei der Auswertung zum Einsatz kamen (zu diesen zählt auch die neu entwickelte Auswerte-Software). Danach folgt eine Beschreibung der unumgänglichen Aufbereitung der Transmissionsspektren, die eine Kalibrierung der Abszisse (bzw. der Wellenzahl) sowie die Beseitigung des sog. Channelings (Fabry-Perot-Effekt) und der Signaturen von Fremdgasen (Wasserdampf, Distickstoffmonoxid, Methanol) beinhaltet. Anschließend wird geschildert, welche Probleme sich mit der HITRAN-Linienliste zu Beginn ergaben (fehlende und deplatzierte Linien) und wie diese gelöst werden konnten (Spektroskopiesoftware MIRS [Nik02]), sodass eine Basis für eine neue Linienliste mit möglichst guten Startwerten geschaffen werden konnte. Nach der Anpassung der Linienparameter werden die Residuen⁵ und Standardabweichungen, die sich aus den Vorwärtsrechnungen mit der neuen Linienliste und der unveränderten HITRAN-Linienliste ergeben, über den gesamten Spektralbereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} miteinander verglichen. Es folgt eine Diskussion der Linienparameter der qSDR-Profilfunktion⁶ sowie der Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung und der Fehlerrechnung.

Das letzte **Kapitel 6** umfasst allgemein die atmosphärische Fernerkundung und beginnt mit dem Aufbau und der Zusammensetzung der Atmosphäre. Die Langzeittrends des atmosphärischen Methans werden ebenso behandelt wie die Quellen und Senken und die in der Atmosphäre ablaufenden chemischen Reaktionen. Dargestellt werden zudem typische vertikale Profile von drei Messstationen des NDACC-Netzwerks, die über einen Zeitraum von mehreren Jahren gemittelt wurden. Eine Anwendung der neuen Linienliste auf atmosphärische Spektren, die von diesen Messstationen aufgenommen wurden, liefert schließlich Methanprofile und Zeitreihen, die mit den bisherigen Ergebnissen verglichen werden.

⁵Residuum: Differenz aus synthetischem und gemessenen Spektrum

⁶qSDRP: quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

Kapitel 2

Spektroskopie

Die Spektroskopie befasst sich mit der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Ein Bestandteil der Spektroskopie stellt die Molekülspektroskopie dar, bei der die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Molekülen untersucht werden. Hochauflösende Spektrometer, die für die Messung der Intensitätsverteilung der Strahlung im Infrarotbereich verwendet werden, liefern Informationen über einzelne Rotations-Vibrationsübergänge in Form von Spektrallinien und somit auch über die Struktur der Moleküle, deren Bindungskräfte und Energieniveaus. Das gemessene Transmissionsspektrum, das in dieser Arbeit im Vordergrund steht, stellt das Verhältnis der Strahlungsintensitäten vor und hinter einer Gasprobe dar. Unter Hinzunahme einer Linienliste, die die wesentlichen Parameter zur Beschreibung der Absorptionslinien enthält, lässt sich das Spektrum mittels einer Vorwärtsrechnung für alle atmosphärisch relevanten Spurengase berechnen und mit Labormessungen vergleichen. Die Verbesserung der Linienparameter erfolgt zum einen über Modellrechnungen, mit denen z.B. die einzelnen Linienpositionen und Intensitäten vorausgesagt werden können, und zum anderen über die Anpassung der Parameter an gemessene Spektren, die unter Laborbedingungen mit genau definierten Randbedingungen (Druck, Temperatur, Absorptionsweg, etc.) erstellt wurden. Anwendung finden solche Linienlisten unter anderem in der Atmosphärenphysik bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Atmosphäre sowie bei der Profilberechnung der einzelnen Spurengase. Dieses Kapitel enthält die wichtigsten Begriffe und Definitionen zum Absorptionsverhalten von Gasen, im speziellen auch von Methan, und soll die Grundlage schaffen für das anschließende Kapitel, das sich dem Thema der Profilkfunktionen widmet.

2.1 Absorption und Emission

Rotations-Vibrationsübergänge von Molekülen, die durch Absorption und Emission von Strahlung hervorgerufen werden, finden vorwiegend im infraroten Spektralbereich statt. Die Einteilung des infraroten Spektralbereichs, die nicht einheitlich geregelt ist, erfolgt in drei Bändern: dem nahen, dem mittleren und dem fernen Infrarotbereich. Frequenz ν und Wellenlänge λ sind über die Gleichung $\lambda \nu = c$ miteinander verbunden. Darin enthalten ist die Lichtgeschwindigkeit c in einem Medium, das den Brechungsindex n hat. Der Zusammenhang zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 wird über die Gleichung $c_0 = c n$ hergestellt. In der Spektroskopie ist die übliche Einheit der Wellenlänge das μm bzw. nm und diejenige der Frequenz das Hertz. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} hat sich ebenfalls durchgesetzt und stellt den Kehrwert der Wellenlänge bzw. die Anzahl der Wellenlängen pro Zentimeter im Vakuum dar [Ber05]:

$$\frac{\lambda_0}{n} \nu = \frac{c_0}{n} \Rightarrow \tilde{\nu} = 10^{-2} \frac{\nu}{c_0} = \frac{10^{-2}}{\lambda_0} ,$$

mit der Wellenlänge λ_0 im Vakuum. Bei der Berechnung der Wellenzahl muss ein Faktor 10^{-2} hinzugefügt werden, der durch den Wechsel zwischen den Einheiten m und cm entsteht. Je nach Definition beginnt der nahe Infrarotbereich bei $780 \text{ nm} \equiv 12800 \text{ cm}^{-1}$ und reicht bis etwa $3 \mu\text{m} \equiv 3333 \text{ cm}^{-1}$. Der mittlere Infrarotbereich setzt sich dann fort auf bis zu $30 \mu\text{m} \equiv 333 \text{ cm}^{-1}$ und der ferne Infrarotbereich endet schließlich bei ca. $300 \mu\text{m} \equiv 33.3 \text{ cm}^{-1}$. Die Energie eines Photons als Funktion der Wellenzahl lautet:

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 10^2 hc \tilde{\nu} ,$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ und der Planck-Konstanten $\hbar = h/(2\pi)$. Mit dem Kirchhoff'schen Strahlungsgesetz und der von Max Planck postulierten Energiequantelung konnten die noch ausstehenden Probleme gelöst werden, die sich mit dem klassischen Rayleigh-Jeans-Gesetz und der damit einhergehenden Ultraviolett-Katastrophe ergaben. Das Kirchhoff'sche Strahlungsgesetz besagt, dass die Strahlungsabsorption eines Körpers im thermischen Gleichgewicht für eine gegebene Wellenlänge der Strahlungsemission des Körpers entspricht. Das Frequenzspektrum eines Schwarzen Strahlers, der sich in einem Wärmebad der Temperatur T befindet, wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz beschrieben. Die spektrale Strahlungsenergiedichte ρ_ν eines Schwarzen Körpers lautet [Sch07]:

$$\rho_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} , \quad (2.1)$$

mit der Temperatur T , der Frequenz ν , der Boltzmann-Konstanten k_B , der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planck'schen Wirkungsquantum h . Die spektrale Intensität I_ν , die in der Radiometrie auch als spektrale spezifische Ausstrahlung bezeichnet wird und die Einheit Ws/m^2 hat, ist proportional zur spektralen Strahlungsenergiedichte [Ber05]:

$$I_\nu(T) = \frac{c}{4} \rho_\nu(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} .$$

Die spezifische Ausstrahlung ist die Strahlungsenergie, die von einer Oberfläche pro Zeiteinheit emittiert wird, während die Bestrahlungsstärke (oder Irradianz) den Strahlungsfluss in das Flächenelement beschreibt. Die spektrale Strahldichte L_ν (bzw. die spektrale spezifische Intensität oder die spektrale Radianz in $\text{Ws/m}^2\text{sr}$) ist definiert durch $L_\nu(T) = I_\nu(T)/\pi$. Die über den gesamten Spektralbereich integrierte Strahlungsenergiedichte ρ ist demnach proportional zur Gesamtintensität I in Watt pro m^2 [Ber05]:

$$I(T) = \int_0^\infty I_\nu(T) d\nu = \frac{c}{4} \int_0^\infty \rho_\nu(T) d\nu = \frac{c}{4} \rho(T) .$$

Drei mögliche Prozesse können den Rotations-Vibrationszustand eines Moleküls verändern: die Absorption, die spontane Emission und die stimulierte Emission eines Photons. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption bzw. Emission eines Photons hängt von vielen Faktoren ab. Zum besseren Verständnis dieses Vorgangs werden als nächstes die sog. Einstein-Koeffizienten eingeführt, die bei der Definition der Intensität (oder Stärke) einer Absorptionslinie benötigt werden.

Sei zunächst N die Gesamtanzahl eines Systems von Molekülen mit lediglich zwei nicht entarteten Energieniveaus innerhalb einer Gaszelle. Der angeregte, obere Energiezustand sei E_1 und der untere Energiezustand (Grundzustand) werde mit E_0 bezeichnet. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Gaszelle in einem Wärmebad der Temperatur T befindet, sodass eine spektrale Strahlungsenergiedichte ρ_ν gemäß Gleichung (2.1) angenommen werden kann. Im thermischen

Gleichgewicht sei die Anzahl der Moleküle im oberen Energieniveau N_1 und im Grundzustand N_0 , sodass gilt:

$$N = N_0 + N_1 .$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im angeregten Zustand in der Gaszelle vorzufinden, ist in einem kanonischen Ensemble gegeben durch die Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu_{10}}{k_B T}\right) , \quad (2.2)$$

mit der Energiedifferenz $E_{10} = h\nu_{10} = E_1 - E_0$ des angenommenen Rotations-Vibrationübergangs. Durch Absorption von Photonen der Energie E_{10} ändert sich die Anzahl der Moleküle im angeregten Zustand. Die Änderungsrate ist proportional zur spektralen Strahlungsenergiedichte $\rho_{\nu_{10}}$, zur Anzahl der Moleküle im Grundzustand N_0 sowie zu einem konstanten Koeffizienten $B_{1\leftarrow 0}$, der als Einsteinkoeffizient B bezeichnet wird:

$$\left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Absorption}} = B_{1\leftarrow 0} \rho_{\nu_{10}} N_0 . \quad (2.3)$$

Die Absorptionsrate wiederum wird im thermischen Gleichgewicht durch eine entsprechende Emissionsrate von Photonen der Energie E_{10} kompensiert. Die gesamte Emissionsrate setzt sich aus den Änderungsraten für die induzierte und spontane Emission zusammen, sodass gilt:

$$\left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Emission}} = \left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Induziert}} + \left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Spontan}} . \quad (2.4)$$

Die Änderungsrate der induzierten Emission ist proportional zur spektralen Strahlungsenergiedichte $\rho_{\nu_{10}}$ und zur Anzahl der Moleküle im angeregten Zustand N_1 . Da es sich hierbei um eine Verringerung der angeregten Zustände handelt, wird die Gleichung mit einem negativem Vorzeichen versehen. Mit dem konstanten Koeffizienten $B_{1\rightarrow 0}$ für die induzierte Emission lässt sich die Änderungsrate des angeregten Zustands für die induzierte Emission wie folgt formulieren:

$$\left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Induziert}} = -B_{1\rightarrow 0} \rho_{\nu_{10}} N_1 . \quad (2.5)$$

Die Änderungsrate durch spontane Emission von Photonen, die wegen der Reduzierung der angeregten Molekülzustände ebenfalls ein negatives Vorzeichen enthält, ist proportional zur Anzahl N_1 der Moleküle im oberen Energieniveau und zu einem konstanten Koeffizienten $A_{1\rightarrow 0}$, dem sog. Einsteinkoeffizienten A :

$$\left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Spontan}} = -A_{1\rightarrow 0} N_1 . \quad (2.6)$$

Einen Überblick über die bisher eingeführten Bezeichnungen für die Energieniveaus, die Anzahl der Zustände sowie für die möglichen Übergänge liefert die schematische Darstellung des Zwei-Niveau-Systems in Abbildung 2.1. Die Summe der Absorptions- und Emissionsraten muss im thermischen Gleichgewicht Null ergeben, d.h.:

$$\left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Absorption}} + \left.\frac{dN_1}{dt}\right|_{\text{Emission}} = 0 .$$

Einsetzen der differentiellen Emissions- und Absorptionsraten, Umformen und Gleichsetzen mit der Boltzmann-Verteilung (2.2) führt zu folgendem Zwischenergebnis:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{B_{1\leftarrow 0} \rho_{\nu_{10}}}{A_{1\rightarrow 0} + B_{1\rightarrow 0} \rho_{\nu_{10}}} \stackrel{!}{=} \exp\left(-\frac{h\nu_{10}}{k_B T}\right) .$$

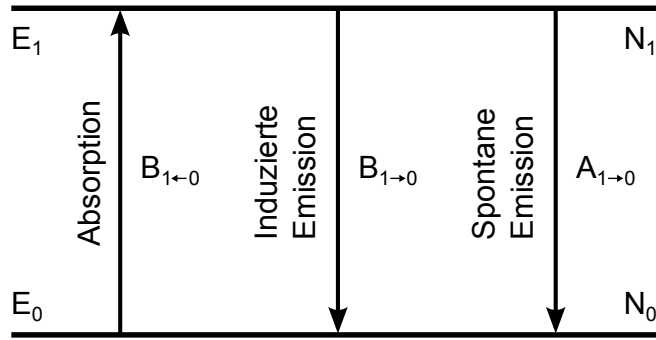


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Zwei-Energieniveau-Systems mit dem oberen Energiezustand E_1 , dem Grundzustand E_0 , der Teilchenzahl im oberen Zustand N_1 und im unteren Zustand N_0 sowie den Einsteinkoeffizienten für die Absorption $B_{1\leftarrow 0}$, die induzierte Emission $B_{1\rightarrow 0}$ und die spontane Emission $A_{1\rightarrow 0}$ [Ber05][Hak06].

Die spektrale Strahlungsenergiedichte ρ_ν , die hieraus hervorgeht, lässt sich mit der vorherigen Definition (2.1) vergleichen. Für die Einsteinkoeffizienten kann folgendes abgeleitet werden [Ber05]:

$$A_{1\rightarrow 0} = \frac{8\pi h\nu_{10}^3}{c^3} B_{1\rightarrow 0}, \quad B_{1\rightarrow 0} = B_{1\leftarrow 0}. \quad (2.7)$$

Die konstanten Änderungsraten für die Absorption und die induzierte Emission sind gleich. Die induzierte Emissionsrate hingegen ist proportional zum Einsteinkoeffizienten B und zur dritten Potenz der Frequenz.

Die bisherigen Erkenntnisse lassen sich nun auf beliebige Zustandsänderungen verallgemeinern. Sei N die Gesamtzahl der Moleküle innerhalb der Gaszelle und N_i die Anzahl der Moleküle im Energiezustand E_i mit dem Entartungsgrad g_i , dann ist die Wahrscheinlichkeit p_i des Zustands i gegeben durch:

$$p_i = \frac{g_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

Die kanonische Zustandssumme Z im Nenner des ersten Terms ist definiert durch:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} g_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

Die Definition (2.2) für die Anzahl der Moleküle im angeregten Zustand im Verhältnis zur Anzahl im Grundzustand kann auch durch Multiplikation mit dem Entartungsgrad erweitert werden:

$$\frac{N_i}{N_0} = g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Die Gleichungen (2.7) für die Einstein-Koeffizienten des Zwei-Niveau-Systems müssen ebenfalls ergänzt werden. Sie enthalten zusätzlich den Entartungsgrad g_n eines oberen Zustands n und den Entartungsgrad g_m eines unteren Zustands m , d.h. [Pen59]:

$$A_{n\rightarrow m} = \frac{8\pi h\nu_{nm}^3}{c^3} B_{n\rightarrow m}, \quad g_m B_{n\leftarrow m} = g_n B_{n\rightarrow m}. \quad (2.11)$$

2.2 Lambert-Beer'sches Gesetz

Die Intensität I_0 einer schwachen monochromatischen Strahlungsquelle der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird durch ein homogenes Medium gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz abgeschwächt, sodass für die transmittierte Strahlungsintensität I nach der Durchquerung eines absorbierenden Gases der Schichtdicke d gilt [Bul11]:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) \exp(-\alpha(\tilde{\nu}) d) . \quad (2.12)$$

Bei gegebener Schichtdicke d kann der lineare Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenzahl durch Messung der Intensitäten vor und nach dem Durchgang durch das Medium experimentell bestimmt werden [Bul11]:

$$\alpha(\tilde{\nu}) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right) . \quad (2.13)$$

Die dekadische Notation des Lambert-Beer'schen Gesetzes aus Gleichung (2.12) lautet:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) 10^{(-\hat{\alpha}(\tilde{\nu}) d)} .$$

Das Produkt aus dem dekadischen Absorptionskoeffizienten $\hat{\alpha}$ und der Schichtdicke d im Exponenten dieser Gleichung wird als Absorbanz oder Extinktion E bezeichnet:

$$E(\tilde{\nu}) = \hat{\alpha}(\tilde{\nu}) \cdot d = \log \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right) .$$

Der Übergang zwischen zwei Gleichungen, die einen dekadischen bzw. einen natürlichen Logarithmus enthalten, vollzieht sich über eine Basisumrechnung. Für den linearen Absorptionskoeffizienten bedeutet dies:

$$\log \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right) = \frac{1}{\ln(10)} \ln \left(\frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})} \right) \Rightarrow \hat{\alpha}(\tilde{\nu}) = \frac{\alpha(\tilde{\nu})}{\ln(10)} .$$

Die Transmission T (bzw. die optische Durchlässigkeit) ist gegeben durch das Verhältnis der eingestrahnten und der transmittierten Intensität [Gri86]:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \exp(-\alpha(\tilde{\nu}) d) = 10^{(-\hat{\alpha}(\tilde{\nu}) d)} .$$

Handelt es sich bei der Probe nicht um ein reines Gas, sondern um eine Gasmischung, so ist die Absorbanz für jede Komponente i mit der Konzentration c_i gegeben durch:

$$E_i(\tilde{\nu}) = \log \left(\frac{1}{T(\tilde{\nu})} \right) = c_i \hat{\alpha}_i(\tilde{\nu}) d .$$

Die gesamte Absorbanz einer Gasmischung, die aus N_k Komponenten besteht, ist dann [Gri86]:

$$E(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^{N_k} E_i(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^{N_k} c_i \hat{\alpha}_i(\tilde{\nu}) d .$$

Die Extinktion einer Gaskomponente ist in dieser Notation dimensionslos, sodass auch die Konzentration c_i des Gases dimensionslos sein muss und einer Gewichtung gleichkommt. Unter Angabe einer Stoffmengenkonzentration k_i in Teilchen pro Volumeneinheit sowie eines spektralen Extinktionskoeffizienten ε , dessen Einheit in Volumen pro Teilchenanzahl und Länge angegeben wird, lässt sich diese Gleichung wie folgt umformulieren:

$$c_i \alpha_i(\tilde{\nu}) = k_i \varepsilon_i(\tilde{\nu}) , \quad \hat{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\ln(10)} \Rightarrow E(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^{N_k} E_i(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^{N_k} k_i \hat{\varepsilon}_i(\tilde{\nu}) d .$$

Der Basiswechsel vollzieht sich wie zuvor über die Konstante $\ln(10)$. Die Extinktion als Summe aller Beiträge der in der Probe enthaltenen Gaskomponenten bleibt davon unberührt.

2.3 Linienintensität

Betrachtet man nun eine Gasprobe mit einem Rotations-Vibrationsübergang, der sich bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ befindet. Aufgrund von verschiedenen Verbreiterungsmechanismen, die im nächsten Kapitel beschrieben werden, erstreckt sich der für dieses Gas spezifische frequenzabhängige Extinktionskoeffizient über einen weiten Bereich. Strahlung mit einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in der Nähe der Resonanzfrequenz wird vom Gas zum gewissen Teil absorbiert, obwohl die eingestrahlte Frequenz nicht genau der Resonanzfrequenz entspricht. Der Quantenzustand der Gasmoleküle wird durch die Absorption der Strahlung vom unteren auf das obere Energieniveau angehoben. Jede Absorptionslinie in einem Spektrum entspricht somit einem erlaubten Rotations-Vibrationsübergang. Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption als Funktion der Wellenzahl kann durch eine normierte Profildfunktion g beschrieben werden, die proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Der lineare Absorptionskoeffizient einer isolierten Spektrallinie mit der Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_0$ lautet dann [Bul11]:

$$\varepsilon(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = S g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) , \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) d\tilde{\nu} = 1 , \quad S = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} . \quad (2.14)$$

Der Normierungsfaktor S , der mit dem Integral des Absorptionskoeffizienten über den kompletten Spektralbereich gleichgesetzt wird, entspricht der Gesamtintensität der Spektrallinie. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Rotations-Vibrationszuständen eines Moleküls kann somit aus der Stärke der Absorptionslinie, d.h. aus dem Normierungsfaktor selbst abgeleitet werden. In der Spektroskopie ist die Verwendung von SI-Einheiten weitgehend unüblich. Längen werden häufig in cm, Flächen in cm^2 und Volumina in cm^3 oder Litern angegeben. Ebenso verbreitet ist der Gebrauch der Einheiten mol für die Stoffmenge und atm für den Druck. Die Einheit für den molaren Absorptionskoeffizienten lautet demnach Liter pro Mol und Zentimeter, wenn über Wellenzahlen integriert wird. Die entsprechende Einheit für den integralen Absorptionskoeffizienten ist somit Liter pro Mol und Zentimeter zum Quadrat. Die Stoffmengenkonzentration muss folglich die Einheit Mol mal Zentimeter pro Liter haben [Hak06, Ber05]. Der Normierungsfaktor wird in der Praxis mitunter auch ins Verhältnis zur Moleküldichte N (in Moleküle pro cm^3), zum Atmosphärendruck P (in atm) bzw. zur Massendichte ρ (in g/cm^3) gesetzt. Die Linienintensität S ist dann entweder proportional zur Moleküldichte, zum Atmosphärendruck oder zur Massendichte, d.h. [Rot06]:

$$S = S_N N = S_P P = S_\rho \rho .$$

Die ersten beiden Definitionen stehen über das ideale Gasgesetz wie folgt in Verbindung [Bul11]:

$$S_N = \frac{S}{N} , \quad S_P = \frac{S}{P} \quad \Rightarrow \quad S_P = \frac{P_0}{L(T_0)} \frac{T_0}{T} S_N ,$$

mit der Referenztemperatur $T_0 = 273.15\text{K}$ und dem Referenzdruck $P_0 = 1\text{atm}$ unter Normalbedingungen sowie der Loschmidt-Zahl $L(T_0) = 2.68676 \cdot 10^{19}$ Moleküle/ cm^3 . Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (2.12) ist die Intensitätsänderung δI proportional zur eingestrahlten Intensität I , zur Schichtdickenänderung δd und zum spektralen Extinktionskoeffizienten ε :

$$\delta I(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{nm}) = -\varepsilon(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{nm}) I(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{nm}) \delta d ,$$

mit der Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_{nm}$ bzw. der daraus hervorgehenden Energiedifferenz E_{nm} aus dem oberen Energieniveau E_n und dem unteren Niveau E_m :

$$E_{nm} = h\nu_{nm} = 10^2 hc \tilde{\nu}_{nm} = 10^2 hc (\tilde{\nu}_n - \tilde{\nu}_m) = h(\nu_n - \nu_m) = E_n - E_m .$$

Der spektrale Extinktionskoeffizient ε setzt sich zusammen aus der Profilkoeffizienten g der Spektrallinie und der Differenz aus Absorptions- und induzierter Emissionsrate [Pen59]:

$$\varepsilon(\nu - \nu_{nm}) = \frac{h\nu_{nm}}{c} (N_m B_{n\leftarrow m} - N_n B_{n\rightarrow m}) g(\nu - \nu_{nm}) , \quad (2.15)$$

mit den Einsteinkoeffizienten für die Absorption $B_{n\leftarrow m}$ und die induzierte Emission $B_{n\rightarrow m}$ aus Gleichung (2.3) bzw. (2.5) sowie den Moleküldichten für den oberen Zustand N_n und den unteren Energiezustand N_m . Während die induzierte Emission in Richtung der eingestrahnten Photonen erfolgt, ist die Strahlung der spontanen Emission isotrop. Bei geringen Intensitäten kann demnach der Beitrag zur Intensitätsänderung durch die spontane Emission vernachlässigt werden. Aus den Gleichungen (2.8), (2.9) und (2.10) lassen sich die Moleküldichten als Funktion des Energiezustands und der Temperatur ableiten:

$$N_n(T) = \frac{g_n N}{Z(T)} \exp\left(-\frac{h\nu_n}{k_B T}\right) , \quad N_m(T) = \frac{g_m N}{Z(T)} \exp\left(-\frac{h\nu_m}{k_B T}\right) , \quad (2.16)$$

mit der Gesamtzahl N aller Moleküle pro Einheitsvolumen, der Zustandssumme Z gemäß Gleichung (2.9), der Gastemperatur T und dem Entartungsgrad g_i eines Zustands i . Setzt man nun Gleichung (2.15) für den Extinktionskoeffizienten in Gleichung (2.14) für die Linienintensität ein und berücksichtigt die Normierung der Profilkoeffizienten, so folgt zunächst für die Linienintensität pro Teilchendichte:

$$S_N(T) = \frac{S(T)}{N} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\nu - \nu_{nm}) d\nu = \frac{1}{N} \frac{h\nu_{nm}}{c} (N_n B_{n\leftarrow m} - N_m B_{n\rightarrow m}) .$$

Die gesuchte Linienintensität pro Moleküldichte S_N , die aus dieser Gleichung nach dem Einsetzen der Besetzungszahlen (2.16) für den oberen und unteren Energiezustand unter Verwendung der Relation (2.11) zwischen den Einsteinkoeffizienten $B_{n\rightarrow m}$ und $A_{n\rightarrow m}$ nach kurzer Rechnung hervorgeht, ist schließlich gegeben durch [Rot06]:

$$S_N(T) = \frac{g_n}{Z(T)} \frac{A_{n\rightarrow m}}{8\pi c \tilde{\nu}_{nm}^2} \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_m}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{k_B T}\right)\right) . \quad (2.17)$$

Hierin enthalten ist die temperaturabhängige Zustandssumme Z , der Einstein-Koeffizient $A_{n\rightarrow m}$ für die spontane Emission, der Entartungsgrad g_n des oberen Energieniveaus, die Energie des unteren Zustands E_m und die Resonanzfrequenz für den Rotations-Vibrationsübergang $\tilde{\nu}_{nm}$ in Wellenzahlen. Da es sich hierbei um die Linienintensität pro Moleküldichte handelt, gilt diese Gleichung nur für ein reines Gas. Bei der Berechnung der Linienintensität bei einer beliebigen Temperatur T werden weder der Entartungsgrad g_n noch der Einsteinkoeffizient A benötigt, sofern die Linienintensität einer bestimmten Referenztemperatur T_{ref} bekannt ist (z.B. für $T_{\text{ref}} = 296$ K). Diese Größen können bei der Bildung des Verhältnisses der Linienintensitäten gekürzt werden [Rot98]:

$$\boxed{\frac{S_N(T)}{S_N(T_{\text{ref}})} = \frac{Z(T_{\text{ref}})}{Z(T)} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_m}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \left[\frac{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{nm}/k_B T)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{nm}/k_B T_{\text{ref}})}\right]} \quad (2.18)$$

Neben den Energieniveaus E_m und E_n des Rotations-Vibrationsübergangs, aus denen sich die Energiedifferenz E_{nm} ableiten lässt, wird die Kenntnis des Temperaturverhaltens der Zustandssumme vorausgesetzt, die im ersten Term enthalten ist. Die relative Änderung der Boltzmann-Verteilung im Vergleich zur Referenztemperatur wird im zweiten Term berücksichtigt. Der Effekt der induzierten Emission findet sich im dritten Term der Gleichung wieder.

2.4 Die HITRAN-Datenbank

Parameter	Bedeutung, Datentyp, Datenlänge			Einheit oder Kommentar
M	Molekülnummer	char	2	HITRAN spezifische Zuordnung
I	Isotopolognummer	char	1	nach terrestrischer Häufigkeit
ν	Wellenzahl	real	12	cm^{-1}
S	Intensität	real	10	$\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ bei 296 K
A	Einsteinkoeffizient A	real	10	s^{-1}
γ_{air}	luftinduzierte Halbwertsbreite	real	5	HWHM bei 296 K in $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$
γ_{self}	selbstinduzierte Halbwertsbreite	real	5	HWHM bei 296 K in $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$
E''	Energie des unteren Zustands	real	10	cm^{-1}
n	Temperaturabhängigkeitskoeffizient	real	4	Exponent der γ_{air} -T-Abhängigkeit
δ	luftdruckinduzierte Verschiebung	real	8	$\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ bei 296 K
V'	obere globale Quantenzahl	int	15	dimensionslos
V''	untere globale Quantenzahl	int	15	dimensionslos
Q'	obere lokale Quantenzahl	int	15	dimensionslos
Q''	untere lokale Quantenzahl	int	15	dimensionslos
I_{err}	Fehlercode	real	6	Genauigkeit für $\nu, S, \gamma_{\text{air}}, \gamma_{\text{self}}, n, \delta$
I_{ref}	Referenzcode	real	12	Referenz für $\nu, S, \gamma_{\text{air}}, \gamma_{\text{self}}, n, \delta$
*	Flag	int	1	Pointer für den Fall von Line Mixing
g'	oberes statistisches Gewicht	real	7	dimensionslos
g''	unteres statistisches Gewicht	real	7	dimensionslos

Tabelle 2.1: Formatierung der HITRAN-Datenbank. Aufgelistet sind die Parameter und deren Bedeutung sowie Einheiten und zusätzliche Kommentare. Neben den Linienparametern sind für jeden Übergang die Quantenzustände des oberen und unteren Energieniveaus sowie Informationen über die Genauigkeit der einzelnen Parameter enthalten [Rot13].

Die HITRAN¹-Datenbank ist eine Zusammenstellung spektroskopischer Linienparameter diverser molekularer Spezies, die von einer Vielzahl von Simulationsprogrammen für die Berechnung und die Voraussage von spektralen Transmissions- und Emissionslinien von Strahlung in der Atmosphäre verwendet werden. Bereits 1960 begann die Forschungsorganisation des AFCRL² mit der Erstellung einer Datenbank zum Zweck der Erforschung der Transmissionseigenschaften der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich [McC73]. Die Datenbank wird heute vom Harvard-Smithsonian Zentrum für Astrophysik³ gepflegt und weiterentwickelt. Die momentan neueste Version HITRAN 2012⁴ enthält bereits 47 molekulare Spezies sowie deren wichtigste Isotopologe [Rot13]. Zudem existieren Daten von etwa 50 molekularen Spezies in Form von Wirkungsquerschnitten, die sich nicht nur auf die natürlichen Spurengase beschränken, sondern auch anthropogene Spezies (wie z.B. die Fluorchlorkohlenwasserstoffe) enthalten. Ursprünglich enthielt die Datenbank für jeden Übergang lediglich vier Parameter: die Resonanzfrequenz, die Linienintensität, die luftinduzierte Halbwertsbreite und die Energie des unteren Zustands [Rot87]. Fortschritte in der Detektortechnologie sowie in der Computerleistung, die sich bei der Berechnung der Transmissionsspektren über die schnelle Fourier-Transformation bemerkbar macht, ermöglichten die Aufzeichnung von Messspektren mit immer besserer Auflösung und zunehmender Qualität. Dadurch wurden Details in den Spektren und insbesondere im Linienprofil einzelner Rotations-Vibrationsübergänge selbst sichtbar, die mit den zur Verfügung gestellten

¹HITRAN ist ein Akronym für: high resolution transmission molecular absorption database

²AFCRL ist ein Akronym für: Air Force Cambridge Research Laboratories

³Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge MA, USA

⁴Die Methan-Linienlisten der HITRAN-Version 2012 weist im betrachteten Spektralbereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} keine Unterschiede zur Version 2016 auf, sodass beide Linienlisten im Folgenden als identisch betrachtet werden können.

Parametern nicht mehr adäquat beschrieben werden konnten. Das Voigt-Linienprofil, das im nächsten Kapitel noch genauer erklärt wird, wurde weiterhin als Standard-Profilfunktion beibehalten. Die Anzahl der Parameter, die für die Berechnung des Linienprofils benötigt wurden, musste allerdings erhöht werden. Neben dem Parameter für die selbstinduzierte Halbwertsbreite wurde ein Parameter für die druckinduzierte Verschiebung neu hinzugefügt. Des Weiteren wurde die Datenbank um einen Parameter für die Temperaturabhängigkeit der luftinduzierten Verbreiterung erweitert. Die Umsetzung weiterführender Profildfunktionen, die z.B. die Abhängigkeit des Linienprofils von der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle berücksichtigt (das sog. Speed-Dependent-Voigt Modell) oder aber Line Mixing Effekte in Betracht zieht, steht allerdings noch aus. In Tabelle 2.1 ist die Formatierung einer Linienliste aus der HITRAN-Datenbank aufgeführt. Jede Zeile der Linienliste, die einem bestimmten Rotations-Vibrationsübergang entspricht und auf 160 Zeichen beschränkt ist, enthält neben den Linienparametern weitere Informationen über den Quantenzustand des oberen bzw. unteren Energieniveaus sowie Angaben zur Genauigkeit der Parameter. Unterschiede zwischen den molekularen Spezies oder aber zwischen den Isotopologen einer Spezies können z.B. in der Formatierung der lokalen bzw. globalen Quantenzahlen bestehen und müssen einer gesonderten Tabelle entnommen werden. Die Linienliste für Methan enthält z.B. zwei unterschiedliche Formatierungen für den Vibrationsübergang (die globalen Quantenzahlen) der Isotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$, $^{13}_6\text{CH}_4$ und $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$.

2.4.1 HITRAN Linienintensität und Einsteinkoeffizienten

Bei den meisten Rotations-Vibrationsübergängen, die in der HITRAN-Datenbank erfasst wurden, handelt es sich um Übergänge eines elektrischen Dipols. Die Linienintensität aus Gleichung (2.17) ist das Ergebnis einer elektrischen Dipolnäherung. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass die Einsteinkoeffizienten aus Gleichung (A.2) proportional zum Übergangsdipolmoment zum Quadrat sind. Führt man nun ein gewichtetes quadratisches Übergangsdipolmoment \mathcal{R}_{nm} ein, sodass gilt:

$$g_m \mathcal{R}_{nm} = \mu_{nm}^2 ,$$

so erhält man folgende Relationen zu den Einsteinkoeffizienten A und B in der elektrischen Dipolnäherung [Pen59][Rot06]:

$$g_n A_{n \rightarrow m} = \frac{16\pi^3}{3h\varepsilon_0} \tilde{\nu}_{nm}^3 \mu_{nm}^2 = \frac{16\pi^3}{3h\varepsilon_0} \tilde{\nu}_{nm}^3 g_m \mathcal{R}_{nm} , \quad (2.19)$$

$$g_n B_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi^2}{3h^2\varepsilon_0} \mu_{nm}^2 = \frac{2\pi^2}{3h^2\varepsilon_0} g_m \mathcal{R}_{nm} ,$$

$$g_n B_{n \leftarrow m} = \frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2}{3h\varepsilon_0} \mu_{nm}^2 = \frac{2\pi^2}{3h^2\varepsilon_0} g_n \mathcal{R}_{nm} .$$

Neben den elektrischen Dipolübergängen existieren zwei weitere Übergangsmöglichkeiten, die aus den Näherungen eines magnetischen Dipols und eines elektrischen Quadrupols hervorgehen. In den meisten Fällen ist das magnetische Dipolmoment und das elektrische Quadrupolmoment gegenüber dem elektrischen Dipolmoment vernachlässigbar klein. Spektrallinien, die aus diesen Übergängen hervorgehen, können trotzdem beobachtet werden, wenn der Übergang des elektrischen Dipolmoments durch die Auswahlregeln verboten wird. Der Einsteinkoeffizient A des magnetischen Dipols ist dann:

$$g_n A_{n \rightarrow m} = \frac{16\pi^3 \mu_0}{3h} \tilde{\nu}_{nm}^3 \mu_{nm}^2 = \frac{16\pi^3 \mu_0}{3h} \tilde{\nu}_{nm}^3 g_m \mathcal{R}_{nm} .$$

Der Zusammenhang zwischen dem Einsteinkoeffizienten A und dem gewichteten quadratischen Übergangsdipolmoment für den Fall eines elektrischen Quadrupols lautet schließlich [Rot06]:

$$g_n A_{n \rightarrow m} = \frac{8\pi^5}{5h\varepsilon_0} \tilde{\nu}_{nm}^5 \mu_{nm}^2 = \frac{8\pi^5}{5h\varepsilon_0} \tilde{\nu}_{nm}^5 g_m \mathcal{R}_{nm} .$$

Die in der HITRAN-Datenbank verwendete Linienintensität für den elektrischen Dipolübergang, die im Folgenden mit S_{HIT} bezeichnet wird und die Einheit $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ hat, geht aus den Gleichungen (2.17) und (2.19) hervor [Rot98]:

$$S_{\text{HIT}}^{\text{Dip}}(T) = \frac{I_a \tilde{\nu}_{nm}}{Q_{\text{tot}}(T_{\text{ref}})} \frac{8\pi^3}{3hc} \exp\left(-\frac{E''}{k_{\text{B}}T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\tilde{\nu}_{nm}}{k_{\text{B}}T}\right)\right) g_m \mathcal{R}_{nm} \times 10^{-36} ,$$

mit den neuen (in den HITRAN-Dokumenten üblichen) Bezeichnungen für die gesamte Zustandssumme Q_{tot} , dem unteren Energieniveau E'' , der Isotopologenhäufigkeit I_a sowie der HITRAN-Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$. Bei der Umstellung auf das cgs-Einheitensystem wurde die elektrische Feldkonstante ε_0 durch $1/(4\pi)$ ersetzt und zudem die Einheit Debye eingeführt ($1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ cgs esu}$). Die Linienintensität der HITRAN-Datenbank für die Näherung des elektrischen Quadrupols lautet [McC73]:

$$S_{\text{HIT}}^{\text{Quad}}(T) = \frac{I_a \tilde{\nu}_{nm}^3}{Q_{\text{tot}}(T_{\text{ref}})} \frac{8\pi^3}{15hc} \exp\left(-\frac{E''}{k_{\text{B}}T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\tilde{\nu}_{nm}}{k_{\text{B}}T}\right)\right) g_m \mathcal{R}_{nm} \times 10^{-36} ,$$

Die Linienintensität $S_{\text{HIT}}^{\text{Dip}}$, die den Parameter für die Isotopenhäufigkeit I_a explizit enthält, wurde bis zur HITRAN-Version 2004 verwendet und anschließend durch die zuvor eingeführte Gleichung (2.17) ersetzt [Rot98]:

$$S_{\text{HIT}}(T) = \frac{g_n}{Q(T)} \frac{A_{nm}}{8\pi c \tilde{\nu}_{nm}^2} \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_n}{k_{\text{B}}T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_{nm}}{k_{\text{B}}T}\right)\right] . \quad (2.20)$$

Die Umrechnung zwischen der alten und der neuen HITRAN-Linienintensität des elektrischen Dipols erfolgt über den Einsteinkoeffizienten A mit der Isotopenhäufigkeit des Spurengases, die dem natürlichen Vorkommen in der Atmosphäre entspricht [Rot06]:

$$A_{nm} = \frac{8\pi c \tilde{\nu}_{nm}^2}{I_a g_n} \frac{Q_{\text{tot}}(T_{\text{ref}}) \exp(h\tilde{\nu}_m/k_{\text{B}}T_{\text{ref}})}{1 - \exp(-h\tilde{\nu}_{nm}/k_{\text{B}}T_{\text{ref}})} S_{\text{HIT}}^{\text{Dip}} \Rightarrow S_{\text{HIT}} = \frac{1}{I_a} S_{\text{HIT}}^{\text{Dip}} .$$

Wie man Tabelle 2.1 entnehmen kann, ist der Einsteinkoeffizient A Bestandteil der aktuellen HITRAN-Datenbank. In den ersten beiden Abschnitten des ergänzenden Kapitels zur Methanspektroskopie werden zwei weitere Parameter behandelt, die zur Berechnung der Linienintensität benötigt werden (siehe Kapitel A): das statistische Gewicht, das ebenfalls für jeden Rotations-Vibrationsübergang in den Linienlisten aufgeführt wird, sowie die gesamte Zustandssumme als Funktion der Absoluttemperatur.

2.4.2 Fehlerklassifizierung

Jede Zeile einer Linienliste aus der HITRAN-Datenbank enthält für die wichtigsten Parameter der Profildfunktion Angaben zur Genauigkeit und zu den Quellen. Der verwendete Fehlercode besteht aus einer sechsstelligen Zahlenfolge, jeweils eine ganze einstellige Zahl für einen Parameter. Die Referenzangaben zu jedem Parameter sind jeweils zweistellig und können einer gesonderten Referenzliste⁵ entnommen werden. Tabelle 2.2 enthält die Beschreibung des Fehlercodes mit der

⁵HITRAN Homepage: www.cfa.harvard.edu/hitran/ \Rightarrow References and Sources for HITRAN

Linienposition $\tilde{\nu}_0$ und luftdruckinduzierte Verschiebung δ		Intensität S , luft- und selbst- induzierte Halbwertsbreite γ_{air} bzw. γ_{self} und Temperaturparameter n	
Code	Bereich (absoluter Fehler)	Code	Bereich (relativer Fehler)
0	≥ 1.0 oder unbekannt	0	unbekannt oder nicht verfügbar
1	≥ 0.1 und < 1.0	1	Default oder konstant
2	≥ 0.01 und < 0.1	2	Durchschnitt oder Abschätzung
3	≥ 0.001 und < 0.01	3	$\geq 20\%$
4	≥ 0.0001 und < 0.001	4	$\geq 10\%$ und $< 20\%$
5	≥ 0.00001 und < 0.0001	5	$\geq 5\%$ und $< 10\%$
6	< 0.00001	6	$\geq 2\%$ und $< 5\%$
		7	$\geq 1\%$ und $< 2\%$
		8	$< 1\%$

Tabelle 2.2: HITRAN Fehlercode mit den Genauigkeitsangaben für folgende Parameter: die Linienposition $\tilde{\nu}_0$, die luftdruckinduzierte Verschiebung δ , die Intensität S , die luftdruckinduzierte Halbwertsbreite γ_{air} , die selbstinduzierte Halbwertsbreite γ_{self} und Temperaturabhängigkeit der luftdruckinduzierten Verbreiterung n [Rot13].

absoluten Genauigkeit auf der linken Seite und der relativen Genauigkeit auf der rechten Seite. Der Fehlercode der absoluten Genauigkeit kann Werte zwischen 0 und 6 annehmen, wobei der Zahlenwert 0 einem unbekanntem Fehler oder einem Fehler größer 1.0 cm^{-1} entspricht und die Zahl 6 einem Fehler kleiner 0.00001 cm^{-1} zugeordnet wird. Die relative Genauigkeit auf der rechten Seite reicht von Abweichungen über 20% (Fehlercode 3) bis hin zu Fehlern kleiner als einem Prozent (Fehlercode 8). Unbekannte, konstante oder abgeschätzte (bzw. durchschnittliche) Angaben entsprechen dem Fehlercode 0, 1 bzw. 2. Die Fehlerangaben beziehen sich auf folgende Linienparameter: die Linienposition $\tilde{\nu}_0$ und die luftdruckinduzierte Verschiebung δ , die mit einem absoluten Fehler versehen sind, sowie die Intensität S , die luftdruckinduzierte Halbwertsbreite γ_{air} , die selbstinduzierte Halbwertsbreite γ_{self} und die Temperaturabhängigkeit der luftinduzierten Verbreiterung n mit relativen Genauigkeitsangaben. Eine weiterführende Beschreibung der Linienparameter ist in Kapitel 3 enthalten, in dem unter anderem verschiedene Linienprofilfunktionen vorgestellt werden.

2.5 Methanspektroskopie

Die Verwendung gruppentheoretischer Methoden zur Lösung von Problemstellungen in der Molekülspektroskopie hat sich in zahlreichen Anwendungsgebieten bewährt. Molekulare Energieniveaus können mithilfe der Gruppentheorie systematisch bezeichnet und geordnet werden. Zudem können qualitative Informationen über die Wahrscheinlichkeit eines Energieübergangs gewonnen werden. Die Symmetrie eines Moleküls kann z.B. für die Bezeichnung der Vibrationsenergieniveaus herangezogen werden, während elektrische Dipolübergänge zwischen den Energieniveaus in erlaubte bzw. nicht-erlaubte eingeteilt werden können. Die wichtigsten Symmetrieeigenschaften der Methanisotopologe im Grundzustand werden mitsamt den grundlegenden Definitionen und Tabellen im Anhang bereitgestellt (siehe Kapitel A). Das ergänzende Kapitel zur Methanspektroskopie enthält zudem eine Einführung zum Thema der Punktgruppen, Matrixdarstellungen, Ähnlichkeitstransformationen, reduziblen und irreduziblen Darstellungen und Charaktere. Ebenfalls enthalten sind Abschnitte, die das Gebiet der Potentialfelder und -konstanten sowie die Koordinatensysteme und Transformationsmatrizen abdecken. Folgende Abschnitte dieses Kapitels

sollen hingegen lediglich die zum Verständnis der Transmissionsspektren wesentlichen Bausteine zur Verfügung stellen. Es werden zunächst die Normalschwingungen und Vibrationsniveaus des Methanmoleküls vorgestellt, die unter anderem für die Berechnung der Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungen benötigt werden. Weiterhin werden die sog. Polyaden eingeführt, die eine Einteilung der Oberton- und Kombinationsschwingungen in Gruppen erlauben. Anschließend werden die Rotationsniveaus des Methanmoleküls vorgestellt, mit denen sich die in den Transmissionsspektren beobachteten Rotations-Vibrationsbanden erklären lassen.

2.5.1 Normalschwingungen

Ein Molekül, das nicht linear aufgebaut ist und sich aus N Atomen zusammensetzt, hat insgesamt $3N$ Freiheitsgrade, von denen drei der Translation und drei der Rotation zugeordnet werden. Die Anzahl der Vibrationsfreiheitsgrade des Methanmoleküls mit $N = 5$ Atomen beträgt demzufolge $3N - 6 = 9$. Linear unabhängige Schwingungszustände, die aus den Vibrationsfreiheitsgraden hervorgehen, werden als Normalschwingungen bezeichnet. Sie stellen eine Basis für irreduzible Darstellungen von Punktgruppen dar. Jeder Schwingungszustand des Moleküls kann als Linearkombination seiner Normalschwingungen beschrieben werden. Projektionsoperatoren, die sich aus den Charaktertafeln der jeweiligen Symmetriegruppe aufbauen lassen, können für die Konstruktion eines vollständigen Satzes orthonormierter Basisfunktionen verwendet werden. Die Projektionsoperatoren der Punktgruppe T_d mit den Werten aus der Charaktertafel A.8 lauten [Ber05]:

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{A_1} &= 1 \cdot \hat{O}_E + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(4)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(4)} \\
&\quad + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(3)} \\
&\quad + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(4)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(5)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(6)} \\
\hat{P}^{A_2} &= 1 \cdot \hat{O}_E + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(4)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(4)} \\
&\quad + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(3)} \\
&\quad - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(4)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(5)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(6)} \\
\hat{P}^E &= 2 \cdot \hat{O}_E - 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3}^{(4)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}^{(4)} \\
&\quad + 2 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(1)} + 2 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(2)} + 2 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(3)} \\
\hat{P}^{F_1} &= 3 \cdot \hat{O}_E - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(2)} \\
&\quad + 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(4)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(5)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(6)} \\
\hat{P}^{F_2} &= 3 \cdot \hat{O}_E - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{C_2}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(2)} \\
&\quad - 1 \cdot \hat{O}_{S_4}^{(3)} - 1 \cdot \hat{O}_{S_4^{-1}}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(3)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(4)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(5)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_d}^{(6)}
\end{aligned}$$

Durch Anwendung der Projektionsoperatoren auf die Abweichungen der generalisierten Koordinaten vom Ruhezustand der Molekül-atome kann ein vollständiger Satz symmetrieangepasster Linearkombinationen von Basisfunktionen gewonnen werden. Seien r_1, r_2, r_3 und r_4 die Abstände zwischen den außen angeordneten Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom im Zentrum des Methanmoleküls und $\theta_{12}, \theta_{13}, \theta_{14}, \theta_{23}, \theta_{24}$ und θ_{34} die Winkel zwischen jeweils zwei Wasserstoff-atomen und dem Kohlenstoffatom (d.h. $\angle H_i C H_j = \theta_{ij}$), mit denen die Positionen der Molekül-atome eindeutig festgelegt sind. Betrachtet man nun die relative Abweichung der

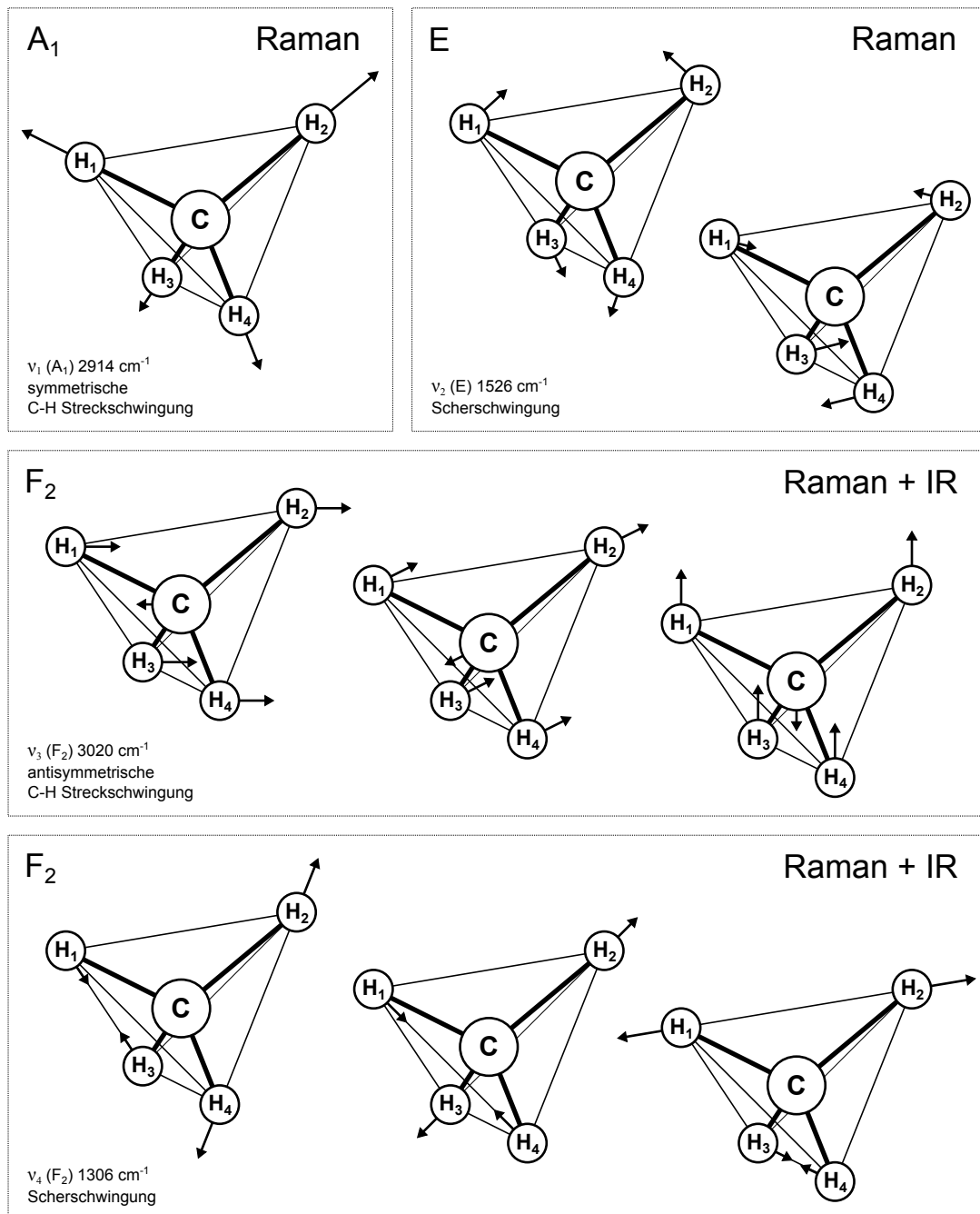


Abbildung 2.2: Normalschwingungen des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ (und $^{13}\text{CH}_4$) mit der nicht entarteten symmetrischen C-H-Streckschwingung $\nu_1(A_1) = 2914 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1(A_1) = 2915 \text{ cm}^{-1}$), der zweifach entarteten Scherschwingung $\nu_2(E) = 1526 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2(E) = 1533 \text{ cm}^{-1}$), der dreifach entarteten antisymmetrischen C-H-Streckschwingung $\nu_3(F_2) = 3020 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3(F_2) = 3009 \text{ cm}^{-1}$) sowie der dreifach entarteten Scherschwingung $\nu_4(F_2) = 1306 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_4(F_2) = 1303 \text{ cm}^{-1}$) [Her45][Jah35].

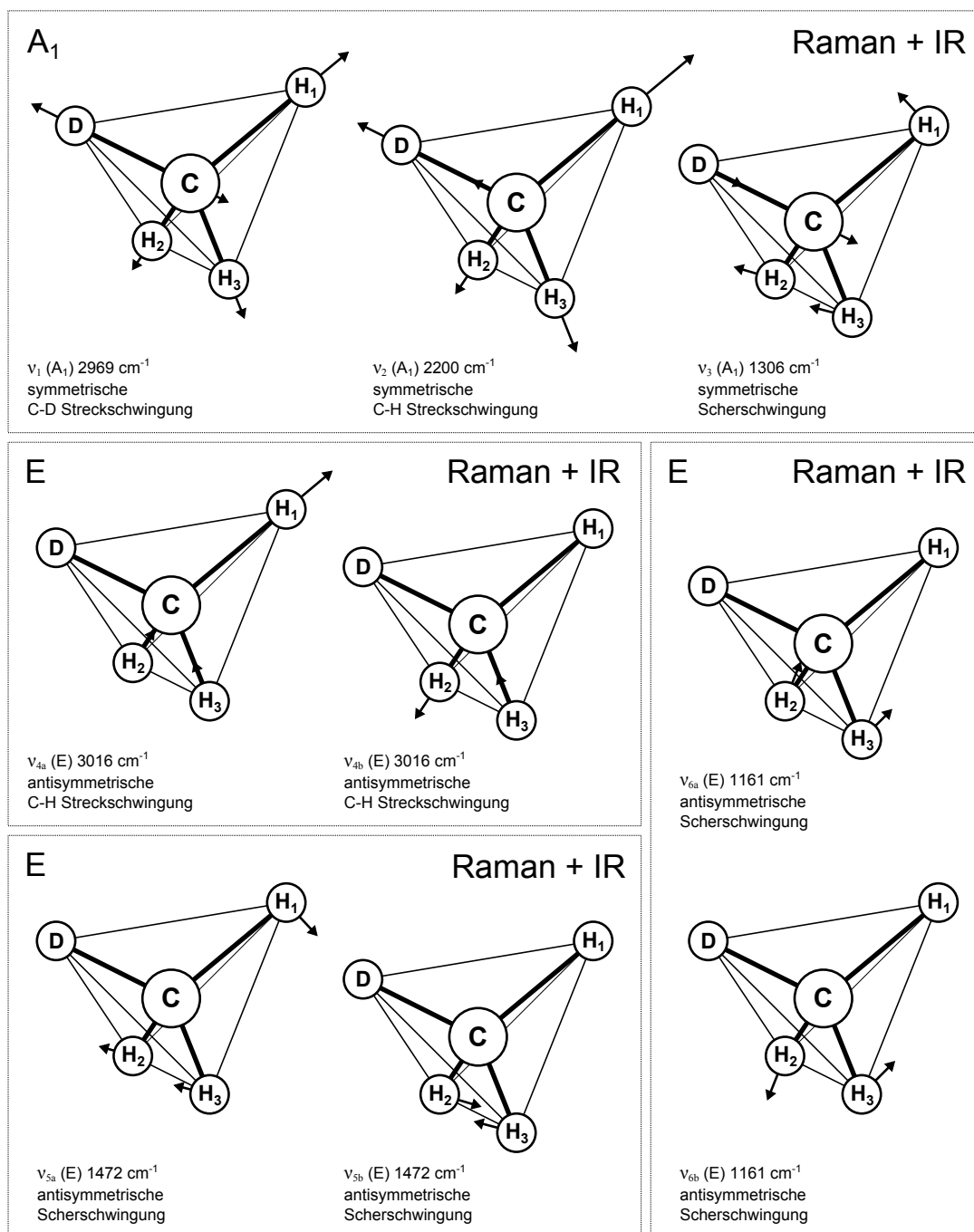


Abbildung 2.3: Normalschwingungen des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ mit den nicht entarteten symmetrischen C-H-Streckschwingung $\nu_1(A_1) = 2969 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_1(A_1) = 2200 \text{ cm}^{-1}$, der nicht entarteten symmetrischen Scherschwungung $\nu_3(A_1) = 1306 \text{ cm}^{-1}$, der zweifach entarteten antisymmetrischen Streckschwingung $\nu_4(E) = 3016 \text{ cm}^{-1}$ und den zweifach entarteten Scherschwingungen $\nu_5(E) = 1472 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_6(E) = 1161 \text{ cm}^{-1}$ [Her45].

Abstände und Winkel zum Gleichgewichtszustand, so erhält man folgende Vibrationskoordinaten des Methanmoleküls:

$$\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, r_{12}\Delta\theta_{12}, r_{13}\Delta\theta_{13}, r_{14}\Delta\theta_{14}, r_{23}\Delta\theta_{23} \quad \text{und} \quad r_{24}\Delta\theta_{24} ,$$

mit dem Wurzelterm zweier Abstände $r_{ij} = (r_i r_j)^{1/2}$, der aus einer Näherung für kleine Winkeländerungen hervorgeht ($\Delta\theta \ll \pi$). Anhand einer kurzen Rechnung soll die Wirkung des Projektionsoperators auf eine Koordinatenänderung verdeutlicht und im Allgemeinen die prinzipielle Vorgehensweise aufgezeigt werden. Die Multiplikation des Projektionsoperators \hat{P}^{A_1} der Symmetriegruppe T_d mit der ersten Koordinatenänderung Δr_1 bezüglich des Abstands des Wasserstoffatoms H_1 zum Kohlenstoffatom C liefert:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1} \Delta r_1 &= \Delta r_1 + \Delta r_1 + \Delta r_1 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_4 + \Delta r_2 + \Delta r_2 + \Delta r_3 \\ &\quad + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_4 + \Delta r_2 \\ &\quad + \Delta r_1 + \Delta r_1 + \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 \\ &= 6(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4) \end{aligned}$$

Dem Ergebnis kann sofort entnommen werden, dass die Wirkung dieses Projektionsoperators auf die restlichen Abstandskoordinaten identisch ist, d.h.:

$$\hat{P}^{A_1} \Delta r_1 = \hat{P}^{A_1} \Delta r_2 = \hat{P}^{A_1} \Delta r_3 = \hat{P}^{A_1} \Delta r_4 .$$

Das negative Vorzeichen der Spiegeldrehungen und Drehungen des Projektionsoperators \hat{P}^{A_2} führt zu:

$$\hat{P}^{A_2} \Delta r_1 = \hat{P}^{A_2} \Delta r_2 = \hat{P}^{A_2} \Delta r_3 = \hat{P}^{A_2} \Delta r_4 = 0 .$$

Der nächste Projektionsoperator \hat{P}^E liefert ebenfalls keine weitere Basisfunktion:

$$\hat{P}^E \Delta r_1 = \hat{P}^E \Delta r_2 = \hat{P}^E \Delta r_3 = \hat{P}^E \Delta r_4 = 0 .$$

Dies gilt auch für den Projektionsoperator \hat{P}^{F_1} :

$$\hat{P}^{F_1} \Delta r_1 = \hat{P}^{F_1} \Delta r_2 = \hat{P}^{F_1} \Delta r_3 = \hat{P}^{F_1} \Delta r_4 = 0 .$$

Mit dem letzten Projektionsoperator \hat{P}^{F_2} erhält man:

$$\hat{P}^{F_2} \Delta r_1 = 2(3\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) , \quad \hat{P}^{F_2} \Delta r_2 = 2(3\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_1) ,$$

$$\hat{P}^{F_2} \Delta r_3 = 2(3\Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_1 - \Delta r_2) , \quad \hat{P}^{F_2} \Delta r_4 = 2(3\Delta r_4 - \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) .$$

Aus diesen Ergebnissen lassen sich normierte Linearkombinationen von Basisfunktionen ableiten, die allerdings noch nicht orthogonal zueinander sind. Für die Abstandsänderungen können mithilfe der Projektionsoperatoren lediglich orthonormierte Linearkombinationen erstellt werden, deren Symmetrien sich mit den irreduziblen Darstellungen A_1 und F_2 kennzeichnen lassen. Eine Linearkombination mit der Symmetriezuordnung E ist hingegen nicht möglich. Als Zwischenergebnis erhält man folgende normierten (noch nicht orthogonalisierten) Basisfunktionen

für die Abstandsänderung der Wasserstoffatome:

$$\begin{aligned}\phi_{1a}(A_1) &= \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4) \\ \phi_{3a}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (3\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) \\ \phi_{3b}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (-\Delta r_1 + 3\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) \\ \phi_{3c}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (-\Delta r_1 - \Delta r_2 + 3\Delta r_3 - \Delta r_4) \\ \phi_{3d}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (-\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + 3\Delta r_4)\end{aligned}$$

Zur Erzeugung einer orthonormierten Basis werden allerdings nicht alle Funktionen benötigt, da diese nicht linear unabhängig sind. Die Projektionsoperatoren können nun im nächsten Schritt auf die restlichen noch verbleibenden Winkeländerungen angewendet werden. Die normierten Linearkombinationen für Winkelabweichungen aus der Gleichgewichtslage führen zu Symmetrien, die den irreduziblen Darstellungen A_1 , E und F_2 zugeordnet werden können. Die normierten Basisfunktionen, die ebenfalls noch orthogonalisiert werden müssen, lauten:

$$\begin{aligned}\phi_{1b}(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (r_{12}\Delta\theta_{12} + r_{13}\Delta\theta_{13} + r_{14}\Delta\theta_{14} + r_{23}\Delta\theta_{23} + r_{24}\Delta\theta_{24} + r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{2a}(E) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23} - r_{24}\Delta\theta_{24} + 2r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{2b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (-r_{12}\Delta\theta_{12} + 2r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23} + 2r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{2c}(E) &= \frac{1}{\sqrt{12}} (-r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13} + 2r_{14}\Delta\theta_{14} + 2r_{23}\Delta\theta_{23} - r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{4a}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{4b}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{24}\Delta\theta_{24}) \\ \phi_{4c}(F_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23})\end{aligned}$$

Mithilfe des Gram-Schmidt-Verfahrens, das zur Orthogonalisierung und Normierung von Basisfunktionen herangezogen wird, können schließlich die gesuchten orthonormierten Basisfunktionen berechnet werden. Alternativ hierzu lassen sich symmetrieangepasste Basisfunktionen aus weiteren Linearkombinationen dieser Lösungen erstellen, die die Orthogonalitätsbedingung erfüllen. Diese können aber nicht aus beliebig miteinander kombinierten Lösungen zusammengesetzt werden, da die einzelnen Terme zumindest die gleiche Symmetrie aufweisen müssen. Da die Anzahl der Vibrationsfreiheitsgrade gleich der Anzahl der Basisfunktionen ist, erhält man insgesamt neun symmetrieangepasste Linearkombinationen für den Schwingungszustand des Methanmoleküls als sphärischer Kreisel [Wan99][Her45][Pul72].⁶

⁶NIST Homepage: <http://www.nist.gov/pml/pubs/methane/index.cfm>

$$\begin{aligned}
S_1(A_1) &= \phi_{1a}(A_1) = \frac{1}{2} (+\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4) & (2.21) \\
S_{2a}(E) &= \phi_{2a}(E) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23} - r_{24}\Delta\theta_{24} + 2r_{34}\Delta\theta_{34}) \\
S_{2b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{2b}(E) - \phi_{2c}(E)) = \frac{1}{2} (r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23} + r_{24}\Delta\theta_{24}) \\
S_{3x}(F_2) &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\phi_{3a}(F_2) + \phi_{3c}(F_2)) = \frac{1}{2} (+\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4) \\
S_{3y}(F_2) &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\phi_{3b}(F_2) + \phi_{3c}(F_2)) = \frac{1}{2} (-\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4) \\
S_{3z}(F_2) &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\phi_{3a}(F_2) + \phi_{3b}(F_2)) = \frac{1}{2} (+\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) \\
S_{4x}(F_2) &= \phi_{4a}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\
S_{4y}(F_2) &= \phi_{4b}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{24}\Delta\theta_{24}) \\
S_{4z}(F_2) &= \phi_{4c}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{23}\Delta\theta_{23})
\end{aligned}$$

CH₄-Normalschwingungen: Die erste Basisfunktion S_1 entspricht einer symmetrischen $C-H$ -Streckschwingung des Moleküls und weist keine Entartung auf (A_1 -Symmetrie). Bei dieser Normalschwingung bleibt die Position des Kohlenstoffatoms relativ zum Massenschwerpunkt des Moleküls unverändert. Der Ladungsschwerpunkt des Kohlenstoffatoms und derjenige der Wasserstoffatome sind identisch, sodass weder ein permanentes noch ein zeitlich variables Dipolmoment entsteht. Die symmetrische $C-H$ -Streckschwingung kann somit nicht infrarotaktiv sein und wird deshalb als Raman-aktiv eingestuft. Die antisymmetrische $C-H$ -Streckschwingung mit den Basisfunktionen S_{3x} , S_{3y} und S_{3z} ist hingegen dreifach entartet und hat die Symmetriezuordnung F_2 . Diese Normalschwingung besitzt durch die Gegenbewegung des Kohlenstoffatoms (Erhaltung des Massenschwerpunktes) ein zeitlich variables Dipolmoment und ist somit Raman- und IR-aktiv [Wil57]. Der zweifach entartete Vibrationszustand (E -Symmetrie) mit den Basisfunktionen S_{2a} und S_{2b} kann mit einer Scherschwingung beschrieben werden, die kein Dipolmoment erzeugt, sodass diese Normalschwingung lediglich mit den Methoden der Raman-Spektroskopie beobachtet werden kann. Die dreifach entarteten Scherschwingungen S_{4x} , S_{4y} und S_{4z} , die der irreduziblen Darstellung F_2 zugeordnet werden, bewirken ebenfalls eine kleine Gegenbewegung des Kohlenstoffkerns, die den Vibrationszustand Raman- und IR-aktiv machen [Wil57]. Sämtliche Normalschwingungen der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ wurden noch einmal in Abbildung 2.2 zusammengefasst. Neben den Koordinatenänderungen, deren Richtung mit Pfeilen angedeutet werden, dem Entartungsgrad und der Symmetriezuordnung sind die Energiewerte der Normalschwingungen in Wellenzahlen in den Abbildungen enthalten. Wie sich im weiteren Verlauf des Abschnitts noch zeigen wird, sind Streckschwingungen im Allgemeinen energiereicher als Scherschwingungen.

Für das Methanisotopolog CH_3D lassen sich wie zuvor Projektionsoperatoren konstruieren, die anschließend auf Abstands- bzw. Winkeländerungen bezüglich der Gleichgewichtslage des Moleküls angewendet werden. Das Methanisotopolog, das der Punktgruppe C_{3v} mit der zugehörigen Charaktertafel A.10 zugewiesen wird, besitzt als symmetrischer Kreisel lediglich drei Projekti-

onsoperatoren mit den irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 und E :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_1} &= 1 \cdot \hat{O}_E + 1 \cdot \hat{O}_{C_3} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(1)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(2)} + 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(3)} \\ \hat{P}^{A_2} &= 1 \cdot \hat{O}_E + 1 \cdot \hat{O}_{C_3} + 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(1)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(2)} - 1 \cdot \hat{O}_{\sigma_v}^{(3)} \\ \hat{P}^E &= 2 \cdot \hat{O}_E - 1 \cdot \hat{O}_{C_3} - 1 \cdot \hat{O}_{C_3^{-1}}\end{aligned}$$

Wie zuvor werden die Projektionsoperatoren \hat{P}^{A_1} , \hat{P}^{A_2} und \hat{P}^E zunächst auf die Abstandsänderungen Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 und Δr_4 zwischen den Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom angewendet. Die Koordinaten des Deuteriumatoms werden hierbei mit dem Index 4 versehen:

$$\begin{aligned}\phi_1(A_1) &= \Delta r_4 \\ \phi_2(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ \phi_{3a}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ \phi_{3b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-\Delta r_1 + 2\Delta r_2 - \Delta r_3) \\ \phi_{3c}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-\Delta r_1 - \Delta r_2 + 2\Delta r_3)\end{aligned}$$

Danach können die Auswirkungen der Projektionsoperatoren auf die Winkeländerungen $r_{12}\Delta\theta_{12}$, $r_{13}\Delta\theta_{13}$ und $r_{23}\Delta\theta_{23}$ zwischen zwei Wasserstoffatomen ($\angle H_iCH_j$) sowie auf die verbleibenden Winkeländerungen zwischen einem Wasserstoff- und dem Deuteriumatom $r_{14}\Delta\theta_{14}$, $r_{24}\Delta\theta_{24}$, $r_{12}\Delta\theta_{34}$, $r_{12}\Delta\theta_{34}$ ($\angle H_iCD$) betrachtet werden:

$$\begin{aligned}\phi_4(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (r_{14}\Delta\theta_{14} + r_{24}\Delta\theta_{24} + r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{5a}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (+2r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{5b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-r_{14}\Delta\theta_{14} + 2r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_{5c}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{24}\Delta\theta_{24} + 2r_{34}\Delta\theta_{34}) \\ \phi_6(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (r_{12}\Delta\theta_{12} + r_{13}\Delta\theta_{13} + r_{23}\Delta\theta_{23}) \\ \phi_{7a}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (+2r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{23}\Delta\theta_{23}) \\ \phi_{7b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-r_{12}\Delta\theta_{12} + 2r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{23}\Delta\theta_{23}) \\ \phi_{7c}(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (-r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13} + 2r_{23}\Delta\theta_{23})\end{aligned}$$

Die Auslenkung der Wasserstoffatome bzw. des Deuteriumatoms kann den irreduziblen Darstellungen A_2 und E nicht zugeordnet werden, da die entsprechenden Projektionen gleich Null sind. Die Symmetriezuordnung A_2 sämtlicher Winkeländerungen ist ebenfalls nicht möglich. Die symmetrieangepassten orthonormierten Basisfunktionen für die Normalschwingungen des

Methanisotopologs CH_3D sind [Wan99][Her45]:

$$\begin{aligned}
S_1(A_1) &= \phi_1(A_1) = \Delta r_4 & (2.22) \\
S_2(A_1) &= \phi_2(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\
S_3(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_6(A_1) - \phi_4(A_1)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} (r_{12}\Delta\theta_{12} + r_{13}\Delta\theta_{13} + r_{23}\Delta\theta_{23} - r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\
S_{4a}(E) &= \phi_{3a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\
S_{4b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{3b}(E) - \phi_{3c}(E)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3) \\
S_{5a}(E) &= \phi_{5a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_{14}\Delta\theta_{14} - r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\
S_{5b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{5b}(E) - \phi_{5c}(E)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{24}\Delta\theta_{24} - r_{34}\Delta\theta_{34}) \\
S_{6a}(E) &= \phi_{6a}(E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_{23}\Delta\theta_{23} - r_{12}\Delta\theta_{12} - r_{13}\Delta\theta_{13}) \\
S_{6b}(E) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{6b}(E) - \phi_{6c}(E)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_{13}\Delta\theta_{13} - r_{12}\Delta\theta_{12})
\end{aligned}$$

CH_3D -Normalschwingungen: Die erste Normalschwingung S_1 , die nicht entartet ist und der irreduziblen Darstellung A_1 entspricht, entsteht durch eine Schwingung des Deuteriumatoms entlang der Symmetrieachse, während sich die restlichen Molekülatome zur Erhaltung des Massenschwerpunktes in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Bei der zweiten nicht entarteten Normalschwingung S_2 der Symmetrie A_1 bewegt sich hingegen das Deuteriumatom gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom entlang der Symmetrieachse. Die Wasserstoffatome gleichen diese Bewegung in entgegengesetzter Richtung aus. Die Normalschwingung S_3 , die ebenfalls nicht entartet ist und der irreduziblen Darstellung A_1 zugeordnet wird, kann als Regenschirmschwingung bezeichnet werden, bei der die Wasserstoffatome symmetrisch um die Symmetrieachse schwingen, ohne die Abstände zum Kohlenstoffatom zu ändern. Die verbliebenen Normalschwingungen sind allesamt zweifach entartet und werden mit der irreduziblen Darstellung E verknüpft. Die Normalschwingungen S_{4a} und S_{4b} beschreiben eine antisymmetrische $C-H$ -Streckschwingung, bei der der Abstand zwischen Deuteriumatom und Kohlenstoffatom erhalten bleibt. Bei den Normalschwingungen S_{5a} und S_{5b} handelt es sich um eine Schaukelschwingung, bei der der Winkel zwischen den Wasserstoffatomen und dem Deuteriumatom verändert wird. Die letzten beiden Normalschwingungen S_{6a} und S_{6b} kann als Dreh- oder Deformationsschwingung aufgefasst werden, bei der die Winkel zwischen den Wasserstoffatomen betroffen sind. Allen Normalschwingungen ist gemein, dass sie ein zeitlich variables elektrisches Dipolmoment besitzen und daher sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind [Wil57]. Eine Darstellung sämtliche Normalschwingungen des Methanisotopologs CH_3D als symmetrischer Kreisel kann Abbildung 2.3 entnommen werden. Die Bewegungsrichtungen der Molekülatome werden mit Pfeilen angedeutet. Neben dem Entartungsgrad und der Symmetriezuordnung werden auch die Energiewerte der Normalschwingungen aufgeführt.

2.5.2 Vibrationsniveaus

Grund-, Oberton- und Kombinationsschwingungen des Methanmoleküls lassen sich im einfachsten Fall aus einer Linearkombination der Normalschwingungen gewinnen, d.h. [Her45]:

$$\Delta E = E'(v'_1, v'_2, v'_3, v'_4) - E''(v''_1, v''_2, v''_3, v''_4) = \sum_{i=1}^4 (v'_i - v''_i) \cdot \tilde{\nu}_i ,$$

mit den Vibrationsquantenzahlen v'_i des oberen und v''_i des unteren Energiezustands sowie den Normalschwingungen $\tilde{\nu}_i$. Die Übergangsenergie ΔE als Differenz eines oberen angeregten Zustands E' und eines unteren Vibrationszustands E'' kann mit experimentell beobachteten Bandenpositionen verglichen werden. Diese semiklassische Betrachtung führt bereits bei kleinen Vibrationsquantenzahlen zu deutlichen Abweichungen gegenüber den gemessenen Vibrationsniveaus. Die Ursachen hierfür sind vielschichtig. Offensichtlich reicht die Annahme einer harmonischen Näherung der potentiellen Energie in den theoretischen Modellen eines vibrierenden Moleküls nicht aus. Wechselwirkungen zwischen den Vibrationsniveaus erfordern zusätzliche anharmonische Potentialterme. Zufällige Entartungen von Vibrationsniveaus können darüber hinaus Schwingungskopplungen hervorrufen, die mit einer Energieübertragung zwischen den Niveaus sowie einer Verschiebung der Bandenpositionen einhergehen (Fermi-Resonanz) [Sha44]. Durch Vibrationen und Rotationen hervorgerufene Coriolis-Kräfte wirken zudem auf die Molekülátome ein, sodass es zu einer Verformung des Molekülgeometrie und somit auch zu einer Veränderung der Molekülsymmetrie kommt. Hieraus resultiert ein vergleichsweise kompliziertes Termschema des Methanmoleküls, das nur mit weiterführenden Modellansätzen beschrieben werden kann.

Vibrationskonstanten: Eine mathematische Berücksichtigung der geschilderten Kopplung einzelner Vibrationsmoden des Methanmoleküls kann zunächst über anharmonische Korrekturterme erfolgen, die weitere noch zu ermittelnde Vibrationskonstanten beinhalten. Jones und McDowell setzten hierfür eine Näherung für die Vibrationsniveaus an, die lediglich einen weiteren quadratischen Korrekturterm beinhaltet [Jon59]:

$$G(v_1, v_2, v_3, v_4) = \sum_{i=1}^4 \tilde{\omega}_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i}^4 X_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) .$$

Der Entartungsgrad des Vibrationszustands wird berücksichtigt durch:

$$d_1(A_1) = 1 , \quad d_2(E) = 2 , \quad d_3(F_2) = 3 , \quad d_4(F_2) = 3 .$$

Terme höherer Ordnung werden in dieser Gleichung als so klein angenommen, dass die dadurch verursachten Fehler zum Teil durch die Vibrationskonstanten selbst aufgefangen werden können. Aus den experimentell ermittelten Vibrationsübergängen $\tilde{\nu}_i$ und deren Intensitäten können zahlreiche Größen gewonnen werden. Zu diesen zählen unter anderem die Grundschiebungen $\tilde{\omega}_i$, die Vibrationskonstanten X_{ij} sowie die Kraftkonstanten F_{ij} des Potentials. Mit diesen Parametern lassen sich anharmonische Ober- und Kombinationsschwingungen berechnen, die für nicht allzu große Vibrationsquantenzahlen v_i gut mit den beobachteten Vibrationsniveaus übereinstimmen.

In Tabelle 2.3 sind neben den Grund- und Normalschwingungen der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ sämtliche Vibrationskonstanten aufgeführt, die in dieser Näherung vorausgesetzt werden. Berechnete Bandenpositionen, die mit den experimentellen Werten verglichen werden können, erhält man aus der Differenz zweier unterschiedlicher Vibrationsniveaus (dies entspricht

$^{12}\text{CH}_4$	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	$^{13}\text{CH}_4$	cm^{-1}	cm^{-1}
$\tilde{\nu}_1$	2916.3	2920.9	2911.1	$\tilde{\nu}_1$	2918.9	2910.0
$\tilde{\nu}_2$	1533.7	1532.4	1570.8	$\tilde{\nu}_2$	1532.5	1533.3
$\tilde{\nu}_3$	3018.5	3022.5	3153.9	$\tilde{\nu}_3$	3012.6	3001.7
$\tilde{\nu}_4$	1303.8	1308.4	1344.0	$\tilde{\nu}_4$	1300.5	1304.7
$\tilde{\omega}_1$	3143.0	3025.5	3034.7	$\tilde{\omega}_1$	3025.5	3034.7
$\tilde{\omega}_2$	1573.0	1582.7	1570.8	$\tilde{\omega}_2$	1582.7	1570.8
$\tilde{\omega}_3$	3154.0	3156.8	3153.9	$\tilde{\omega}_3$	3145.6	3142.7
$\tilde{\omega}_4$	1357.0	1367.4	1344.0	$\tilde{\omega}_4$	1358.9	1335.6
X_{11}	-64.6	-11.00	-12.513	X_{11}	-11.00	-12.513
X_{12}	0.0	-16.33	-18.349	X_{12}	-16.33	-18.349
X_{13}	-65.0	-50.32	-52.746	X_{13}	-50.25	-52.672
X_{14}	0.0	6.12	-0.764	X_{14}	4.69	-1.576
X_{22}	0.0	-2.98	-0.332	X_{22}	-2.98	-0.332
X_{23}	-15.0	-10.69	-12.843	X_{23}	-10.54	-12.699
X_{24}	-11.2	-12.09	-5.231	X_{24}	-12.11	-5.273
X_{33}	-17.5	-29.18	-28.469	X_{33}	-28.77	-28.084
X_{34}	-12.0	-3.98	-8.246	X_{34}	-3.98	-8.155
X_{44}	-6.0	-15.63	-5.831	X_{44}	-15.12	-5.595
G_{22}		0.92	-0.390	G_{22}	0.92	-0.390
G_{33}		12.13	11.606	G_{33}	11.85	11.342
G_{34}		-1.25	-0.747	G_{34}	-1.24	-0.735
G_{44}		9.27	4.999	G_{44}	8.95	4.859
T_{23}		0.41	0.408	T_{23}	0.41	0.407
T_{24}		-0.18	-0.906	T_{24}	-0.18	-0.905
T_{33}		3.40	3.266	T_{33}	3.36	3.232
T_{34}		0.20	0.189	T_{34}	0.26	0.236
T_{44}		2.00	0.535	T_{44}	1.97	0.524
S_{34}		-0.11	0.019	S_{34}	-0.12	0.022
Quelle	[Jon59]	[Gra79]	[Lee95]		[Gra79]	[Lee95]

Tabelle 2.3: Zusammenstellung von Vibrationskonstanten für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$. Die aus Messungen gewonnenen Bandenpositionen für $^{12}\text{CH}_4$ befinden sich bei $\tilde{\nu}_1 = 2916.5 \text{ cm}^{-1}$ [Owy78], $\tilde{\nu}_2 = 1533.3 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 3019.2 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_4 = 1310.8 \text{ cm}^{-1}$ [Gra79]. Für $^{13}\text{CH}_4$ konnten Vibrationsübergänge bei $\tilde{\nu}_1 = 2915.4 \text{ cm}^{-1}$ [McD80], $\tilde{\nu}_3 = 3009.5 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_4 = 1302.8 \text{ cm}^{-1}$ [Gra79] beobachtet werden.

einem Vibrationsübergang). Ausgehend vom Grundzustand sind für den hier betrachteten Spektralbereich neben den Normalschwingungen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_3$ drei weitere Übergänge von Interesse:

$$\begin{aligned}
G(0, 2, 0, 0) - G(0, 0, 0, 0) &= 2\nu_2 = 3067.4 \text{ cm}^{-1} , \\
G(0, 0, 0, 2) - G(0, 0, 0, 0) &= 2\nu_4 = 2595.6 \text{ cm}^{-1} \text{ (} 2600.0 \text{ cm}^{-1} \text{)} , \\
G(0, 1, 0, 1) - G(0, 0, 0, 0) &= \nu_2 + \nu_4 = 2826.3 \text{ cm}^{-1} \text{ (} 2826.0 \text{ cm}^{-1} \text{)} .
\end{aligned}$$

Die zugehörigen experimentell beobachteten Bandenpositionen, die in dieser Publikation zur Verfügung standen, sind in Klammern aufgeführt. Robiette und Gray erweiterten diese Näherung um einen zusätzlichen Korrekturterm, der eine Funktion der Drehimpulsquantenzahlen l_i der

cm ⁻¹	¹² CH ₃ D		cm ⁻¹	¹² CH ₃ D		cm ⁻¹	¹² CH ₃ D	
$\tilde{\nu}_1$	3001.3	2992.6	X_{11}	-15.90	-17.197	X_{35}	-7.50	-2.033
$\tilde{\nu}_2$	2197.0	2194.6	X_{12}	-2.45	-1.878	X_{36}	-4.52	-1.091
$\tilde{\nu}_3$	1304.8	1309.8	X_{13}	6.80	-0.981	X_{44}	-32.63	-31.611
$\tilde{\nu}_4$	3018.2	3012.0	X_{14}	-71.24	-72.771	X_{45}	-11.33	-14.611
$\tilde{\nu}_5$	1471.8	1472.0	X_{15}	41.42	-19.016	X_{46}	-5.11	-7.686
$\tilde{\nu}_6$	1160.7	1163.3	X_{16}	-2.94	-5.612	X_{55}	-19.25	-1.874
ω_1	3064.1	3071.4	X_{22}	-31.03	-31.167	X_{56}	-12.12	-4.068
ω_2	2282.1	2285.2	X_{23}	-4.11	-6.739	X_{66}	-6.10	0.261
ω_3	1362.0	1339.8	X_{24}	2.33	1.639	G_{44}	13.29	12.636
ω_4	3156.5	3156.8	X_{25}	-3.16	-3.331	G_{45}	-2.52	-1.721
ω_5	1521.7	1508.1	X_{26}	-18.89	-22.266	G_{46}	-0.33	-0.230
ω_6	1206.2	1188.1	X_{33}	-20.29	-6.802	G_{55}	15.89	0.384
G_{66}	3.27	0.645	X_{34}	-5.58	-9.440	G_{56}	-5.40	-5.056
Quelle	[Gra79]	[Lee95]		[Gra79]	[Lee95]		[Gra79]	[Lee95]

Tabelle 2.4: Vibrationskonstanten des Methanisotopologs ¹²CH₃D. Experimentell ermittelte Bandenposition befinden sich bei $\tilde{\nu}_1 = 2970.0 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 2200.0 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 1306.8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 3016.8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_5 = 1471.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_6 = 1161.1 \text{ cm}^{-1}$ [Gra79][Lee95].

Vibration darstellt und die Symmetrie der Vibrationszustände mit einschließt [Gra79]:

$$G(v_1, v_2, v_3, v_4) = \sum_{i=1}^4 \tilde{\omega}_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i}^4 X_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + W(l_2, l_3, l_4) .$$

Der Korrekturbeitrag W zur Gesamtenergie G besteht aus einer Summe über alle möglichen Drehimpulskombinationen der beteiligten Vibrationsmoden. Hierin enthalten sind die neuen Vibrationskonstanten G_{ij} , T_{ij} und S_{ij} , die ebenfalls in Tabelle 2.3 mitsamt den Grund- und Normalschwingungen aufgeführt sind. Eine detaillierte Beschreibung der Vibrationskonstanten (und Kraftkonstanten), die aus dem Hamilton-Operator eines störungstheoretischen Ansatzes hervorgehen, sind in den Veröffentlichungen von Aliev und Watson [Ali76], Hecht [Hec60a] und Herranz [Her61] enthalten.

Vergleichbare Arbeiten wurden auch für das dritte Methanisotopolog ¹²CH₃D durchgeführt. Die entsprechende Gleichung für die Vibrationsenergie des Isotopologs lautet [Wil95]:

$$G(v_1, \dots, v_6) = \sum_s \tilde{\omega}_s (n_s + 1/2) + \sum_t \tilde{\omega}_t (n_t + 1) + \sum_{s \geq s'} X_{ss'} (n_s + 1/2)(n_{s'} + 1/2) + \sum_{s,t} X_{st} (n_s + 1/2)(n_t + 1) + \sum_{t \geq t'} X_{tt'} (n_t + 1)(n_{t'} + 1) + \sum_{t \geq t'} G_{tt'} l_t l_{t'} .$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die reinen Obertonschwingungen der Symmetrie A_1 mit dem Entartungsgrad $d(A_1) = 1$ bzw. E mit $d(E) = 2$. Die nächstfolgenden drei Terme berücksichtigen quadratische Korrekturen der Kombinationsschwingungen zweier Vibrationen, die sich nicht unbedingt in der Symmetrie unterscheiden müssen. Der letzte Term enthält schließlich die anharmonischen Korrekturen höherer Ordnung, die sich hier auf die Vibrationskonstanten G_{ij} beschränken. Tabelle 2.4 enthält alle Grund- und Normalschwingungen des Methanisotopologs ¹²CH₃D, das insgesamt sechs unterschiedliche Vibrationsmoden besitzt (eine dreifach entartete und drei zweifach entartete Normalschwingungen), sowie die zugehörigen Vibrationskonstanten X_{ij} und G_{ij} , die den Publikationen [Gra79] und [Lee95] entnommen wurden. Wie zuvor

sind die Vibrationskonstanten G_{ij} für alle Vibrationen mit der Symmetrie A_1 gleich Null, da bei diesen Symmetrien kein Vibrationsdrehimpuls vorhanden ist.

Polyaden: Aus den bisherigen Betrachtungen geht hervor, dass die Energieniveaus der Normalschwingungen ν_1 und ν_3 des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ in erster Näherung doppelt so groß sind wie diejenigen der Normalschwingungen ν_2 und ν_4 , d.h.:

$$\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(F_2) \simeq 2\nu_2(E) \simeq 2\nu_4(F_2) .$$

Diese Näherung offenbart eine wohldefinierte Struktur der Oberton- und Kombinationsschwingungen. Die Vibrationsniveaus lassen sich demzufolge nach ihrer beobachteten Frequenz in Gruppen einordnen, die als Polyaden bezeichnet werden. Die Polyaden P_n werden durch einen ganzzahligen Wert n definiert, der aus unterschiedlichen Kombinationen der Vibrationsquantenzahlen v_i hervorgeht [Bou09]:

$$n = 2(v_1 + v_3) + v_2 + v_4 .$$

Sind alle Vibrationsquantenzahlen gleich Null, so spricht man vom Grundzustand bzw. Monad P_0 . Für $n = 1$ sind lediglich zwei Kombinationen von Vibrationsquantenzahlen möglich ($v_2 = 1$ oder $v_4 = 1$, sonst $v_i = 0$). Die Vibrationsniveaus ν_2 und ν_4 werden somit den sog. Dyad-Übergängen P_1 zugeordnet. Die nächsthöhere Polyade, die bereits 5 Vibrationsniveaus enthält, wird als Pentad P_2 bezeichnet. Deren Energieniveaus befinden sich bei ungefähr ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $2\nu_4$ und $\nu_2 + \nu_4$. Die Vibrationsmoden des Oktads P_3 mit $n = 3$ sind schließlich $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_3 + \nu_4$, $3\nu_2$, $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$, $2\nu_2 + \nu_4$. Die Bezeichnung weiterer Polyaden lauten Tetradekat P_4 mit 14 Energieniveaus, Ikosad P_5 mit 20 Energieniveaus, Triakonsad mit 30 Energieniveaus, usw. Die Anzahl N der Vibrationsniveaus eines gegebenen Polyads P_n ist hierbei gegeben durch

$$N(n) = \frac{1}{24}(n + 4 + (n \bmod 2))(n + 3)(n + 2 - (n \bmod 2)) .$$

Dieser Ausdruck ist für große n proportional zu n^3 . Der Entartungsgrad d eines v -fach angeregten Vibrationszustands des Entartungsgrads n berechnet sich hingegen gemäß [Nie11]:

$$d(v) = \binom{n + v - 1}{n - 1} = \frac{(n + v - 1)!}{(v)!(n - 1)!} , \quad n \in \{1, 2, 3\} .$$

Es wurde bereits gezeigt, dass die hier vorgestellten Normalschwingungen mit irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d gekennzeichnet werden können, d.h. $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ als Streck-schwingungen sowie $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$ als Deformationsschwingungen. Diese Symmetriezuordnung lässt sich über die Normalschwingungen hinaus mithilfe gruppentheoretischer Methoden auf sämtliche Oberton- und Kombinationsschwingungen erweitern.

Da die Anzahl der Vibrationsniveaus einer Polyade mit zunehmender Energie sehr schnell ansteigt und die theoretische Berechnung mit den bisher vorgestellten Methoden immer ungenauer oder sogar unmöglich wird, haben sich in der letzten Jahren zwei Ansätze etabliert, mit denen sich auch die komplizierten Polyaden höherer Ordnung voraussagen und an Messungen anpassen lassen. Zu diesen zählen zum einen der Einsatz einer Potentialhyperfläche und zum anderen die Einführung eines effektiven Hamiltonians, wie es im Folgenden näher erläutert wird.

Potentialhyperflächen: Die potentielle Energie eines quantenmechanischen Systems von Atomen (oder Molekülen) in Abhängigkeit von dessen Geometrie wird als Potentialhyperfläche bezeichnet [Sut06][Lew11]. Unter der Geometrie eines Moleküls versteht man die relative Lage

der Atome zueinander (bzw. die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtsposition), die meist durch Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel ausgedrückt wird. In analoger Weise lassen sich Dipolmomenthyperflächen des quantenmechanischen Systems bestimmen. Globale Variationsmethoden setzen solche Potentialhyperflächen (PES⁷) [Tyu13] und Dipolmomenthyperflächen (DMS⁸) [Nik13] ein und erlauben prinzipiell eine Berechnung aller Rotations-Vibrationszustände und -übergänge bis hin zur Dissoziationsenergie. Die Potentialhyperflächen werden hierbei für die Berechnung von Vibrationsenergien und Linienpositionen benötigt. Aus den Dipolmomenthyperflächen ergeben sich hingegen die Bandenintensitäten und Linienstärken.

Ermöglicht wird dieses Konzept durch die Born-Oppenheimer-Näherung, die eine Entkopplung der Elektronenbewegung vorsieht und zudem äußere Felder, relativistische Effekte sowie eine Zeitabhängigkeit des Hamilton-Operators ausschließt. Angenommen wird, dass die Elektronen unmittelbar der Bewegung der Atomkerne folgen. Die Atomkerne hingegen befinden sich in einem elektrostatischen Feld aller Elektronen sowie der übrigen Atomkerne. Mit diesem Ansatz erhält man eine elektronische Schrödinger-Gleichung, in der die Elektronenpositionen als Variablen und die Kernpositionen als Parameter aufgefasst werden, sowie eine Kern-Schrödinger-Gleichung, die lediglich von den Kernpositionen abhängt. Zur näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung im Grundzustand, in der die Kernpositionen festgehalten werden (clamped nuclei approximation), kann z.B. das Hartree-Fock-Verfahren eingesetzt werden [Lew11] (Konzept der selbstkonsistenten Felder). In einen nachfolgenden Schritt wird schließlich die Kern-Schrödinger-Gleichung gelöst, aus der die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der Rotations-Vibrationsniveaus hervorgehen.

Aus Potentialhyperflächen lassen sich zudem Kraftkonstanten ableiten, die eine Verbesserung von theoretischen Modellen bezüglich des Molekülaufbaus und Vibrationsverhaltens ermöglichen. Unter Verwendung eines internen krummlinigen Koordinatensystems vierter Ordnung konnten so Kraftkonstanten des Methanmoleküls gewonnen werden, die auf einer anharmonischen Potentialhyperfläche aus Ab-initio Berechnungen beruhen [Ven99]. Die Abweichungen zwischen den theoretisch vorausgesagten Vibrationsenergien dieser Potentialhyperfläche und den beobachteten Obertonschwingungen betragen für die Polyaden Dyad, Pentad und Oktad in den meisten Fällen weniger als eine Wellenzahl.

Effektive Hamiltonians: Der Einsatz von effektiven Hamiltonians erlaubt eine theoretische Bestimmung von Wellenfunktionen und Energieeigenwerten, die mittels einer Parametrisierung an experimentelle Daten angepasst werden können. Solche empirischen, auf effektiven Hamiltonians aufbauenden Spektroskopiemodelle sind für eine Gruppe von dicht beieinander liegenden Vibrationsniveaus (den Polyaden) konzipiert, die eine starke Kopplung der Vibrationsbanden innerhalb der Polyaden bzw. deren Rotations-Vibrationsniveaus aufweisen. Die Wirkung des effektiven Hamilton-Operators ist somit auf Unterräume des allgemeinen (oder exakten) Hamilton-Operators begrenzt. Die hieraus hervorgehenden Energieeigenwerte und Übergangselemente entsprechen den Vibrationsenergien und Bandenintensitäten bzw. den Linienpositionen und Linienintensitäten.

Erweiterte empirische Modelle des effektiven Hamiltonians, die ein Extrapolationsschema für die Vibrationsniveaus der nachfolgenden Polyaden verwenden, ermöglichen eine Anpassung der Modellparameter an Messungen verschiedener Spektralbereiche. Solche Modelle, die sich zwi-

⁷PES: Potential Energy Surface

⁸DMS: Dipole Moment Surface

schen den zuvor gezeigten Ansätzen befinden, können als übergeordnet oder sich ergänzend angesehen werden. Dies wird durch die Methode der Kontakt-Transformation ermöglicht, die eine Verknüpfung beider Ansätze herstellt und die Vorteile des effektiven Hamiltonians sowie der Potetial- und Dipolmomenthyperflächen vereint [Tyu13].

Kontakt-Transformation: Im Allgemeinen werden Wechselwirkungen innerhalb einer Polyade als stark angenommen, während die Wechselwirkungen unterschiedlicher Polyaden als kleine Störungen aufgefasst werden. Im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes (Van Vleck Kontakt-Transformation) lässt sich der ursprüngliche Hamilton-Operator durch Anwendung einer unitären Transformation in eine Blockdiagonalform bringen, sodass die Wechselwirkungen zwischen den Polyaden möglichst gering ausfallen oder bestenfalls eliminiert werden [Nie11]:

$$\tilde{H} = \exp(iS) H \exp(-iS) .$$

Hierin enthalten ist ein hermitescher Operator S , mit dem sich die gegenseitigen Kopplungen der Polyaden einstellen lassen. Der transformierte Hamilton-Operator ist dann gegeben durch:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\{P_0\}} + \tilde{H}_{\{P_1\}} + \tilde{H}_{\{P_2\}} + \tilde{H}_{\{P_3\}} + \dots$$

Die Matrixelemente unterschiedlicher Polyaden werden gleich Null gesetzt. Für einen beliebigen Operatorterm $\tilde{H}_{\{P_n\}}$ einer Polyade P_n gilt [Rao92]:

$$\tilde{H}_{\{P_n\}} = \sum_{\{s\}\{s'\}} \tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} T_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} , \quad T_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} = \beta \left[\varepsilon V_{\{s\}\{s'\}}^{\Gamma_v\Gamma_{v'}(\Gamma)} \otimes R^{\Omega(K,n\Gamma)} \right]^{(A_1)} . \quad (2.23)$$

Dieser besteht aus einer Linearkombination symmetrisierter Tensoroperatoren, den Rotations-Vibrationsoperatoren T bzw. den Rotationsoperatoren R und den Vibrationsoperatoren V . Die Parameter des effektiven Hamiltonians \tilde{t} lassen sich prinzipiell theoretisch berechnen oder aber direkt an Messdaten anpassen. Der numerische Faktor β dient lediglich einer Angleichung an die übliche Notation. Die Indizes stehen für den Grad Ω und Rang K des Rotationsoperators (mit $K = \Omega, \Omega - 2, \Omega - 4, \dots, 1$ oder 0), die Symmetrie $\Gamma \in \{A_1, A_2, E, F_1, F_2\}$, den Kopplungsvektor $\{s\}$ der Vibration (Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren) und der Parität $\varepsilon \in \{\pm 1\}$ [Bou09][Qua13a]. Durch Anwendung des Projektionsoperators $\hat{P}^{\langle P_n \rangle}$ der Polyade P_n erhält man schließlich den effektiven Hamiltonian:

$$\tilde{H}^{\langle P_n \rangle} = \hat{P}^{\langle P_n \rangle} \tilde{H}^{\langle P_n \rangle} \hat{P}^{\langle P_n \rangle} = \tilde{H}_{\{P_0\}}^{\langle P_n \rangle} + \tilde{H}_{\{P_1\}}^{\langle P_n \rangle} + \dots + \tilde{H}_{\{P_n\}}^{\langle P_n \rangle} .$$

Der erste Term berücksichtigt ausgehend vom Grundzustand die Rotations-Vibrationsniveaus der kalten Banden, während die nachfolgenden Terme die heißen Banden umfassen.

Termschema: Eine Zusammenfassung aller Vibrationsniveaus des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ in Form eines Termschemas ist in Abbildung 2.4 enthalten. Da sich die Energieniveaus der Isotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ aufgrund der Ähnlichkeit im Vibrationsverhalten sowie in der Symmetrie nur geringfügig unterscheiden, kann das dargestellte Termschema für beide Isotopologe gleichermaßen verwendet werden. Das Termschema selbst wurde auf Energien kleiner als 5000 cm^{-1} beschränkt, sodass alle Vibrationsniveaus des untersuchten Spektralabschnitts abgedeckt werden. Die erste Spalte auf der linken Seite enthält zunächst alle Energieniveaus unabhängig von deren Symmetrie. In den nächstfolgenden Spalten werden diese Vibrationsniveaus nach ihrer Symmetrie geordnet aufgespalten. Die letzte Spalte auf der rechten Seite ordnet schließlich die Energieniveaus nach den zuvor beschriebenen Polyaden: Monad, Dyad, Pentad und Oktad. Zu jeder Polyade ist zudem die Anzahl der Energie- (Level) und Unterenergieniveaus

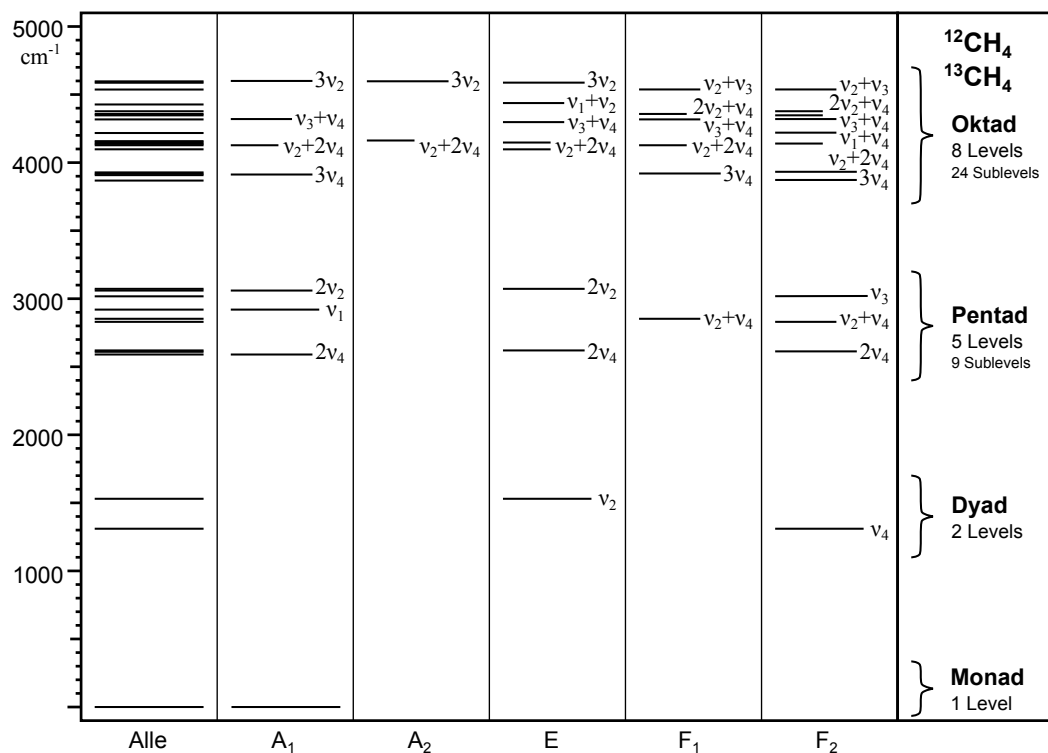


Abbildung 2.4: Termschema des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ mit den Normalschwingungen $\tilde{\nu}_1(A_1) = 2916.4 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2(E) = 1533.3 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3(F_2) = 3019.5 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_4(F_2) = 1310.7 \text{ cm}^{-1}$ bzw. des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ mit den Normalschwingungen $\tilde{\nu}_1(A_1) = 2915.4 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2(E) = 1533.5 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3(F_2) = 3009.5 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_4(F_2) = 1302.8 \text{ cm}^{-1}$.

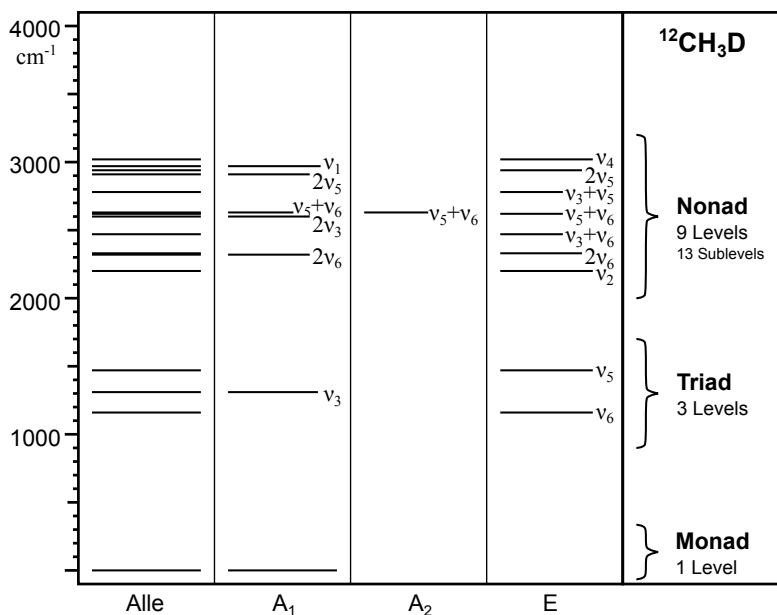


Abbildung 2.5: Termschema des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ mit den Normalschwingungen $\tilde{\nu}_1(A_1) = 2969.6 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2(A_1) = 2200.0 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3(A_1) = 1306.8 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_4(E) = 3016.7 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_5(E) = 1472.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_6(E) = 1161.1 \text{ cm}^{-1}$.

P_n	vib	Γ	$^{12}\text{CH}_4$				$^{13}\text{CH}_4$			
			Exp. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Exp. $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
P_0	0000	A_1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P_1	0001	F_2	1310.76	1310.74	1310.81	1310.76	1302.78	1302.78	1302.77	1302.78
	0100	E	1533.33	1533.29	1533.41	1533.33	–	1533.49	1533.45	1533.49
P_2	0002	A_1	2587.04	2587.27	2587.28	2587.04	–	2572.10	2572.35	2572.11
	0002	F_2	2614.26	2614.24	2614.31	2614.26	2598.64	2598.64	2598.63	2598.64
	0002	E	2624.62	2624.73	2624.81	2624.69	–	2608.74	2608.87	2608.74
	0101	F_2	2830.32	2830.59	2830.64	2830.32	2822.45	2822.45	2822.73	2822.45
	0101	F_1	2846.07	2846.05	2846.20	2846.07	–	2838.20	2838.18	2838.20
	1000	A_1	2916.48	2916.47	2916.37	2916.48	2915.44	2915.44	2915.43	2915.44
	0010	F_2	3019.49	3019.47	3019.47	3019.49	3009.54	3009.54	3009.52	3009.55
P_3	0200	A_1	3063.64	3063.81	3064.00	3063.65	3063.96	3063.96	3064.13	3063.96
	0200	E	3065.14	3065.17	3065.35	3065.14	–	3065.46	3065.49	3065.46
P_3	0003	F_2	3870.49	3870.93	3870.84	3870.49	3848.39	3848.38	3848.85	3848.39
	0003	A_1	3909.20	3909.21	3909.17	3909.20	–	3886.34	3886.37	3886.35
	0003	F_1	3920.50	3920.65	3920.66	3920.51	–	3897.36	3897.51	3897.37
	0003	F_2	3930.92	3931.22	3931.23	3930.92	3907.49	3907.50	3907.82	3907.50
	0102	E	4101.39	4101.95	4102.03	4101.39	–	4086.54	4087.10	4086.20
	0102	F_1	4128.77	4129.15	4129.23	4128.76	–	4113.17	4113.55	4113.19
	0102	A_1	4132.88	4133.62	4133.55	4132.86	–	4116.96	4117.74	4117.04
	0102	F_2	4142.86	4143.07	4143.12	4142.86	4127.37	4127.36	4127.58	4127.36
	0102	E	4151.20	4151.50	4151.56	4151.20	–	4135.54	4135.85	4135.53
	0102	A_2	4161.84	4162.04	4162.14	4161.85	–	4146.02	4146.24	4146.04
	1001	F_2	4223.46	4223.21	4223.57	4223.46	4213.82	4213.83	4213.58	4213.82
	0011	F_2	4319.21	4319.06	4319.41	4319.21	4301.30	4301.29	4301.16	4301.30
	0011	E	4322.18	4321.79	4322.49	4322.18	–	4304.62	4304.19	4304.61
	0011	F_1	4322.58	4322.03	4322.74	4322.59	–	4304.72	4304.24	4304.73
	0011	A_1	4322.72	4322.92	4323.02	4322.70	–	4304.85	4305.07	4304.89
	0201	F_2	4348.72	4349.41	4349.46	4348.72	4340.91	4340.91	4341.59	4340.91
	0201	F_1	4363.62	4363.99	4364.11	4363.61	–	4355.85	4356.24	4355.88
0201	F_2	4378.94	4379.15	4379.35	4378.95	–	4371.18	4371.39	4371.20	
1100	E	4435.13	4434.96	4435.23	4435.12	–	4434.16	4434.00	4434.23	
0110	F_1	4537.55	4537.30	4537.75	4537.55	–	4527.89	4527.64	4527.88	
0110	F_2	4543.76	4543.61	4544.08	4543.76	4534.05	4534.06	4533.90	4534.05	
0300	E	4592.04	4592.51	4592.83	4592.03	–	4592.51	4592.98	4592.87	
0300	A_2	4595.28	4595.41	4595.67	4595.27	–	4595.75	4595.89	4595.91	
0300	A_1	4595.52	4595.70	4595.98	4595.50	–	4595.99	4596.18	4596.15	
	Quelle		[Qua13b] [Dau13]	[Rey13]	[Tyu13]	[Qua13a] [Bou09]	[Nie11]	[Bou06] [Sun16]	[Rey13]	[Qua13a]

Tabelle 2.5: Vibrationsmoden der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ für die Polyaden P_0 (Monad), P_1 (Dyad), P_3 (Pentad) und P_4 (Oktad) mit experimentellen Werten (empirisch an Messdaten angepasst) und theoretischen Voraussagen auf Basis einer Potentialhyperfläche bzw. mit dem Ansatz eines effektiven Hamiltonians.

(Sublevel) aufgeführt. Dem Termschema kann auf diese Weise sofort entnommen werden, dass drei vom Grundzustand ausgehende Übergänge der Symmetrie A_1 , zwei Übergänge der Symmetrie E , ein Übergang der Symmetrie F_1 und drei Übergänge der Symmetrie F_2 für das hier betrachtete spektrale Fenster zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} von Bedeutung sind. Die Intensität dieser kalten Banden hängt vorwiegend von der Symmetrie der Vibrationsniveaus und somit auch vom Dipolmoment der Schwingung ab. Hinzu kommen zahlreiche heiße Banden, die aus einem Übergang zwischen einem Dyad- und einem Oktad-Zustand hervorgehen.

Das entsprechende Termschema des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, das in analoger Weise aufgebaut wurde, ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Es unterscheidet sich grundlegend zum Termschema der ersten beiden Isotopologe und besteht neben dem Grundzustand aus drei Triad- und neun Nonad-Zuständen, die sich aus 13 Unterenergieniveaus zusammensetzen. Nur wenige kalte Banden des Isotopologs sind allerdings bei der hier durchgeführten Auswertung von Labor- und Atmosphärenmessungen von Relevanz. Dies liegt hauptsächlich an der geringen relativen Häufigkeit des Isotopologs in der Erdatmosphäre und der daraus folgenden geringen Intensität der Absorptionsbanden. Die wichtigsten Übergänge verlaufen vom Grundzustand zu einem der oberen Energieniveaus $2\tilde{\nu}_6$ zu Beginn sowie $\tilde{\nu}_4$, $\tilde{\nu}_1$ und $2\tilde{\nu}_5$ am oberen Ende des zu untersuchenden spektralen Abschnitts. Die Symmetriezugehörigkeit der Oberton- und Kombinationsschwingungen ist im Gegensatz zu den ersten beiden Isotopologen nicht Bestandteil der HITRAN-Linienliste. Rückschlüsse auf das Dipolmoment und die Intensitätsverhältnisse der Banden, die zwar in den Vibrationsquantenzahlen übereinstimmen, sich aber in der Symmetrie unterscheiden, sind somit nicht möglich.

Empirisch bestimmte Vibrationsenergien, die aus erlaubten Rotations-Vibrationsübergängen des P-Zweiges mit den Rotationsquantenzahl $J'' = 1$ im Grundzustand sowie der Quantenzahl $J' = 0$ im angeregten Zustand gewonnen werden [Qua13b], können der Tabelle 2.5 für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ [Dau13] und $^{13}\text{CH}_4$ [Bou09] entnommen werden. Ebenso enthalten sind die neuesten theoretischen Berechnungen, die auf Basis des effektiven Hamiltonians bzw. der Potentialhyperflächen durchgeführt wurden [Rey13][Tyu13][Qua13a]. Die vorausgesagten Energieniveaus der theoretischen Modelle wurden zudem an die empirischen Werte der Tabelle angepasst. Die Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten fallen daher nicht größer als eine Wellenzahl aus. Tabelle 2.6 enthält die noch ausstehenden Vibrationsenergien des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse stimmen auch hier gut überein. Die Rotations- und Vibrationszustände der Moleküle können allerdings nicht voneinander entkoppelt betrachtet werden, wie nachfolgender Abschnitt zeigt.

2.5.3 Rotationsniveaus

Die beobachteten Absorptionsbanden eines Transmissionsspektrums im Infrarotbereich können erst durch die simultane Rotations- und Vibrationsbewegung eines Moleküls verstanden werden. Die Atomkerne des Moleküls führen hierbei neben der zuvor beschriebenen Oszillation um den Gleichgewichtspunkt eines lokalen Minimums in der Potentialhyperfläche auch eine Rotation um den Massenschwerpunkt des Gesamtsystems durch [Sha39a][Sha39b]. Anhand des einfachen Modells eines starren Rotators lassen sich bereits die wesentlichen Rotationsenergien in ihrer grundlegenden Struktur nachvollziehen. Der Hamilton-Operator nullter Ordnung eines derartigen Modells besteht aus den Termen eines harmonischen Oszillators sowie eines starren Rotators [Sha44][Hak06]:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \left[hc \sum_k \omega_k \left(\frac{\hat{p}_k^2}{\hbar^2} + \hat{q}_k^2 \right) + \frac{\hat{P}_x^2}{I_{ex}} + \frac{\hat{P}_y^2}{I_{ey}} + \frac{\hat{P}_z^2}{I_{ez}} \right],$$

P_n	vib	Γ	Exp.	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$		
			$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
P_0	000000	A_1	0.00	0.00	0.00	0.00
P_1	000001	E	1161.10	1161.01	1161.103	1160.89
	001000	A_1	1306.85	1306.77	1306.848	1307.34
	000010	E	1472.02	1472.02	1472.023	1472.14
P_2	010000	A_1	2200.04	2200.01	2200.041	2199.34
	000002	A_1	2316.27	2316.22	2316.273	2316.62
	000002	E	2323.29	2323.16	2323.289	2322.61
	001001	E	2465.46	2465.49	2465.458	2465.14
	002000	A_1	2597.69	2597.62	2597.681	2598.43
	000011	E	2623.44	2623.44	2623.433	2623.17
	000011	A_1	2633.16	2633.28	2633.155	2633.43
	000011	A_2	2634.84	2634.87	2634.838	–
	001010	E	2776.29	2776.40	2776.287	2776.61
	000020	A_1	2910.12	2910.24	2910.120	2910.14
	000020	E	2940.10	2940.20	2940.098	2940.22
	100000	A_1	2969.51	2969.65	2969.512	2969.61
000100	E	3016.71	3016.69	3016.713	3015.80	
Quelle			[Rey14]	[Rey14]	[Nik02] [Cha00]	[Qua10]

Tabelle 2.6: Vibrationsmoden des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ für die Polyaden P_0 (Monad), P_1 (Triad) und P_3 (Nonad) mit empirisch an Messungen angepassten Vibrationsniveaus sowie theoretischen Berechnungen, die auf Potentialhyperflächen und effektiven Hamiltonians aufbauen.

mit den dimensionslosen Normalkoordinaten \hat{q}_i , den konjugierten Impulsen \hat{p}_k , den Komponenten des Gesamtdrehimpulses \hat{P}_x , \hat{P}_y und \hat{P}_z entlang der Hauptträgheitsachse des Moleküls sowie den Gleichgewichtswerten der Trägheitsmomente I_{ex} , I_{ey} und I_{ez} . Die Lösung des Oszillationsanteils ist bekanntermaßen:

$$E_{\text{vib}} = hc \sum_k \omega_k (v_k + g_k/2) ,$$

mit der Vibrationsquantenzahl v_k und dem Entartungsgrad g_k der Vibration ω_k . Der Rotationsanteil des Hamilton-Operators kann hingegen wie folgt umformuliert werden:

$$\hat{H}_0(\text{rot}) = \frac{hc}{\hbar^2} [A_e P_x^2 + B_e P_y^2 + C_e P_z^2] .$$

Die Rotationskonstanten im Gleichgewichtszustand sind dann definiert durch:

$$A_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{ex}} , \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{ey}} , \quad C_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{ez}} ,$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Planck-Konstanten $\hbar = h/2\pi$. Für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ als sphärische Kreisel gilt $A_e = B_e = C_e$ (spherical tops). Die erlaubten Rotationsenergien des sphärischen Kreisels sind:

$$E_{\text{rot}}(J) = hcB_e J(J+1) ,$$

mit der Rotationsquantenzahl $J \in \mathbb{N}_0$. Die Differenz zweier Rotationszustände, die einem quantenmechanischen Übergang durch Emission oder Absorption von Licht entspricht, führt in dieser

Näherung zu:

$$\Delta E_{\text{rot}}(J) = \begin{cases} +2hcB_e(J+1) & , \quad J+1 \leftarrow J \quad (\text{P-Zweig}) \\ 0 & , \quad J \leftarrow J \quad (\text{Q-Zweig}) \\ -2hcB_e(J) & , \quad J-1 \leftarrow J \quad (\text{R-Zweig}) \end{cases} .$$

Aus den Auswahlregeln solcher Übergänge gehen drei Varianten⁹ von Zustandsänderungen hervor, die eine Einteilung der Absorptionsbanden in verschiedene Zweige ermöglichen. Diese werden als *P*-, *Q*- oder *R*-Zweig bezeichnet, falls die Differenz der Rotationsquantenzahlen ΔJ einen Wert von $+1$, 0 oder -1 annimmt. Die Linienintensitäten einer Absorptionsbande können hingegen qualitativ aus dem Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Energieniveaus abgeschätzt werden. Sei N_0 die Besetzungszahl und g_0 der Entartungsgrad des Grundzustands. Seien zudem N_J und g_J die entsprechenden Größen eines angeregten Zustands mit der Quantenzahl J . Dann ist das Besetzungszahlverhältnis gegeben durch [Hak06]:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp\left(-\frac{E_J - E_0}{k_B T}\right) = (2J+1) \exp\left(-\frac{BhcJ(J+1)}{k_B T}\right) .$$

Der erste Term, der den Entartungsgrad enthält, steigt linear mit der Rotationsquantenzahl an, während der zweite Term, der die thermische Besetzung der Zustände berücksichtigt, exponentiell abfällt. Ausgehend vom Zentrum einer Rotations-Vibrationsbande nehmen somit die Intensitäten der Absorptionslinien zunächst zu, da bei kleinen Rotationsquantenzahlen (bzw. geringen Abständen zum Zentrum) der erste Term dominiert. Die Intensitäten erreichen dann ein Maximum und fallen für große Rotationsquantenzahlen in den Flügeln der Absorptionsbanden wieder ab. Dies entspricht genau dem Verlauf der beobachteten Absorptionsbanden der Labor- und Atmosphärenmessungen. Die Rotationskonstanten des verbleibenden Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ als symmetrischer Kreisel werden eingeschränkt durch die Bedingung $A_e = B_e \neq C_e$ (prolate symmetric tops), sodass folgende Rotationsenergien zustande kommen [Sha42]:

$$E_{\text{rot}}(J) = hc [B_e J(J+1) + (C_e - B_e) K^2] .$$

Diese Gleichung enthält eine neue Rotationsquantenzahl $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, die eine Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse darstellt. Die Übergangsenergien des dritten Isotopologs sind somit:

$$\Delta E_{\text{rot}}(J) = hc \begin{cases} +2B_e(J+1) + (C_e - B_e)(K'^2 - K''^2) & , \quad J+1, K' \leftarrow J, K'' \quad (\text{P-Zweig}) \\ (C_e - B_e)(K''^2 - K'^2) & , \quad J, K' \leftarrow J, K'' \quad (\text{Q-Zweig}) \\ -2B_e(J) + (C_e - B_e)(K'^2 - K''^2) & , \quad J-1, K' \leftarrow J, K'' \quad (\text{R-Zweig}) \end{cases} .$$

Abweichungen vom bisher vorgestellten Hantelmodell eines starren Rotators werden durch zusätzliche Hamilton-Operatortermine höherer Ordnung berücksichtigt. Derartige Erweiterungen wurden bereits bei der Diskussion der Vibrationsenergien vorgestellt, die durch anharmonische kubische und biquadratische Potentialterme beschrieben werden und bei zufälliger Entartung Korrekturen der Vibrationsenergie erfordern (Fermi-Resonanz). Störungen der Rotationsenergie können hingegen durch Zentrifugalkräfte verursacht werden, die eine Verformung des Moleküls zur Folge haben. Weitere Störungen des Systems werden durch Coriolis-Wechselwirkungen des Rotations- und Vibrationsdrehimpulses hervorgerufen. Da die mittlere Position der Atome eines angeregten Vibrationszustands von der Gleichgewichtsposition des Grundzustands abweicht, hängt auch die

⁹Näherungen höherer Ordnung erlauben auch $\Delta J = \pm 2$. Diese *O*- bzw. *S*-Zweige haben allerdings eine deutlich geringere Intensität und können daher vernachlässigt werden [Hak06][Ber05].

Rotationskonstante¹⁰ vom Vibrationszustand des Moleküls ab [Sha44]. Die Energie eines angeregten Rotationszustands, die diese Effekte für einen sphärischen Kreisel mit einbezieht (d.h. für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$), lautet schließlich [MB65a][Ber05][Kay55]:

$$E_{\text{rot}}(J) = hc [B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + a]$$

$$a = \begin{cases} 2(B\xi)_v(J+1) & , \text{ für } J = R+1 , \\ 0 & , \text{ für } J = R , \\ -2(B\xi)_v J & , \text{ für } J = R-1 . \end{cases}$$

Hierin enthalten ist die vom Vibrationszustand abhängige Rotationskonstante R_v und Zentrifugal-Dehnungskonstante (oder Anharmonizitätskonstante) D_v sowie die Coriolis-Kopplungskonstante ξ . Die Rotationsenergie des symmetrischen Kreisels (bzw. des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$), die sich auf die Zentrifugalterme beschränkt und die Coriolisterme außer Acht lässt, enthält eine weitere Zentrifugal-Dehnungskonstante D_{JK} , die eine Kopplung zwischen den Konstanten D_J und D_K herstellt [Ber05]:

$$E_{\text{rot}}(J, K) = hc [BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 + (A-B)K^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J+1)K^2] .$$

Eine systematische Parametrisierung der Rotations- und Zentrifugal-Dehnungskonstanten sowie der Rotations-Vibrationsenergie wird durch die Dunham-Reihe realisiert [Hak06][Ber05][Gra79]:

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_e(v_i + g_i/2) + \sum_{ij} \gamma_e(v_i + g_i/2)(v_j + g_j/2) + \dots ,$$

$$D_v = D_e + \sum_i \beta_e(v_i + g_i/2) + \sum_{ij} \delta_e(v_i + g_i/2)(v_j + g_j/2) + \dots .$$

Die Rotations-Vibrationsenergien des Dunham-Potentials sind [Ber05]:

$$E_v(J) = \sum_{ij} Y_{ij}(v + g/2)^i J^j (J+1)^j ,$$

mit den Molekülkonstanten Y_{ij} (Dunham-Parameter):

$$\begin{array}{cccccc} Y_{10} \approx \omega_e & Y_{20} \approx \omega_e x_e & Y_{30} \approx \omega_e y_e & Y_{40} \approx \omega_e z_e & & \\ Y_{01} \approx B_e & Y_{11} \approx -\alpha_e & Y_{21} \approx \gamma_e & Y_{31} \approx \dots & Y_{41} \approx \dots & \\ Y_{02} \approx -D_e & Y_{12} \approx -\beta_e & Y_{22} \approx \dots & Y_{32} \approx \dots & Y_{42} \approx \dots & \\ Y_{03} \approx H_e & Y_{13} \approx \dots & Y_{23} \approx \dots & Y_{33} \approx \dots & Y_{43} \approx \dots & \end{array}$$

Für die Normalschwingungen ν_3 und ν_4 der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ liefert Herranz [Her61] Übergangsenergien der P -, Q -, und R -Zweige, die auf einer Hamilton-Näherung zweiter Ordnung beruhen:

$$\begin{aligned} \nu_{P(J,\tau)} &= \nu_s - (2B_0 - \alpha_s - 2B_e \zeta_s - 5/2 \beta_s) J - (\alpha_s + \beta_s) J^2 + 4D^J J^3 \\ &\quad + \langle J, \tau | S | J, \tau \rangle (\delta_s - 10D^{J\tau} + 8D^{J\tau} J) / (2J^2 - J) \\ \nu_{Q(J,\tau)} &= \nu_s - (\alpha_s - 2\beta_s) J(J+1) - \langle J, \tau | S | J, \tau \rangle (\delta_s - 10D^{J\tau}) / (J^2 + J) \\ \nu_{R(J,\tau)} &= \nu_s + (2B_0 - \alpha_s - 2B_e \zeta_s - 5/2 \beta_s)(J+1) - (\alpha_s + \beta_s)(J+1)^2 - 4D^J (J+1)^2 \\ &\quad + \langle J, \tau | S | J, \tau \rangle (\delta_s - 10D^{J\tau} - 8D^{J\tau} (J+1)) / (2J^2 + 5J + 3) \end{aligned}$$

¹⁰Dies gilt auch für die Zentrifugalkonstante D_v .

Die numerischen Werte der Matrixelemente $\langle J, \tau | S | J, \tau \rangle$, die eine einfache, zweifache oder dreifache Entartung aufweisen, können der publizierten Tabelle entnommen werden. Für die gleichen Vibrationsbanden (Übergänge vom Grundzustand zum ersten angeregten Vibrationszustand ν_3 bzw. ν_4) erhält Moret-Bailly [MB65a] folgende Übergangsenergien der P -, Q - und R -Zweige, die in einer Störungsrechnung zweiter Ordnung sämtliche Off-Diagonalelemente der Hamilton-Matrix vernachlässigt (dies geschieht durch Nullsetzen bestimmter Molekülkonstanten im Grundzustand) und zudem in den Diagonalelementen die Näherung bis zur dritten Ordnung fortsetzt:

P -Zweig mit dem Rotations-Vibrationsübergang $(v = 0, R, J = R) \longrightarrow (v = 1, R, J = R - 1)$:

$$(P_R^p)_{\text{diag}} \approx \alpha - \alpha^0 + 2\lambda - (\beta + \beta^0 + 2\lambda + 10\delta) R + (\beta - \beta^0 + 4\delta) R^2 - (4\gamma + 2\chi) R^3 \\ + [\varphi + (4\mu - 16\varepsilon)R] \frac{[(2R - 3) \cdots (2R + 5)]^{1/2}}{(2R - 1)(2R)} (-1)^R F_{A_1pp}^{(4RR)},$$

Q -Zweig mit dem Rotations-Vibrationsübergang $(v = 0, R, J = R) \longrightarrow (v = 1, R, J = R)$:

$$(Q_R^p)_{\text{diag}} \approx \alpha - \alpha^0 + 2\lambda + 6\delta + (\beta - \beta^0 - 8\delta + 2\chi) R(R + 1) \\ + [16\mu - 40\varepsilon - 2\varphi] \frac{[(2R - 3) \cdots (2R + 5)]^{1/2}}{(2R)(2R + 2)} (-1)^R F_{A_1pp}^{(4RR)},$$

P -Zweig mit dem Rotations-Vibrationsübergang $(v = 0, R, J = R) \longrightarrow (v = 1, R, J = R + 1)$:

$$(R_R^p)_{\text{diag}} \approx \alpha - \alpha^0 + 2\lambda + (\beta + \beta^0 + 2\lambda + 10\delta) (R + 1) \\ + (\beta - \beta^0 + 4\delta)(R + 1)^2 + (4\gamma + 2\chi)(R + 1)^3 \\ + [\varphi - (4\mu - 16\varepsilon)(R + 1)] \frac{[(2R - 3) \cdots (2R + 5)]^{1/2}}{(2R + 2)(2R + 3)} (-1)^R F_{A_1pp}^{(4RR)}.$$

Der in den Gleichungen eingeführte Buchstabe p ersetzt zwei Symbole (C, n) . Diese stehen für die Symmetrie $C \in \{A_1, A_2, E, F_1, F_2\}$ des Rotations-Vibrationszustands und für den Quantenindex n , der zur Unterscheidung von Zuständen mit den gleichen Quantenzahlen benötigt wird. Weiterhin enthalten sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten $F_{A_1pp}^{(4RR)}$, die in den Arbeiten Moret-Baileys [MB65a][MB65b] in tabellierter Form aufgelistet sind. Zur besseren Vergleichbarkeit der zahlreichen Rotationskonstanten setzt Moret-Bailly diese in Beziehung mit bekannten physikalischen Größen einfacher Näherungen. So ist z.B. das Zentrum der Rotations-Vibrationsbande gegeben durch $\nu_0 = (\alpha - \alpha^0 + 2\lambda + 6\delta)/(hc)$, die Vibrationsenergie des Grundzustands hingegen durch $E_{v=0} = \alpha^0$ und diejenige des angeregten Zustands durch $E_{v=1} = \alpha$. Näherungen höherer Ordnung enthalten zudem Clebsch-Gordan-Koeffizienten $F_{A_1pp}^{(6JJ)}$, die ebenfalls in Tabellen zusammengefasst sind [Hil74]. Die Rotationsenergien des Grundzustands lauten dann [Tar75][MB65a]:

$$E^0 = \beta^0 J(J + 1) + \gamma^0 J^2(J + 1)^2 + \pi^0 J^3(J + 1)^3 \\ + [\varepsilon^0 + \rho^0 J(J + 1)] [(2J - 3) \cdots (2J + 5)]^{1/2} (-1)^J F_{A_1pp}^{(4JJ)} \\ + \xi^0 [(2J - 5) \cdots (2J + 7)]^{1/2} (-1)^J F_{A_1pp}^{(6JJ)}$$

Eine Zusammenstellung verschiedener Notationen aus einer kleinen Auswahl an Publikationen ist in Tabelle 2.7 enthalten. Die Molekülparameter des Grundzustands $v = 0$ können teilweise mit den Dunham-Koeffizienten in Zusammenhang gebracht werden.

Dunham	Moret-Bailly [MB65b]	Tarrago [Tar75]	Susskind [Sus73]	Herranz [Her61]	Hecht [Hec60a]
Y_{00}	$E_{v=0} = \alpha^0$	–	–	–	–
Y_{10}	$E_{v=1} = \alpha$	–	ν_0	–	–
	$hc\nu_0 = \alpha - \alpha^0 + 2\lambda + 6\delta$	–	–	–	–
–	$B_v = \beta/hc$	–	B'/hc	–	–
Y_{01}	$B_{v=0} = \beta^0/hc$	β^0/hc	B_0/hc	B_0	B_0
–	$-D_v = \gamma/hc$	–	D'/hc	–	–
Y_{21}	γ^0/hc	γ^0/hc	D_0/hc	$-D_0^J$	$-D_s$
–	π/hc	–	H/hc	–	–
$Y_{..}$	π^0/hc	π^0/hc	H_0/hc	–	–
–	ε/hc	–	t'_{044}/hc	–	–
$Y_{..}$	ε^0/hc	ε^0/hc	t_{044}/hc	$-\frac{1}{20} \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} D^{J\tau}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} D_t$
$Y_{..}$	ρ^0/hc	ρ^0/hc	–	–	–
$Y_{..}$	ξ^0/hc	ξ^0/hc	–	–	–
–	$-(B\zeta) = \lambda/hc$	–	$B\zeta/hc$	–	–
–	δ/hc	–	$\Delta B/hc$	–	–
–	χ/hc	–	F/hc	–	–
–	ψ/hc	–	G/hc	–	–

Tabelle 2.7: Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Notationen ausgewählter Publikationen in Bezug auf die Rotationskonstanten und Energieniveaus vielatomiger Moleküle, die sich zum Teil in die Notation der Dunham-Reihe (Dunham-Koeffizienten) einfügen.

Aus Labormessungen ermittelte Molekülkonstanten einiger Vibrationsbanden sind schließlich in Tabelle 2.8 gegenübergestellt. Tarrago, Dang-Nhu und Poussigüe wendeten in ihrer Auswertung der Grundzustandsenergien des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ die erweiterte Rotations-Vibrationsgleichung an. Unter Zuhilfenahme der ν_3 -Bande konnten sie neben den skalaren Konstanten β^0 , γ^0 und π^0 des skalaren Hamiltonians auch tetraedische Konstanten ε^0 , ρ^0 und ξ^0 des Tensoroperators ermitteln [Tar75][MB65b]. Barnes et al. untersuchten hingegen das Rotations-Vibrationsniveau der ν_3 -Bande und erhielten so einen nahezu kompletten Satz von Molekülkonstanten inklusive der Koeffizienten aus den Off-Diagonalelementen der Hamilton-Matrix [Bar72]. Susskind ergänzte diese Arbeit und wertete Laborspektren der ν_4 -Bande aus [Sus73]. Zudem wurde die ν_3 -Bande des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ von McDowell untersucht [McD66]. Die Molekülkonstanten des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ wiederum, die in diese Tabelle nicht aufgenommen wurden, konnten sowohl für den Grundzustand durch die Arbeit Chackerians und Guelachvilis [Tar87] als auch für die Triad-Banden ν_3 , ν_5 und ν_6 durch Tarrago et al. [Cha80] bestimmt werden. Diese kleine Auswahl an Publikationen erhebt allerdings keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Vielmehr soll damit hervorgehoben werden, dass für alle möglichen Vibrationsübergänge eine entsprechend hohe Anzahl an Parametersätzen benötigt wird.

Wie bereits bei der Betrachtung der Vibrationszustände gezeigt wurde, setzen die aktuellen theoretischen Modelle Potentialhyperflächen und effektive Hamiltonians ein und berücksichtigen Rotations- und Vibrationszustände zugleich. Die Kopplung zwischen den Rotations- und Vibrationszuständen sowie die Kopplung unter den Rotationszuständen selbst wird in Gleichung (2.23) über den Tensor T bzw. R bewerkstelligt, während die Parameter des Tensors \tilde{t} an die beobachteten Linienpositionen aus Labormessungen angepasst werden. Jüngste Analysen der Rotations-Vibrationsniveaus des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ wurden von Boudon et al.

	Tarrago et al. [Tar75] $^{12}\text{CH}_4$ Grundzustand (A_1)	Barnes et al. [Bar72] $^{12}\text{CH}_4$ Grundzustand (A_1)	McDowell [McD66] $^{12}\text{CH}_4$ Grundzustand (A_1)	
β^0/hc	$(5.2410356 \pm 0.0000006)$	B^Q (5.24059 ± 0.00006)	(5.2412 ± 0.0005)	
γ^0/hc	$(-1.10864 \pm 0.00074) 10^{-4}$	D $(1.086 \pm 0.003) \times 10^{-4}$	$(1.14 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	
π^0/hc	$(5.78 \pm 0.18) 10^{-9}$	t_{004} $(-4.45 \pm 0.04) \times 10^{-6}$	$(-4.6 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	
ε^0/hc	$(-1.4485 \pm 0.0023) 10^{-6}$			
ρ^0/hc	$(1.768 \pm 0.126) 10^{-10}$	Hecht [Hec60a][Hec60b] $^{12}\text{CH}_4$ Grundzustand (A_1)	McDowell [McD66] $^{13}\text{CH}_4$ Grundzustand (A_1)	
ξ^0/hc	$(-1.602 \pm 0.067) 10^{-11}$			
		B^Q 5.240	(5.2412 ± 0.0005)	
		D 1.0×10^{-4}	$(1.14 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	
		t_{004} -4.5×10^{-6}	$(-4.6 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	
	Susskind [Sus73] $^{12}\text{CH}_4$ ν_4 -Bande (F_2)	Barnes et al. [Bar72] $^{12}\text{CH}_4$ ν_3 -Bande (F_2)	McDowell [McD66] $^{12}\text{CH}_4$ ν_3 -Bande (F_2)	McDowell [McD66] $^{13}\text{CH}_4$ ν_3 -Bande (F_2)
ν	1310.756 ± 0.005	3019.491 ± 0.002	3019.48 ± 0.02	3009.53 ± 0.03
$B^{P,R}$	5.1687 ± 0.0003	5.1996 ± 0.0001	5.2019 ± 0.0009	5.2026 ± 0.0010
B^Q	5.1872 ± 0.0003	5.1921 ± 0.0001	5.1941 ± 0.0008	5.1968 ± 0.0006
ΔB	$(-1.85 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	$(7.51 \pm 0.05) \times 10^{-2}$		
$B\zeta$	2.4170 ± 0.0004	0.2861 ± 0.0001	0.2880 ± 0.0008	0.2417 ± 0.0008
ζ	0.46418 ± 0.00008	0.05583 ± 0.00002	0.0550 ± 0.0005	0.0461 ± 0.0005
D	$(5.3 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$(5.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(9.4 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(9.4 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
F	$(2.29 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	$(1.27 \pm 0.03) \times 10^{-4}$		
G	$(-4.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(-7.1 \pm 0.4) \times 10^{-6}$		
t_{044}	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(-4.97 \pm 0.04) \times 10^{-6}$		
t_{134}	$(5.02 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	$(8.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	0.0	0.0
t_{224}	$(-1.507 \pm 0.002) \times 10^{-2}$	$(-3.022 \pm 0.008) \times 10^{-3}$	$(-2.75 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(-2.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
t_{244}	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(-2.11 \pm 0.07) \times 10^{-6}$	$(-6.5 \pm 1.5) \times 10^{-6}$	$(-5.4 \pm 1.7) \times 10^{-6}$
t_{246}	$(6.0 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(-1.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$		
t_{224}^{01}	$(5.6 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.33 \pm 0.09) \times 10^{-6}$		
t_{144}	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-6}$		
t_{234}	0.0	0.0		

Tabelle 2.8: Aus Labormessungen bestimmte Molekülkonstanten für den Grundzustand sowie für die angeregten Normalschwingungsbanden ν_3 und ν_4 der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ bzw. $^{13}\text{CH}_4$.

[Bou09] sowie von Tyuterev et al. [Tyu13] bzw. Rey, Nikitin und Tyuterev [Rey13] durchgeführt. Aktuelle Ergebnisse der Rotations-Vibrationsniveaus des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ wurden zudem von Quack et al. [Qual3a], Rey et al. [Rey13] sowie von Sung et al. [Sun16] veröffentlicht. Entsprechende Ergebnisse für das Methanisotopolog $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ wurden von Nikitin et al. [Nik02] sowie von Rey, Nikitin und Tyuterev [Rey14] publiziert.

Abbildung 2.6 zeigt hierfür die Rotations-Vibrationsniveaus der Monad-, Dyad-, Pentad und Oktad-Zustände als Funktion der Rotationsquantenzahl J , wie sie in der HITRAN-Version 2012 der Methan-Linienliste enthalten sind. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Energieniveaus des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ dargestellt und auf der rechten Seite diejenigen des Isotopologs $^{13}\text{CH}_4$. Die Rotations-Vibrationsniveaus der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ und $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ sowie diejenigen der heißen Banden der Isotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ wurden in Abbildung 2.7 zusammengefasst. Bezogen auf die Rotationsquantenzahl J wurden letztere allerdings zum Teil nicht weit genug berechnet, wie sich noch zeigen wird.

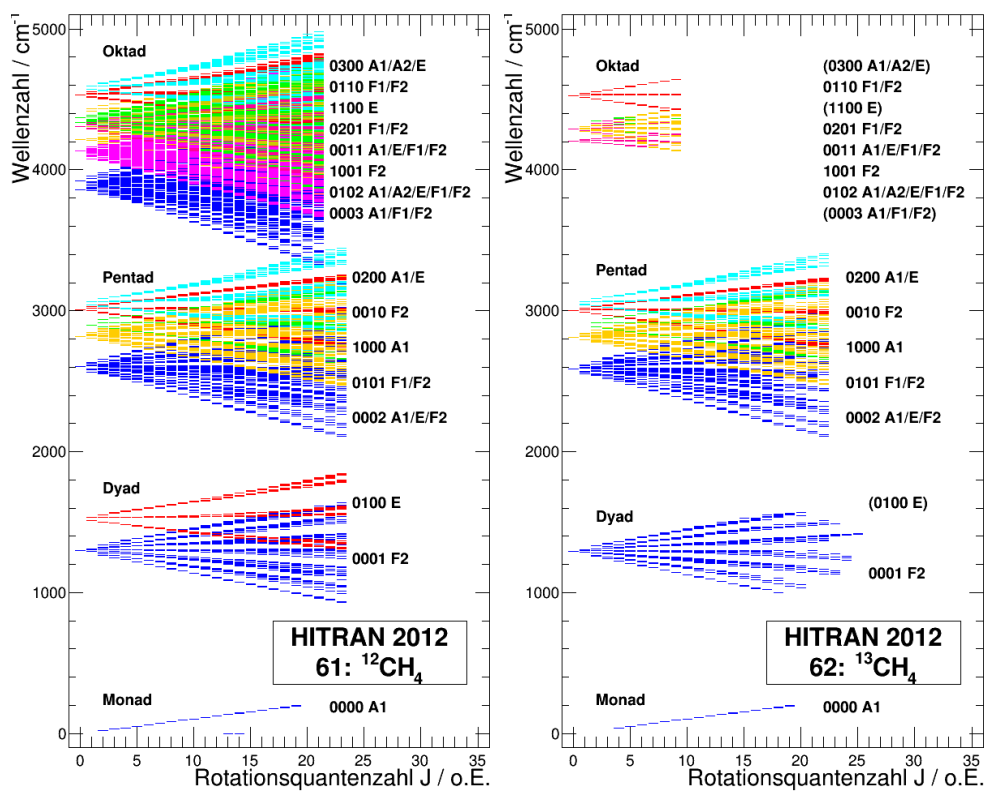


Abbildung 2.6: Rotations-Vibrationsniveaus der Monad-, Dyad-, Pentad- und Oktad-Zustände als Funktion der Rotationsquantenzahl J (HITRAN-Version 2012). Auf der linken Seite sind die Energieniveaus des Hauptisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ und auf der rechten Seite diejenigen des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ dargestellt.

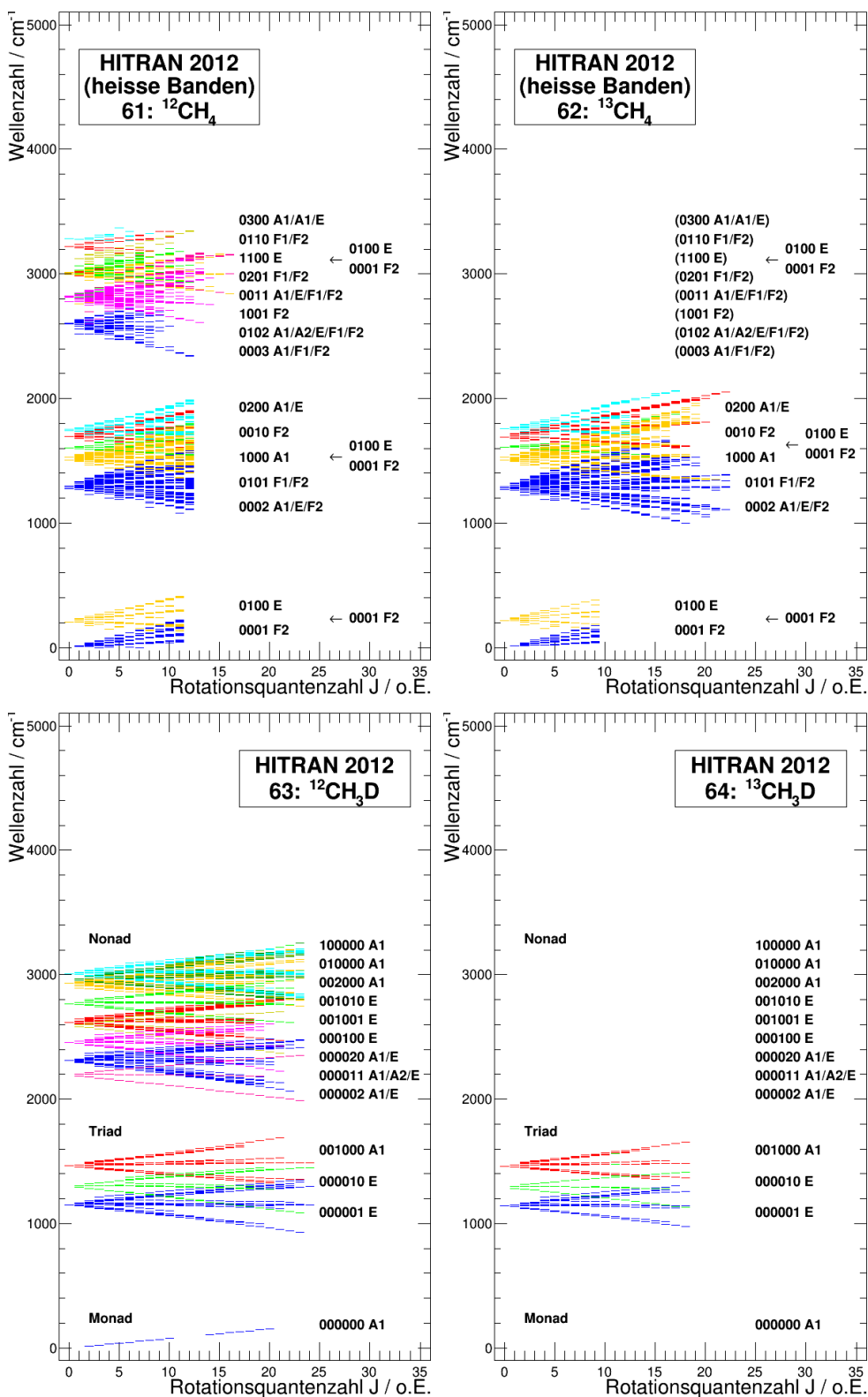


Abbildung 2.7: Rotations-Vibraonsniveaus der heißen Banden (oben) der Methanisotopologe ¹²CH₄ (links) und ¹³CH₄ (rechts) sowie die der kalten Banden (unten) der Methanisotopologe ¹²CH₃D (links) und ¹³CH₃D (rechts) in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J (HITRAN-Version 2012).

Kapitel 3

Linienprofile

3.1 Grundlegende Profilmodelle

Linienprofile können im Allgemeinen zwei Kategorien zugeordnet werden [Ber05]. Von einem homogenen Linienprofil spricht man, wenn alle Moleküle eines Systems durch die gleiche Linienfunktion beschrieben werden. Betrachtet man zunächst ein Gas unter hohem Druck, dann wird jedes einzelne Molekül im Mittel der gleichen Anzahl an Kollisionen ausgesetzt. Kollisionen zwischen den Gasmolekülen führen zu der sogenannten Druck-Verbreiterung, die im einfachsten Fall durch die Lorentz-Funktion ausgedrückt wird. Diese Funktion stellt somit ein homogenes Linienprofil dar. Bei einem inhomogenen Linienprofil unterscheiden sich hingegen die Linienfunktionen der einzelnen Gasmoleküle. Dabei kann es sich beispielsweise um Funktionen handeln, die von der momentanen Geschwindigkeit der einzelnen Moleküle abhängen. Ein Linienprofil setzt sich dann aus einer Vielzahl unterschiedlicher Funktionen zusammen. Bei niedrigen Drücken dominiert in der Regel die Doppler-Verbreiterung, die in die zugehörige Gauß-Verteilung mit einfließt, sodass ein derartiges Linienprofil zu den inhomogenen gezählt wird. Dieses Kapitel behandelt neben den gerade geschilderten homogenen und inhomogenen Linienprofilen auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kollisionsprozesse mitsamt den erweiterten Profilmodellen. Hierbei wird wiederum zwischen dem Soft- und dem Hard-Collision Modell unterschieden, bei denen die Molekülmassen der Stoßpartner mit berücksichtigt werden. Schließlich werden die charakteristische quantenmechanische Kopplung benachbarter Spektrallinien, die als Line-Mixing bezeichnet wird, sowie die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Parameter diskutiert.

3.1.1 Mathematischer Einschub

Dieser kurze mathematische Einschub dient lediglich zum besseren Verständnis der im Anschluss behandelten Profilmfunktionen. Für eine weiterführende Erläuterung des Themengebietes sei auf die vorhandene Fachliteratur verwiesen. Jedes Linienprofil $F(\omega)$ kann im Frequenzraum als Fourier-Transformierte einer Dipol-Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$ im Zeitbereich angesehen werden, d.h. [Boo07]:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\int_0^{\infty} \exp(i\omega t) \Phi(t) dt \right] , \quad (3.1)$$

wobei zwischen der Kreisfrequenz ω und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der bekannte Zusammenhang $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$ besteht. Die Dipol-Autokorrelationsfunktion, die auch als Polarisations-Korrelationsfunktion bezeichnet wird, ist wiederum definiert über den Dipolmoment-Operator $\vec{\mu}(t)$, der im Absorptionsfall die Kopplung des Moleküls mit der Strahlung herstellt [Bul11]:

$$\Phi(t) = \langle \vec{\mu}(t_0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle .$$

In dieser Notation wird das Skalarprodukt über alle Anfangszustände zum Zeitpunkt t_0 sowie über alle möglichen Folgezustände zwischen t_0 und t gemittelt. Die Dipol-Autokorrelationsfunktion entspricht somit der Korrelation des Dipolmoments eines Absorbers mit sich selbst. Ausgangspunkt vieler Modelle ist die Polarisations-Korrelationsfunktionen, aus der die Profildfunktionen durch Lösung des Integrals hervorgeht. Für einige Profildfunktionen nimmt die Autokorrelationsfunktion eine aus mathematischer Sicht günstige Form an, sodass das Integral ohne größeren Aufwand analytisch berechnet werden kann.

3.1.2 Doppler-Verbreiterung

Die Doppler-Verbreiterung entsteht durch die ungeordnete thermische Bewegung der Moleküle eines Gases. Bei sehr geringen Drücken können sich die Gasmoleküle in guter Näherung frei bewegen (Doppler Regime). Der Einfluss molekularer Kollisionen auf das resultierende Linienprofil kann somit vernachlässigt werden. Betrachtet man nun ein Molekül, das sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} parallel zum Wellenvektor \vec{k} einer ebenen Welle bewegt, dann ist die Frequenz der elektromagnetischen Welle aus Sicht des bewegten Moleküls dem Doppler-Effekt entsprechend verschoben. Wenn man zudem relativistische Größenordnungen der Molekülgeschwindigkeit außer Acht lässt, erhält man:

$$\nu'_0 = \nu_0(1 \pm v/c) .$$

Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines Gases im thermodynamischen Gleichgewicht ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben [Max60][Ber05]:

$$p_v dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv ,$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B , der Molekülmasse m und der absoluten Gastemperatur T . Die Autokorrelationsfunktion der Doppler-Funktion lautet dementsprechend [Har08][Bul11]:

$$\Phi_D(t) = \exp \left[-i\omega_0 t \right] \exp \left[-\left(\frac{k\bar{v}t}{2} \right)^2 \right] , \quad (3.2)$$

mit der Kreiswellenzahl k und der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit \bar{v} der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} . \quad (3.3)$$

Hieraus folgt unmittelbar (unter Verwendung der Ableitung $dv = (c/\nu_0)d\nu'_0$) die normierte inhomogene Linienfunktion für Doppler-verbreiterte Spektrallinien [Ber05]:

$$F_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{mc^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mc^2(\nu - \nu_0)^2}{2k_B T \nu_0^2} \right) .$$

Als volle Halbwertsbreite (FWHM) der Linienfunktion ergibt sich:

$$\gamma_D(\nu_0, T) = 2\sqrt{\ln(2)} \nu_0 \left(\frac{2k_B T}{mc^2} \right)^{1/2} \quad \left(= c \tilde{\gamma}_D \right) . \quad (3.4)$$

Hiermit lässt sich das Doppler-Profil (DP) als Funktion der Frequenz wie folgt formulieren:

$$F_D(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2 \right] . \quad (3.5)$$

Diese Funktion entspricht offensichtlich der Gauß-Funktion. Für die Berechnung der vollen Halbwertsbreite in Wellenzahlen verwendet man [Ber05][Har08][Bul11]:

$$\tilde{\gamma}_D(\tilde{\nu}_0, T) = 7.162 \times 10^{-7} \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{M}},$$

mit der Molekülmasse M in amu (atomare Masseneinheit) sowie der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0 = \nu_0/c$ in cm^{-1} . Methanlinien haben z.B. bei Raumtemperatur $T \approx 296 \text{ K}$ mit $M \approx 16 \text{ amu}$ und $\tilde{\nu}_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ im infraroten Spektralbereich eine volle Halbwertsbreite von $\tilde{\gamma}_D \approx 4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, sofern die zuvor geschilderten Voraussetzungen gegeben sind und die Doppler-Verbreiterung keine Funktion des Druckes ist.

Dicke Narrowing

Die bisherige Annahme, dass die Doppler-Verbreiterung unabhängig vom Druck ist, erweist sich bei genauerer Betrachtung als falsch. Eine Erhöhung des Druckes und die damit verbundene Zunahme der Kollisionen zwischen den Molekülen führt zunächst zu einer Reduzierung der Linienbreite. Der nach Dicke benannte Effekt kann sowohl klassisch wie auch quantenmechanisch erklärt werden [Dic53]. Hierbei wirken sich die Kollisionen ausschließlich auf die Geschwindigkeit und nicht auf den inneren Energiezustand des Moleküls aus (elastische Stöße). Zudem seien die durch Stöße verursachten Phasensprünge so klein, dass sie vernachlässigt werden können.

Ausgangspunkt der klassischen Betrachtung ist ein eindimensionaler Potentialtopf, in dem sich ein Molekül mit einer konstanten Geschwindigkeit hin und her bewegt. Die emittierte Welle unterliegt einer Frequenzmodulation, die durch die oszillierende Bewegung des Moleküls hervorgerufen wird. Für den Grenzfall eines im Vergleich zur Wellenlänge wesentlich breiteren Potentialtopfes erhält man in guter Näherung zwei Doppler-verschobene Linien, jeweils eine für die zwei möglichen Bewegungsrichtungen des Moleküls. Bei einer Potentialtopfbreite in der Größenordnung der Wellenlänge kann man neben den Doppler-Linien eine Reihe von zusätzlichen äquidistanten Spektrallinien beobachten. Im Grenzfall eines sehr viel kürzeren Potentialtopfes verschwinden diese Spektrallinien zunehmend. Das Spektrum besteht dann im Wesentlichen nur noch aus einer einzelnen Linie, die aus der Emission einer Welle ohne Doppler-Effekt hervorgeht.

Die quantenmechanische Behandlung beginnt mit der Trennung zwischen dem inneren und dem äußeren Energiezustand des Systems. Der äußere Energiezustand entspricht der quantisierten Bewegungsenergie des Moleküls im Potentialtopf und der innere Energiezustand dem quantisierten Anregungszustand des Moleküls. Die Emission eines Photons bewirkt eine Änderung der kinetischen Energie des Moleküls. Die Molekülbewegung wiederum führt zu einer Energieänderung des Photons, die proportional zur Geschwindigkeitskomponente des Moleküls in Richtung des emittierten Photons ist. Beide Quantenzahlen können sich bei der Emission und Absorption eines Photons ändern. Die Intensitäten, die sich aus der quantenmechanischen Berechnung für die Übergangswahrscheinlichkeit für große Quantenzahlen ergeben, entsprechen im Wesentlichen dem klassischen Ergebnis.

Bisher wurde lediglich eine konstante Molekülgeschwindigkeit zu Grunde gelegt. Führt man nun für den klassischen Fall eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ein, so erhält man eine Linienform, die in etwa der zu erwartenden kontinuierlichen Doppler-Verteilung entspricht. Das Spektrum weist zudem eine scharfe nicht Doppler-verbreiterte Linie im Zentrum der Verteilung auf. Die zentrale Linie ergibt sich unabhängig von der Geschwindigkeit des Moleküls und ist somit auch unabhängig von der gewählten Geschwindigkeitsverteilung eines Ensembles. Für den

quantenmechanischen Fall geht man ebenfalls von einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung aus. Allerdings bezieht sich die Verteilung hier auf die zahlreichen Energieniveaus des Moleküls. Hier erhält man ebenfalls eine quasikontinuierliche spektrale Verteilung, die sich mit den Ergebnissen der klassischen Berechnung deckt.

Für ein Gas mit einer relativ zur Wellenlänge kleinen mittleren freien Weglänge erhält man den Berechnungen Dickes zufolge eine Linienform, die eher dem Lorentz-Profil als dem Gauß-Profil gleicht:

$$I(\nu - \nu_0) = I_0 \frac{2\pi D/\lambda^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (2\pi D/\lambda^2)^2},$$

mit der Intensität I_0 , der Frequenz ν_0 der Spektrallinie, der Wellenlänge λ sowie dem Diffusionsparameter D des Gases. Bei Druckerhöhung verringert sich die gesamte Linienbreite deutlich, wenn sich durch die Kollisionen ausschließlich Geschwindigkeitsänderungen und insbesondere keine internen Zustandsänderungen ergeben.

Eine alternative Herleitung des Dicke-Effekts [Mur72] erhält man mit Hilfe der Heisenberg'schen Unschärferelation [Hei27]. Diese besagt, dass die gleichzeitige Messung des Ortes x und des Impulses p eines Teilchens der Einschränkung

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

unterliegt. Demnach kann die Position eines Moleküls bei der Absorption bzw. Emission eines Photons, dessen Impuls mit einer Genauigkeit von $\Delta p = \hbar/\lambda$ gemessen wurde, lediglich bis auf $\Delta x \geq \lambda$ bestimmt werden. Die Geschwindigkeit des Moleküls, die sich aus der Dopplerverschiebung des Photons ergibt, entspricht dann der mittleren Geschwindigkeitskomponente in Emissionsrichtung, sofern die Ortsverschiebung größer ist als λ . Bei selten auftretenden Kollisionen ist das gegeben, sodass die mittlere Geschwindigkeit der thermischen Geschwindigkeit der Moleküle gleichgesetzt werden kann. Die Dopplerverschiebung ist dann proportional zu diesem Mittelwert. Nimmt man nun die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Molekülgeschwindigkeit hinzu, so bekommt man das Gauß-Profil mit der entsprechenden Doppler-Verbreiterung. Bei einer zunehmenden Anzahl an Kollisionen reduziert sich die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Bei Unterschreitung der Wegstrecke λ als unteren Grenzwert können die Molekülbewegungen nicht mehr aufgelöst werden. Da es keine Vorzugsrichtung für die Bewegungsrichtung der Moleküle nach der Kollision gibt, nimmt die mittlere Geschwindigkeit des Moleküls immer weiter ab und geht gegen Null. Die Reduzierung der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle führt somit zu einer Reduzierung der Doppler-Breite.

Die Druckabhängigkeit der Doppler-Verbreiterung kann auch aus der Wahrscheinlichkeitsdichte $A(v, v')$ pro Zeiteinheit für Kollisionen, die eine Geschwindigkeitsänderung $v' \leftarrow v$ bewirken, abgeleitet werden [Har08]. Die Geschwindigkeit des Moleküls vor der Kollision sei v und die danach v' . Die Wahrscheinlichkeitsdichte muss unter Einbeziehung der Maxwell-Gleichung folgender Gleichgewichtsbedingung genügen:

$$A(v, v') \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = A(v', v) \exp\left(-\frac{mv'^2}{2k_B T}\right).$$

Durch Umformung

$$A(v', v) = A(v, v') \exp\left(-\frac{m(v'^2 - v^2)}{2k_B T}\right)$$

erkennt man unmittelbar, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Geschwindigkeitsreduktion nach einer Kollision größer ist als diejenige für eine Erhöhung, d.h. $|v| > |v'| \leftarrow |v|$. Kollisionen führen somit zunächst zu einer Frequenzverschiebung der Dopplerverteilung von den Flügeln hin zum Zentrum.

Mit zahlreichen Experimenten konnte die Druckabhängigkeit der Doppler-Verbreiterung in der Zwischenzeit nach deren Vorhersage bestätigt werden (z.B. [Wit56], [Bea58], [Ard58], [Mar59] und [Rao92]). Der Effekt tritt insbesondere dann auf, wenn die Rotations-Vibrationsübergänge wesentlich größer sind als die mittlere thermische Energie des Gases (d.h. $\Delta E \gg k_B T$). Inelastische Stöße können dann vernachlässigt werden. Bei Linien mit hohen Rotationsquantenzahlen J und großen Rotationskonstanten B ist die Druckabhängigkeit stärker ausgeprägt als im entgegengesetzten Fall. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ einer Spektrallinie als Funktion des Druckes P und der Temperatur T kann durch folgende Gleichung an experimentelle Messdaten angepasst werden [Rao87]:

$$\Gamma_{\text{Diff}}(P, T) = \frac{AT^\alpha}{P} + BPT^{-\beta}, \quad AT^\alpha = 2\pi D/\lambda^2, \quad BT^{-\beta} = \gamma, \quad (3.6)$$

mit der Diffusionskonstanten D , der Wellenlänge λ , dem Druck-Verbreiterungsparameter γ und zusätzlichen noch zu bestimmenden Parametern A , α , B , β . Die folgende Profilkfunktion des Dicke-Effektes beinhaltet neben den Termen für das Dicke-Narrowing und die Druck-Verbreiterung $\Gamma = \gamma P$ auch eine Druck-Verschiebung $\Delta = \delta P$ der betrachteten Spektrallinie [Har08]:

$$F_{\text{Diff}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \frac{k^2 D_0/P + \gamma P}{(\tilde{\omega} - \delta P)^2 + (k^2 D_0/P + \gamma P)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\text{Diff}}}{(\tilde{\omega} - \Delta)^2 + \Gamma_{\text{Diff}}^2}, \quad (3.7)$$

mit der Diffusionskonstanten D_0 , der Kreisfrequenz $\tilde{\omega}$ und der Wellenzahl k . Der zuvor eingeführte Diffusionsparameter ist somit $D = D_0/P$. Für die Kreisfrequenz gilt $\tilde{\omega} = \omega - \omega_0 = 2\pi(\nu - \nu_0)$. Der erste Term der Profilverbreiterung ist proportional zum inversen Druck und beschreibt den eigentlichen Dicke-Effekt. Der zweite Term ist hingegen proportional zum Druck und wird mit der gewöhnlichen Druck-Verbreiterung in Verbindung gebracht. Die Druck-Verbreiterung und die Druck-Verschiebung der Spektrallinien werden im folgenden Abschnitt noch ausführlicher behandelt. Für große Drücke geht der erste Term gegen Null, sodass die Funktion nur noch die reine Druck-Verbreiterung widerspiegelt. Die Diffusionskonstante D_0 , der Druck-Verbreiterungsparameter γ sowie der Druck-Verschiebungsparameter δ können experimentell durch Anpassung an die Messdaten für verschiedene Gase bestimmt werden.

3.1.3 Druck-Verbreiterung und Verschiebung

Intermolekulare Kollisionen können neben der Reduzierung der Linienbreite (Dicke-Effekt) bei geringen Drücken auch eine Linienverbreiterung bei hohen Drücken bewirken. Die Herleitung der sogenannten Druck-Verbreiterung erweist sich allerdings im Allgemeinen als schwierig. Vorausgesetzt wird die Kenntnis des Potentials der am Stoßprozess beteiligten Moleküle. Ein einfaches halbklassisches Modell liefert jedoch eine für viele spektroskopische Anwendungen brauchbare Näherung [Ber05], die proportional zum Gasdruck ist und lediglich einen von der Spezies abhängigen charakteristischen Parameter enthält. Interne Zustandsänderungen bleiben ebenso unberücksichtigt wie kollisionsbedingte Geschwindigkeitsänderungen (Soft- und Hard-Collision Modell). Es werden ausschließlich Systeme mit ausreichend hohen Drücken betrachtet, bei denen weder die Doppler-Verbreiterung noch das Dicke-Narrowing eine Rolle spielen (Collisional Regime). Ferner soll die mittlere Zeit zwischen den Stößen größer sein als die Dauer der Kollision (Impact Approximation), d.h. der Gasdruck kann nicht beliebig hoch gewählt werden. In dem

hier diskutierten Druckbereich kann man davon ausgehen, dass nur zwei Moleküle am Stoßprozess beteiligt sind [Bre61]. Kollisionen mit drei oder mehr Stoßpartnern werden nicht in Betracht gezogen (Binary Collision Approximation). Diese Näherung ist für Drücke bis zu 100 atm bei Raumtemperatur gültig [Har08] und gilt demzufolge insbesondere auch für die atmosphärische Fernerkundung.

Die Bedingung, dass die Kollisionsdauer wesentlich kürzer sein muss als die Zeitspanne zwischen zwei Stößen, kann mit folgender Abschätzung überprüft werden [Gal61]:

$$\tau_C = \frac{1}{nQ\bar{v}} \approx \frac{d}{\bar{v}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

mit der Teilchendichte n , dem Wirkungsquerschnitt Q , der Reichweite der Wechselwirkung d , der mittleren Molekülgeschwindigkeit \bar{v} (Maxwell-Boltzmann-Verteilung) und der reduzierten Masse μ der am Stoßprozess beteiligten Moleküle. Für Methan ergeben sich unter Standardbedingungen in Luft typischerweise Werte um die 100 ps für die mittlere Zeit zwischen den Kollisionen. Die Kollisionsdauer liegt hingegen bei etwa 1 ps und ist somit um zwei Größenordnungen kleiner. Die Abklingzeiten (Relaxationszeiten) wiederum sind mit ungefähr 1 μ s wesentlich länger [Cot66].

Kollisionen zwischen den Molekülen eines Gases führen in einem halbklassischen Modell zu abrupten Phasenänderung der Wellenfunktion, wobei alle Phasensprünge gleich wahrscheinlich sind. Hierbei wird die unendliche periodische nur langsam abklingende Wellenfunktion in endliche Intervalle unterschiedlicher Länge und Phase zerlegt. In diesem Bild sollen die Kollisionszeitpunkte bzw. die Längen der Zeitintervalle zwischen zwei Stößen einer Poisson-Verteilung genügen [Bul11]. Für die Autokorrelationsfunktion der Druck-Verbreiterung folgt dann [Har08]:

$$\Phi_L(t) = \exp(-i\omega_0 t) \langle \exp(i\varphi(t)) \rangle = \exp[-i\omega_0 t] \exp[-(\Gamma_L + i\Delta_L)t], \quad (3.8)$$

mit der mittleren (kollisionsinduzierten) komplexen Phasenverschiebung $\varphi(t)$. Der Realteil dieser Phasenverschiebung ist gleich der Frequenzverschiebung Δ_L , während der Imaginärteil die Information über die Abklingrate Γ_L des oszillierenden Moleküls enthält. Durch Anwendung der Fourier-Transformation auf die resultierende Autokorrelationsfunktion erhält man im Frequenzraum ein homogenes Linienprofil, das der Lorentz-Funktion [Lor06] mit der halben Halbwertsbreite $\Gamma_L = 1/\tau$ entspricht. Die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen τ ist proportional zur inversen Teilchendichte des Gases bzw. zum inversen Druck, d.h. $P \propto 1/\tau$. Die halbe Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion lautet dann (HWHM):

$$\Gamma_L(P) = \gamma_L P, \quad (3.9)$$

mit dem Druck-Verbreiterungskoeffizienten γ_L . Für die Frequenz- bzw. Druck-Verschiebung gilt analog:

$$\Delta_L(P) = \delta_L P, \quad (3.10)$$

mit dem Druck-Verschiebungskoeffizienten δ_L . Die vollständige Profildfunktion isolierter Linien für den hier beschriebenen hohen Druckbereich ist somit gegeben durch (Lorentz-Profil, LP):

$$F_L(\tilde{\omega}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L P}{(\tilde{\omega} - \delta_L P)^2 + (\gamma_L P)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L}{(\tilde{\omega} - \Delta_L)^2 + \Gamma_L^2}. \quad (3.11)$$

Sowohl die Druck-Verbreiterung als auch die Druck-Verschiebung sind im Allgemeinen temperaturabhängig. Einfache Modelle gehen von einer Potenzfunktion mit einem zusätzlichen Temperaturparameter im Exponenten für die Druck-Verbreiterung und Verschiebung bzw. einem

linearen Ansatz für die Druck-Verschiebung unter Hinzunahme einer Referenztemperatur T_0 aus [Tra13][Dev94]:

$$\Gamma_L(P, T) = \Gamma_L(P, T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-n} ,$$

$$\Delta_L(P, T) = \Delta_L(P, T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-m} \quad \text{bzw.} \quad \Delta_L(P, T) = \Delta_L(P, T_0) + (T_0 - T) m .$$

Darüber hinaus gehende Betrachtungen mit atmosphärischen Anwendungen sind unter [Lis15] aufgeführt. Für die quantitative Bestimmung der Druck-Verbreiterung und Verschiebung werden in der Regel gemessene Spektren hinzugezogen. Typische Werte für Methan im mittleren Infrarotbereich liegen bei etwa $\delta_L = 0.007 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ bzw. $\gamma_L = 0.05 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

3.1.4 Voigt Funktion

Bisher wurden Profilkfunktion abgeleitet, die den Doppler-Effekt bei niedriger Drücken und die Stoßverbreiterung bei hohen Drücken berücksichtigen. (Der Dicke Effekt wird hier zunächst außer Acht gelassen.) Für den gesamten Druckbereich existieren in der Literatur zahlreiche Modelle mit unterschiedlichen Ansätzen für die Kopplung zwischen den Verbreiterungsformen (z.B. [Smi71a][Smi71b]). Das einfachste Modell, bei dem beide Mechanismen als statistisch unabhängig angesehen werden, führt zur Voigt-Funktion. Aus mathematischer Sicht ist die Voigt-Funktion eine Faltung der Gauß-Funktion mit der Lorentz-Funktion im Frequenzbereich und das Produkt beider Funktion im Zeitbereich. Die Autokorrelationsfunktion des Voigt-Profiles lautet somit [Bul11]:

$$\Phi_V(t) = \exp \left[-i\omega_0 t \right] \exp \left[-(\Gamma_L + i\Delta_L)t - \left(\frac{k\bar{v}t}{2} \right)^2 \right] . \quad (3.12)$$

Unter Verwendung der bereits hergeleiteten Doppler-Funktion (3.5) sowie der Lorentz-Funktion (3.11) erhält man schließlich die gesuchte Voigt-Profilfunktion (VP):

$$F_V(\tilde{\omega}) = F_D \otimes F_L = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} \frac{\Gamma_L}{\gamma_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\ln(2) (\tilde{\omega}/\gamma_D)^2 \right]}{(\tilde{\omega} - \omega' - \Delta_L)^2 + \Gamma_L^2} d\omega' , \quad (3.13)$$

mit den Halbwertsbreiten γ_D und Γ_L sowie der Druck-Verschiebung Δ_L . Beide Grenzbereiche werden von der Voigt-Funktion abgedeckt. Bei niedrigen Drücken entspricht die Lorentz-Funktion näherungsweise einer Delta-Funktion. Die Faltung einer Delta-Funktion mit der Gauß-Funktion ergibt wieder eine Gauß-Funktion. Bei hohen Drücken hingegen ist die Doppler-Verbreiterung wesentlich geringer als die Druck-Verbreiterung. Der Einfluss der Doppler-Funktion auf das Ergebnis der Faltung ist dann vernachlässigbar klein, sodass man in erster Näherung wieder eine Lorentz-Funktion erhält.

Für eine verkürzte Schreibweise der Voigt-Funktion werden folgende dimensionslose Parameter eingeführt, die auch bei den noch folgenden Profilkfunktionen zum Einsatz kommen [Har08]:

$$x = \frac{\tilde{\omega} - \Delta_L}{\gamma_D} \equiv \tilde{x} - s , \quad \tilde{x} = \frac{\tilde{\omega}}{\gamma_D} , \quad s = \frac{\Delta_L}{\gamma_D} , \quad y = \frac{\Gamma_L}{\gamma_D} .$$

Für die Doppler- und die Lorentz-Funktion bedeutet das zunächst:

$$F_D(\tilde{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\tilde{x}^2) , \quad F_L(x, y) = \frac{1}{\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} .$$

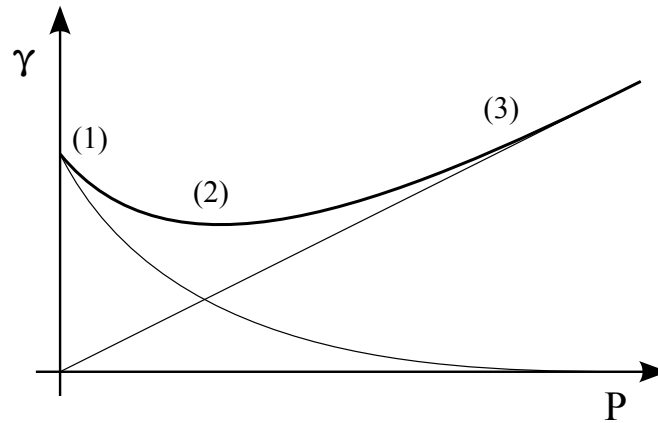


Abbildung 3.1: Halbwertsbreiten eines Linienprofils als Funktion des Drucks. (1) Doppler-Regime (2) Dicke-Minimum (3) Kollisions-Regime (in Anlehnung an [Bul11] und [Rao87]).

Das Voigt-Profil lautet dann:

$$F_V(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_D(\tilde{x}') F_L(x - \tilde{x}', y) d\tilde{x}' = \frac{y}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\tilde{x}'^2)}{(x - \tilde{x}')^2 + y^2} d\tilde{x}' .$$

Im Allgemeinen ist die Faltung im Frequenzraum analytisch nicht lösbar. Die Berechnung kann entweder numerisch erfolgen oder aber analytisch im Zeitbereich unter Verwendung der Fourier-Transformation. Alternativ kann man auch auf Näherungslösungen zurückgreifen. Eine vergleichsweise einfache Näherung, die für die meisten Anwendungen brauchbare Ergebnisse liefert, ist gegeben durch [Liu01]:

$$F_V(\tilde{\omega}, \Gamma_L, \gamma_D) = F_V(\tilde{\omega}, \Gamma_V) = c_L F_L(\tilde{\omega}, \Gamma_V) + c_D F_D(\tilde{\omega}, \Gamma_V),$$

mit den Koeffizienten c_D der Doppler-Funktion und c_L der Lorentz-Funktion, die sich aus einem Polynom zweiter Ordnung zusammensetzen, sowie der Halbwertsbreite γ_L des Voigt-Profiles, das wiederum näherungsweise durch

$$\Gamma_V = \frac{1}{2} \left(\tilde{c}_1 \Gamma_L + \sqrt{\tilde{c}_2 \Gamma_L^2 + \tilde{c}_3 \gamma_D^2} \right)$$

mit entsprechenden Konstanten \tilde{c}_1 , \tilde{c}_2 und \tilde{c}_3 berechnet werden kann [Oli77]. Bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit der Voigt-Näherung wird in der Regel der Humlicek-Algorithmus herangezogen [Hum82]. Auf Basis der komplexen Funktion (Faddeeva-Funktion)

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x - t + iy} dt \quad (3.14)$$

kann eine Gleichung für die Lorentz-Funktion aufgestellt werden, die dem Realteil der Fehlerfunktion entspricht [Sch92]:

$$F_V(x, y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} [W(x, y)] .$$

Der Imaginärteil der Funktion, der den Dispersionsanteil der Voigt-Funktion widerspiegelt, kann für eine effiziente Berechnung der Ableitung der Voigt-Funktion verwendet werden und wird insbesondere zur Beschreibung eines asymmetrischen Linienprofils eingesetzt [Bul11]. Ein in vielen

Bereichen nützlicher Zusammenhang zwischen der Faddeeva-Funktion und der komplexen Fehlerfunktion sei an dieser Stelle der Vollständigkeit halber aufgeführt:

$$W(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz) .$$

Eine kurze Übersicht über verschiedene Näherungsmethoden sowie ein Algorithmus für eine schnelle Berechnung der Voigt-Funktion kann [Wel99] entnommen werden. Di Rocco liefert schließlich einen exakten Ausdruck für das Voigt-Profil [DiR05], allerdings in Form einer Reihenentwicklung, sodass dieses Verfahren für eine effiziente Nutzung auf dem Gebiet der atmosphärischen Fernerkundung für Berechnung von aufeinanderfolgenden Linien nicht in Frage kommt. Eine schematische Darstellung der bisher diskutierten Druckabhängigkeit der Profildfunktion ist in Abbildung 3.1 enthalten. Vergleichbare Abbildungen mit einer tiefgreifenderen Beschreibung (zum Teil mit experimentellen Messungen unterlegt) werden z.B. in [Bul11], [Ger68], [Mur72] oder [Rao87] aufgeführt.

3.1.5 Galatry Profil

Die in diesem Abschnitt betrachtete Galatry-Funktion stellt eine Erweiterung des Diffusionsmodells von Wittke und Dicke dar [Wit56]. Das Dicke-Modell liefert zwar brauchbare Ergebnisse für den Übergangsbereich vom Doppler-Regime hin zum Kollisions-Regime, hat aber gewisse Schwächen für den Grenzfall sehr niedriger Drücke. Es wird zwischen zwei unterschiedlichen Modellen unterschieden, die den Molekülzustand nach der Kollision betreffen, die sogenannten Soft-Collision- und die Hard-Collision-Modelle. Bei den Soft-Collision-Modellen, zu denen das Galatry-Modell gehört, nimmt man an, dass eine maßgebliche Geschwindigkeitsänderung nur durch eine große Anzahl von Kollisionen hervorgerufen wird. Diese Annahme gilt z.B. für ein schweres Spurengas in einer aus leichten Gasen zusammengesetzten Atmosphäre. Die internen und externen Zustände werden weiterhin als statistisch unabhängig betrachtet, d.h. die Kollisionen haben keine Auswirkung auf den inneren Molekülzustand. Die geringen Geschwindigkeitsänderungen der Moleküle nach dem Stoßprozess werden ausgehend von der Brown'schen Bewegung durch Chandrasekhars Diffusionsgleichung [Cha43] beschrieben. Die Diffusionsgleichung liefert schließlich die für die Berechnung des Galatry-Profiles benötigte Autokorrelationsfunktion [Bul11]:

$$\Phi_G(t) = \exp \left[-i\omega_0 t \right] \exp \left[-(\Gamma + i\Delta)t - \frac{1}{2} \left(\frac{kv}{\beta} \right)^2 \left(\beta t - 1 + \exp(-\beta t) \right) \right] . \quad (3.15)$$

Hierin enthalten ist die Kollisionsrate β , die folgenden Zusammenhang mit der Diffusionskonstanten D und der Abklingzeit τ aufweist:

$$\beta = \frac{k_B T}{mD} \approx \frac{1}{\tau} . \quad (3.16)$$

Die Kollisionsrate ist hier noch keine Funktion der Geschwindigkeit. Sie geht lediglich aus der durch Kollisionen verursachten mittleren Geschwindigkeitsänderung hervor und wird auch als dynamischer Reibungskoeffizient bezeichnet. Die Autokorrelationsfunktion enthält neben dem bekannten Term für die Druck-Verschiebung und Verbreiterung einen zusätzlichen Korrekturterm für die Doppler-Verbreiterung. Für β und Γ wird angenommen, dass beide proportional zum Druck sind [Bul11]. Das Galatry-Profil (GP), das mittels einer numerischen Fourier-Transformation berechnet werden kann, lautet dann [Gal61][Var84]:

$$F_G = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{\frac{1}{2z} + y - ix} M \left(1; 1 + \frac{1}{2z^2} + \frac{y - ix}{z}; \frac{1}{2z^2} \right) \right] \equiv \operatorname{Re} [J_G(x, y, z)] , \quad (3.17)$$

mit den neuen dimensionslosen Variablen $x, y, z \equiv \sqrt{\ln(2)}\beta/\gamma_D$, der sog. konfluenten hypergeometrischen Funktion M und der neu definierten komplexen Galatry-Funktion J_G , die analog zur komplexen Voigt-Funktion einen zusätzlichen Dispersionsanteil enthält [Har08]. Im Grenzfall hoher Drücke geht die Galatry-Funktion in die Voigt bzw. Lorentz-Funktion über, wie aus einer Reihenentwicklung der Exponentialfunktion hervorgeht:

$$\exp(-\beta t) \approx 1 - \beta t + \frac{(\beta t)^2}{2} \Rightarrow \Phi_G(t) \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} \Phi_V(t) \text{ bzw. } \Phi_L(t) .$$

Eine Näherung für die Reduzierung der Linienbreite der Profilkurve aufgrund intermolekularer Kollisionen liefert unter anderem [Koc00], nicht nur für das gerade geschilderte Soft-Collision Modell (Galatry Profil), sondern auch für das anschließend betrachtete Rautian-Sobel'man Modell, das zu den Hard-Collision Modellen gezählt wird.

3.1.6 Rautian-Sobel'man Profil

Das Hard-Collision Modell von Rautian und Sobel'man beruht auf der Annahme, dass die aktiven Moleküle eine vergleichsweise geringe Masse im Bezug auf die sie umgebende Atmosphäre haben. Ein einzelner Stoß mit einem schweren Molekül kann den Bewegungszustand eines Absorbers so stark verändern, dass die Information über den Anfangszustand komplett verloren geht. Die Bewegungszustände zu Beginn und am Ende des Stoßprozesses werden als unabhängig voneinander betrachtet. Das Rautian-Sobel'man-Profil als Funktion der komplexen Fehlerfunktion W ist schließlich gegeben durch [Bul11][Har08]:

$$F_R(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y + z)} \right] , \quad (3.18)$$

mit den zuvor eingeführten dimensionslosen Variablen x, y und z . Ursprünglich wurden die theoretischen Grundlagen des Modells unkorrelierter harter Stöße von Nelkin und Gathak ausgearbeitet [Nel64]. Rautian und Sobel'man erweiterten dieses Modell daraufhin um einen zusätzlichen Term, der die Druck-Verbreiterung mit einbezieht [Rau66]. Beide Profilbezeichnungen für das Modell werden häufig synonym verwendet: Rautian-Sobel'man-Profil (RSP) bzw. Nelkin-Gathak-Profil (NGP). Die Linienformen, die aus den Hard- und Soft-Collision Modellen hervorgehen, unterscheiden sich nur marginal, obwohl die theoretischen Annahmen bezüglich des Stoßprozesses grundlegend verschieden sind. Wie aus zahlreichen Experimenten hervorgeht [Lan98][Var84], sind beide Modelle in der Lage, die beobachteten Effekte deutlich besser abzubilden als die reine Voigt-Funktion. Im Grenzfall verschwindender Geschwindigkeitsänderungen nach der Kollision ($\beta \rightarrow 0$) reduziert sich das Modell auf das Voigt-Profil. Im entgegengesetzten Fall hoher Drücke ($\beta \rightarrow \infty$) nähert sich die Funktion der reinen Druck-Verbreiterung an (Lorentz-Profil). Während die aus den letzten beiden Modellen abgeleiteten Linienbreiten der Stoßverbreiterung nahezu übereinstimmen, sind die Kollisionsraten des Galatry-Profils für geringere Drücke größer als diejenigen des Rautian-Sobel'man-Profils. Der Unterschied nimmt allerdings mit zunehmendem Druck immer weiter ab [Bul11]. Eine Übersicht über die bisher behandelten Profilkurven kann z.B. der Veröffentlichung von Duggan et al. [Dug97] entnommen werden, in der sich auch eine graphische Aufarbeitung der Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Modellansätzen wiederfindet.

3.2 Geschwindigkeitsabhängige Profilmodelle

3.2.1 Speed-Dependent Voigt Modell

Das theoretische Modell eines Linienprofils auf Basis einer Stoßverbreiterung, das sich aus einer gewichteten Summe von Lorentz-Funktionen mit unterschiedlichen Absorbergeschwindigkeiten zusammensetzt, wurde zuerst von Berman aufgestellt [Ber72] und im Anschluß durch Pickett weiterentwickelt [Pic80]. Die nach den Autoren benannte Berman-Pickett-Theorie beschreibt die Abhängigkeit der Abklingrate $\hat{\Gamma}$ von der Absorbergeschwindigkeit v , die zur folgenden geschwindigkeitsabhängigen Voigt-Funktion führt (Speed-Dependent Voigt-Profil, SDVP) [Boo07]:

$$\Phi_{\text{SDV}}(t) = \exp[-i\omega_0 t] \frac{\exp\left[-\left(\hat{\Gamma}_0 - \frac{3}{2}\hat{\Gamma}_2\right)t\right]}{\left(1 + \hat{\Gamma}_2 t\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{1 + \hat{\Gamma}_2 t} \left(\frac{\omega_0 v_a t}{2c}\right)^2\right]. \quad (3.19)$$

Hierin enthalten ist die semiempirische zur quadratischen Geschwindigkeit proportionale Abklingrate $\hat{\Gamma}(v)$, die von Rohart et al. vorgeschlagen wurde [Roh94]:

$$\hat{\Gamma}(v) = \hat{\Gamma}_0 + \hat{\Gamma}_2 \left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^2 - \frac{3}{2} \right], \quad (3.20)$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_0 , der mittleren phänomenologischen Relaxationsrate $\hat{\Gamma}_0 = \langle \hat{\Gamma}(v) \rangle$ und der charakteristischen geschwindigkeitsabhängigen Abklingrate $\hat{\Gamma}_2$. Beide Parameter stellen im Allgemeinen komplexe Größen dar und sind in erster Näherung proportional zum Druck [Bul11]. Ein analytischer Ausdruck des quadratischen SDV-Profiles wird von Boone et al. zur Verfügung gestellt [Boo07]:

$$F_{\text{SDV}}(\omega) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2mc^2}{\omega_0 k_B T}} \operatorname{Re} \left[\exp(z_1^2) \operatorname{erfc}(z_1) - \exp(z_2^2) \operatorname{erfc}(z_2) \right]. \quad (3.21)$$

Diese Gleichung enthält zwei komplexen Zahlen z_1 und z_2 , die den Real- und Imaginärteil der Linienparameter Γ_0 und Γ_2 enthalten. Definiert sind die Parameter wie folgt:

$$\hat{\Gamma}_0 = \Gamma_0 - i\Delta_0, \quad \hat{\Gamma}_2 = \Gamma_2 - i\Delta_2. \quad (3.22)$$

Die Realteile beschreiben die gewöhnliche Druck-Verbreiterung Γ_0 bzw. die durch Stöße induzierte Verjüngung des Linienprofils Γ_2 . Die Imaginärteile hingegen entsprechen der Druck-Verschiebung Δ_0 bzw. der asymmetrischen Verformung Δ_2 des Linienprofils. Im Gegensatz zum Galatry- und Rautian-Sobel'man-Modell wirkt sich die Verjüngung des Linienprofils nicht nur auf den Bereich niedriger Drücke aus, sondern umfasst insbesondere auch Atmosphären mit hohen Drücken.

Speed-Dependent Galatry Modell: Das Speed-Dependent Galatry Modell vereint das Linienprofil des SDV-Modells mit demjenigen des Galatry-Modells. Die Autokorrelationsfunktion, die sowohl die durch Stöße hervorgerufene Geschwindigkeitsänderung der Moleküle als auch die Abhängigkeit des Prozesses von der Geschwindigkeit des Absorbers abdeckt, lautet [Ciu97]:

$$\Phi_{\text{SDG}}(t) = \exp(-i\omega_0 t) \exp\left[-\left(\frac{kv_r}{2\beta}\right)^2 (2\beta t - 3 + 4\exp(-\beta t) - \exp(-2\beta t))\right] \quad (3.23)$$

$$\times \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dv_r v_r^2 \exp(-v_r^2) \operatorname{sinc} \left[(1 - \exp(-\beta t)) \frac{kv^2}{\beta v_0} \right] \exp [i\Delta(v_r v_0)t - \Gamma(v_r v_0)t] ,$$

mit der Druck-Verbreiterung Γ , der Druck-Verschiebung Δ , der Kollisionsrate β und der relativen Molekülgeschwindigkeit $v_r = v/v_0$. Der erste Grenzfall einer verschwindenden Kollisionsrate $\beta = 0$ vernachlässigt die durch Kollisionen verursachten Geschwindigkeitsänderungen, berücksichtigt aber die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Relaxationsrate und führt schließlich zur bekannten Speed-Dependent Voigt-Funktion. Im entgegengesetzten zweiten Grenzfall bleiben die zusätzlichen Verbreiterungs- und Verschiebungsparameter unberücksichtigt (d.h. $\gamma_2 = 0$ und $\delta_2 = 0$), sodass man eine Galatry-Funktion erhält. Obwohl die Autokorrelationsfunktion aufgrund der zahlreichen neu hinzugekommenen Terme zunehmend unübersichtlich wird, lässt sich die daraus resultierende Profildfunktion glücklicherweise auf die bereits hergeleitete Galatry-Funktion zurückführen. Das Speed-Dependent Galatry-Profil (SDGP) lautet dann [Var84]:

$$F_{\text{SDG}}(x, y, z, \zeta, s) = F_{\text{G}}(x, y, Z) ,$$

mit den bekannten dimensionslosen Variablen x, y, z und s , der reduzierten Variable ζ , die mit der gesamten Kollisionsfrequenz Ω identifiziert wird ($\zeta = \Omega/\gamma_D$), der neu hinzukommenden Variablen $Z = z(1 - y/\zeta) - isz/\zeta$ sowie der Einschränkung $y, s, z \leq \zeta$.

Speed-Dependent Rautian Modell: Eine Erweiterung des Hard-Collision Modells von Rautian und Sobel'man, die die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druck-Verbreiterung und Verschiebung mit einbezieht, führt zum Speed-Dependent Rautian-Sobel'man-Profil (SDRP oder SDRSP). Die Autokorrelationsfunktion (3.23) des vorherigen Abschnitts geht aus einem übergeordneten Modell hervor, das neben dem Galatry- und der SDV-Modell auch das Rautian-Sobel'man-Modell mit einschließt. Die gesuchte Profildfunktion erhält man wie zuvor gesehen mit einer Variablentransformation [Var84][Bul11]:

$$F_{\text{SDR}}(x, y, \zeta, s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, \chi)}{1 - \sqrt{\pi}(\zeta - y - is)W(x, \zeta)} \right] . \quad (3.24)$$

Die dimensionslosen Variablen müssen folgender Bedingung genügen: $y, s \leq \zeta$. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei der Auswertung der Laborspektren die Speed-Dependent Rautian-Sobel'man-Profilfunktion verwendet, da das Methanmolekül in einer Luftatmosphäre als leicht anzusehen ist. Die Anwendung unterschiedlicher Profilmolelle führt häufig zu unterschiedlichen Ergebnissen für die gleichen Parameter. Somit ist eine Übertragung der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Profildfunktionen nicht ohne Weiteres möglich.

3.2.2 Hartmann-Tran Modell

Für die praktische Umsetzung und eine schnelle Prozessierung der Profildfunktion bietet sich das pCqSDHC-Modell (partially-Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision Model) an, das eine Vielzahl der vorgestellten Modelle beinhaltet. Die Profildfunktion (HTP), deren Bezeichnung sich im Folgenden auf die Autoren Hartmann und Tran bezieht, lautet [Tra13]:

$$F_{\text{HT}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{A(\omega)}{1 - \left(N_{\text{VC}} - \eta \left(\hat{\Gamma}_0 - \frac{3}{2} \hat{\Gamma}_2 \right) \right) A(\omega) + (\eta \hat{\Gamma}_2 / \bar{v}^2) B(\omega)} \right] \quad (3.25)$$

mit der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit \bar{v} aus Gleichung (3.3) sowie den Parametern $\hat{\Gamma}_0, \hat{\Gamma}_2$ aus Gleichung (3.22). Der Bezeichnung des Modells kann man entnehmen, dass die quadratische Geschwindigkeitsabhängigkeit (3.20) angesetzt wurde. Die zeitliche Korrelation zwischen den kollisionsinduzierten Änderungen der Molekülgeschwindigkeit und den Rotationszuständen des Moleküls wird über den Parameter η berücksichtigt. Die Geschwindigkeitsänderungen (Velocity Change, VC), die mit den intermolekularen Kollisionen verbunden sind, werden im Rahmen des Hard-Collision-Modells über den Frequenzparameter N_{VC} berücksichtigt. Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle wird schließlich über die Funktionen $A(\omega)$ und $B(\omega)$ in die Rechnung mit einbezogen. Die Parameter $N_{VC}, \Gamma_0, \Gamma_2, \Delta_0$ und Δ_2 sind proportional zum Druck P , während ω_0 und η als Konstanten betrachtet werden:

$$\Gamma_0(P) = P \gamma_0, \quad \Gamma_2(P) = P \gamma_2, \quad \Delta_0(P) = P \delta_0, \quad \Delta_2(P) = P \delta_2, \quad N_{VC}(P) = P \nu_{VC}.$$

Für die Parameter einer Gasmischung, in der das aktive Gas mit sich selbst und mit den anderen Bestandteilen des Gemischen interagiert, gilt:

$$N_{VC} = \sum_i p_i N_{VC}^{(i)}, \quad \Gamma(\nu) - i\Delta(\nu) = \sum_i p_i \left[\Gamma^{(i)}(\nu) - i\Delta^{(i)}(\nu) \right],$$

$$\eta [\Gamma(\nu) - i\Delta(\nu)] = \sum_i \eta^{(i)} p_i \left[\Gamma^{(i)}(\nu) - i\Delta^{(i)}(\nu) \right].$$

Die jeweiligen molaren Anteile der Spezies i der Gasmischung seien p_i , und deren Parameter $N_{VC}^{(i)}, \eta^{(i)}, \Gamma^{(i)}$ und $\Delta^{(i)}$, die beim Stoßprozess beteiligt sind. Das qSDG-Modell, das in diesem Modell nicht direkt enthalten ist, wird über die Näherung $\nu_{VC} = 3/4 \beta$ gewonnen. Durch Null-Setzen des Parameters η erhält man das hier benötigte und verwendete qSDR-Profil. Eine Gegenüberstellung diverser Profildfunktionen sowie eine kurze Diskussion zu den Vorteilen der HT-Profilfunktion finden sich in der Veröffentlichung von Tennyson et al. wieder [Ten14].

3.3 Line-Mixing

Die bisherige Vorstellung, dass Spektrallinien einer Absorptionsbande als isoliert betrachtet und jegliche Interferenzen zwischen den Linien ausgeschlossen werden können, muss unter bestimmten Voraussetzungen aufgegeben werden. Abbildung 3.2 stellt auf der linken Seite zwei benachbarte Linien eines Absorbers dar, deren Abstand zunehmend reduziert wird. Die Summe beider Linien, wie sie bei voneinander entkoppelten Spektrallinien zu erwarten wäre, wurde mit einer dünnen Linie angedeutet. In der Realität beobachtet man jedoch davon abweichende Strukturen, die mit dem sog. Line-Mixing Effekt erklärt werden können [Bar58] (line mixing, line coupling, line interference). Wie man der Abbildung entnehmen kann, verformt sich das Spektrum bei kleinen Linienabständen derart, dass die Linienflügel auf beiden abgewandten Seiten abnehmen, während die Absorption zwischen den Linien weiter zunimmt (durchgezogene dicke Linie). Dies hat eine asymmetrische Verformung beider Spektrallinien zur Folge, die in den bisherigen Profildfunktionen in dieser Form noch unberücksichtigt blieb. Verschiedene Bedingungen müssen erfüllt werden, damit dieser Effekt zustande kommt (siehe hierzu [Har08]). Zum einen müssen die Spektrallinien zur gleichen Spezies gehören. Ausgeschlossen werden kann der Line-Mixing Effekt auch bei unterschiedlichen Isotopologen einer Spezies. Des Weiteren müssen sie eng genug zusammenliegen (bzw. die Druck-Verbreiterung so groß sein), sodass es zu einem deutlichen Überlapp der Linienflügel kommt. Zudem dürfen die unteren Energieniveaus der Spektrallinien nicht allzu weit voneinander entfernt sein. Die Energiedifferenz muss hierbei geringer sein als die durchschnittliche Energieübertragung intermolekularer Kollisionen. Ein Teil diese Bedingungen

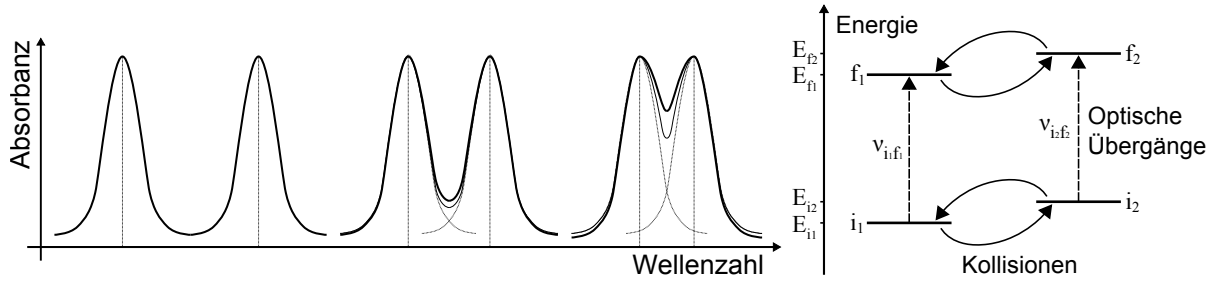


Abbildung 3.2: Line-Mixing Effekt mit sich überlappenden Linienflügeln zweier benachbarter Absorptionslinien und abnehmendem Linienabstand (links). Durch einen Kollisionsprozess gestörten Absorptionsvorgang im Zusammenhang mit dem Line-Mixing Effekt mitsamt den zugehörigen Energieniveaus (rechts) [Har08].

wurde in Abbildung 3.2 auf der rechten Seite schematisch dargestellt. Kommt es während des Absorptionsvorgangs eines aktiven Moleküls zur Kollision mit einem zweiten Molekül (inelastischer Stoß), so kann sich das untere (oder das obere) Rotationsniveau des Absorbers ändern. Infolge dessen wird eine Art Mischzustand zweier Energieübergänge hervorgerufen, der sich in der zuvor beschriebenen Zunahme der Absorption zwischen den Spektrallinien äußert. Das Verhältnis des sog. detaillierten Gleichgewichts (detailed balance relation), das durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung vorgegeben ist, zeigt, wie der Austauschterm der Kollisionen (bei vorhandenem Line-Mixing) die Intensitätsübertragung von den schwachen Linien hin zu den starken bevorzugt. Sei ρ_j die relative Gleichgewichtspopulation der Linie j im Anfangszustand und $(i \leftarrow j)$ die Intensitätsübertragung der Linie j hin zur Linie i , dann gilt [Har08]:

$$(1 \leftarrow 2) \rho_2 = (2 \leftarrow 1) \rho_1 .$$

Die Intensitätsverschiebung erfolgt somit in Richtung des gemeinsamen Schwerpunktes. Vorausgesetzt, dass die Binary-Collision-Näherung bei ausreichend niedrigen Gasdichten sowie die Impact-Näherung für zeitlich kurze Stoßprozesse weiterhin Gültigkeit haben, ist die Profilmfunktion im thermodynamischen Gleichgewicht gegeben durch [Fan63][BR66][Ber98]:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\vec{\mu}^\dagger (\vec{\omega} - \vec{\omega}_0 - i \mathbf{W})^{-1} \vec{\rho} \vec{\mu} \right] , \quad (3.26)$$

mit der Relaxationsmatrix \mathbf{W} , deren Diagonalelemente $\hat{\Gamma}_i$ die gewöhnlichen Druck-Verbreiterungs- und Druck-Verschiebungsparameter enthalten. In den Off-Diagonalelementen der Matrix werden die Intensitätsübertragungen zwischen den Linien berücksichtigt. Gemäß dem detaillierten Gleichgewicht sind diese nicht unabhängig voneinander und es gilt: $\rho_i W_{ij} = \rho_j W_{ji}$. Während sich der Vektor $\vec{\mu}$ aus den Komponenten des Übergangsdipolmoments zusammensetzt (aus dem sich wiederum die Linienintensitäten ableiten lassen), können die Kreisfrequenz ω und Resonanzfrequenzen ω_i in einer Diagonalmatrix $\vec{\omega} - \vec{\omega}_0$ zusammengefasst werden:

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \end{pmatrix} , \quad \vec{\omega} - \vec{\omega}_0 = \begin{pmatrix} \omega - \omega_0 & 0 & \cdots \\ 0 & \omega - \omega_1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} , \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_1 & W_{12} & \cdots \\ W_{21} & \hat{\Gamma}_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Für den Spezialfall einer reinen Lorentz-Profilmfunktion lässt sich obige Gleichung nach einer Umformulierung und Diagonalisierung wie folgt als Summe über alle Linien i darstellen [Rao92][Ber98]:

$$F(\nu) = \frac{N}{\pi} \sum_i \frac{p_i \gamma_i}{(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2} + \frac{q_i (\nu - \nu_i)}{(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2} . \quad (3.27)$$

In dieser Gleichung definieren sich die Parameter p_i , q_i , γ_i und ν_i über die Elemente der (komplexen) Diagonalmatrizen Λ und Ω wie folgt:

$$p_i = \operatorname{Re}[\Omega_{ii}] , \quad q_i = \operatorname{Im}[\Omega_{ii}] , \quad \gamma_i = \operatorname{Im}[\Lambda_i] + P\gamma_D , \quad \nu_i = \operatorname{Re}[\Lambda_i] .$$

Für die Diagonalmatrizen gilt [Pin00]:

$$\Omega = \mathbf{A}^{-1} \rho \vec{\mu} \vec{\mu}^\dagger \mathbf{A} , \quad \Lambda = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{A} , \quad \mathbf{G} = \vec{\nu}_0 + i \mathbf{P} \mathbf{W} .$$

Die Matrix \mathbf{A} wurde hierbei zur Diagonalisierung der Matrix \mathbf{G} benötigt. Jede Komponente des gesamten Linienprofils besteht aus einem symmetrischen Anteil (der Lorentz-Funktion) und einem asymmetrischen Anteil (der Dispersionsfunktion). Im Grenzfall niedriger Drücke nimmt die Matrix \mathbf{G} eine Diagonalform an und enthält die Übergangsfrequenzen der Spektrallinien. Bisher wurden noch keine Näherungen angesetzt, wodurch die praktische Anwendung für eine große Anzahl an Spektrallinien zumindest erschwert wird. Aus diesem Grund sollen nun Näherungen der Line-Mixing-Funktion vorgestellt werden, mit denen sich dieser Mangel beheben lässt.

Line-Mixing erster Ordnung: Eine Näherung der allgemeinen Line-Mixing Profildfunktion (3.26), die auf einem störungstheoretischen Ansatz beruht und sich aufgrund ihrer einfachen Umsetzung bei schwachen Linieninterferenzen anbietet, stellt die von Rosenkranz hergeleitete Line-Mixing Näherung erster Ordnung (LM1) dar [Ros75]:

$$F_{\text{LM1}}(\omega) = \frac{N}{\pi} \sum_i S^{(i)} \left[\frac{\Gamma^{(i)}}{(\omega - \omega_0^{(i)} - \Delta^{(i)})^2 + (\Gamma^{(i)})^2} + \frac{Y^{(i)} (\omega - \omega_0^{(i)} - \Delta^{(i)})}{(\omega - \omega_0^{(i)} - \Delta^{(i)})^2 + (\Gamma^{(i)})^2} \right] ,$$

mit dem neu hinzugekommenen Parameter [Bul11]:

$$Y^{(i)} = 2 \sum_{i \neq j} \frac{\mu^{(j)}}{\mu^{(i)}} \frac{W_{ji}}{(\omega_0^{(i)} - \omega_0^{(j)})} .$$

Hier gilt zudem die Einschränkung $\sum_i S_i Y_i = 0$, die aus dem detaillierten Gleichgewicht (detailed balance) hervorgeht. Im Gegensatz zu dieser Näherung, in der die Off-Diagonalelemente rein reelle Größen darstellen, ersetzte Lavorel et al. [Lav90] diese durch einen allgemeinen komplexen Ansatz [Ber98]. Ausgehend von der Lorentz-Profilfunktion erhält man dann:

$$F_{\text{LM1}}(\nu) = \frac{N}{\pi} \sum_i S^{(i)} \left[\frac{P\gamma_0^{(i)} (1 - Pz_0^{(i)})}{(\nu - \nu_0^{(i)} - P\delta_0^{(i)})^2 + (P\gamma_0^{(i)})^2} + \frac{Py_0^{(i)} (\nu - \nu_0 - P\delta_0^{(i)})}{(\nu - \nu_0^{(i)} - P\delta_0^{(i)})^2 + (P\gamma_0^{(i)})^2} \right] , \quad (3.28)$$

mit den Linienparametern

$$\gamma_0^{(i)} = \operatorname{Re}[W_{ii}] + \gamma_D , \quad \delta_0^{(i)} = \operatorname{Im}[W_{ii}] , \quad y_0^{(i)} + iz_0^{(i)} = 2 \sum_{i \neq j} \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{W_{ji}}{(\nu_i - \nu_j)} \quad \text{und} \quad S^{(i)} = \rho_i \mu_i^2 .$$

Die Parameter $y_0^{(i)}$ und $z_0^{(i)}$ stellen hier den Real- bzw. Imaginärteil der Line-Mixing-Koeffizienten erster Ordnung in der Einheit atm^{-1} dar. Bei den meisten Anwendungen wird allerdings der komplexe Anteil gleich Null gesetzt, da sich die Imaginäranteile weitgehend gegenseitig kompensieren. Der verbleibende reelle Parameter y_0 , der dann auch als Rosenkranz-Koeffizient erster Ordnung bezeichnet wird, gibt das Verhältnis des Dispersionsanteils $p_{(i)}$ zum Lorentz-Anteil $q_{(i)}$ vor. Weiterhin wird angenommen, dass der Dispersionsanteil linear mit dem Druck zunimmt

[Ber98][Pin97], sodass $Y_0(P) = P y_0$ gilt. In dieser Arbeit wurde das von Hartmann und Tran vorgeschlagene Line-Mixing-Profil umgesetzt [Tra13]:

$$F_{\text{LM1}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[(1 + iY) \hat{F}_{\text{HT}}(\omega) \right] = \frac{1}{\pi} \left[\operatorname{Re}(\hat{F}_{\text{HT}}(\omega)) + Y \operatorname{Im}(\hat{F}_{\text{HT}}(\omega)) \right], \quad (3.29)$$

bei der das Lorentz-Profil im Wesentlichen durch das übergeordnete komplexe HT-Profil \hat{F}_{HT} ersetzt wurde. Die Profildfunktion kann von nun an insofern als isoliert betrachtet werden, als dass sie nicht mehr gemeinsam mit den interferierenden Linien über die Relaxationsmatrix berechnet werden muss. Das bisher verwendete Summenzeichen, das zunächst noch aus Gleichung (3.27) mitgeführt wurde, kann folglich in der letzten Gleichung entfallen. Bei der Auswertung der Laborspektren hat sich jedoch gezeigt, dass der hier betrachtete Spektralbereich an zahlreichen Stellen von starkem Line-Mixing betroffen ist, sodass die Profildfunktion um einen weiteren Näherungsterm erweitert wurde, auf den im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Line-Mixing zweiter Ordnung: Für Spektrallinien mit starkem Line-Mixing kann es zu Problemen bei der Anpassung der Profildfunktion an die gemessenen Spektren kommen, die auf die Rosenkranz-Näherung erster Ordnung zurückzuführen sind. Hierbei kann man auf eine Näherung zweiter Ordnung (LM2) zurückgreifen, die von Smith [Smi81] aufgestellt wurde und den Rosenkranz-Term erster Ordnung beibehält:

$$F_{\text{LM2}}(\omega) = \frac{N}{\pi} \sum_i S^{(i)} \left[\frac{(1 + G^{(i)}) \Gamma^{(i)} + Y^{(i)} (\omega - \omega_0^{(i)} - \Delta^{(i)} - D^{(i)})}{(\omega - \omega_0^{(i)} - \Delta^{(i)} - D^{(i)})^2 + (\Gamma^{(i)})^2} \right],$$

mit den zusätzlichen Parametern zweiter Ordnung $G^{(i)} = P^2 g^{(i)}$ und $D^{(i)} = P^2 d^{(i)}$, die proportional zum quadratischen Druck sind. Durch Einsetzen der Druckabhängigkeit erhält man eine Profildfunktion, die direkt mit Gleichung (3.28) verglichen werden kann [Ber98]:

$$F_{\text{LM2}}(\nu) = \frac{N}{\pi} \sum_i S^{(i)} \left[\frac{(1 + P^2 g^{(i)}) P \gamma_0^{(i)} + P y_0^{(i)} (\nu - \nu_0^{(i)} - P \delta_0^{(i)} - P^2 d^{(i)})}{(\nu - \nu_0^{(i)} - P \delta_0^{(i)} - P^2 d^{(i)})^2 + (P \gamma_0^{(i)})^2} \right].$$

Mit dem LM2-Parameter $g^{(i)}$ lässt sich somit der Realanteil (hier der Lorentzterm) stärker gewichten, während der LM2-Parameter $d^{(i)}$ eine zusätzliche druckinduzierte Verschiebung bewirkt. Beide Parameter machen sich jedoch bedingt durch die quadratische Druckabhängigkeit erst bei hohen Drücken bemerkbar. Für die quadratische Druck-Verschiebung gilt [Ber98]:

$$\delta^{(i)} = \sum_{i \neq j} \frac{W_{ij} W_{ji}}{\nu_j - \nu_i}.$$

Der quadratische Koeffizient der Linienstärke ist gegeben durch [Ber98]:

$$g^{(i)} = \sum_{i \neq j} \frac{W_{ij} W_{ji}}{\nu_j^2} - \left[\sum_{i \neq j} \frac{\mu_j W_{ji}}{\mu_i \nu_j} \right]^2 + 2 \sum_{i \neq j} \frac{\mu_j W_{ji} W_{ii}}{\mu_i \nu_j^2} - 2 \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq j} \frac{\mu_j W_{jk} W_{ki}}{\mu_i (\nu_j)(\nu_{ki})}.$$

In der Notation des HT-Profiles (siehe Gleichung (3.29)) erhält man schließlich:

$$F_{\text{LM2}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \left[(1 + G) \operatorname{Re}(\hat{F}_{\text{HT}}(\omega)) + Y \operatorname{Im}(\hat{F}_{\text{HT}}(\omega)) \right] \quad (3.30)$$

mit

$$Y(P) = P y , \quad G(P) = P^2 g , \quad D(P) = P^2 d .$$

Während der lineare Anteil der Druck-Verschiebung δ_0 bereits im HT-Profil implementiert ist, empfiehlt es sich, die quadratische Druck-Verschiebung auf die Resonanzfrequenz der Spektrallinie zu verlagern, um z.B. Problemen bezüglich des Verhältnisses γ_0/γ_2 bzw. δ_0/δ_2 vorzubeugen, d.h.:

$$\omega_0 \rightarrow \omega_0 + P^2 d .$$

Durch die Verwendung der Line-Mixing Näherung zweiter Ordnung erhöht sich die Anzahl der Parameter um 3 pro Spektrallinie. Gleichzeitig wird allerdings eine aufwendige Berechnung des Spektrums mit der Relaxationsmatrix vermieden, die bei N gegebenen Linien zu $N \times N$ zusätzlichen Linienparametern führen würde. Obwohl sich die Anzahl über das detaillierte Gleichgewicht noch einmal reduzieren lässt, bleiben die Vorteile dieser Näherung bestehen. Im letzten nun folgenden Abschnitt des Kapitels wird die noch verbleibende angenommene Temperaturabhängigkeit aller Profilparameter einschließlich derer, die durch Line-Mixing hinzugekommen sind, zusammengefasst.

Temperaturabhängigkeit: Für den Druck-Verbreiterungs- bzw. den durch Stöße induzierten Verjüngungsparameter des HT-Profiles wird ein Temperaturkoeffizient n_γ eingeführt, der im Exponenten einer Potenzfunktion die relative Temperaturänderung T_{ref}/T berücksichtigt [Tra13]:

$$\Gamma_0(T) = \Gamma_0(T_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{n_\gamma} , \quad \Gamma_2(T) = \Gamma_2(T_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right)^{n_\gamma} . \quad (3.31)$$

Hierbei wurde die von HITRAN definierte Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ verwendet [Rot13]. Beide Parameter haben denselben Temperaturparameter im Exponenten, sodass das Verhältnis der Parameter Γ_2/Γ_0 bei dieser Annahme von Temperaturänderungen unberührt bleibt. Den Empfehlungen der Autoren Hartmann und Tran entsprechend ist der Frequenzparameter N_{VC} proportional zur relativen Temperaturänderung [Tra13]:

$$N_{VC}(T) = N_{VC}(T_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) .$$

Für die Druck-Verschiebung wurden bisher zahlreiche Ansätze verfolgt, von denen vier Varianten von Smith und Rinsland genauer betrachtet wurden [Smi92]. Die Autoren weisen in ihrer Veröffentlichung darauf hin, dass sich das Vorzeichen der Druck-Verschiebung bei Temperaturänderungen prinzipiell ändern kann. Deshalb schlagen sie vor, anstelle einer Potenzfunktion oder darauf aufbauenden Varianten eine einfache lineare Funktion zu verwenden. Wie zuvor wurde die gleiche lineare Temperaturfunktion für den Parameter Δ_2 der asymmetrischen Verformung übernommen:

$$\begin{aligned} \Delta_0(T) &= \Delta_0(T_{\text{ref}}) + (T_{\text{ref}} - T) n_\delta , \\ \Delta_2(T) &= \Delta_2(T_{\text{ref}}) + (T_{\text{ref}} - T) n_\delta , \end{aligned} \quad (3.32)$$

mit dem Temperaturkoeffizienten n_δ . Zumindest für den Druck-Verschiebungsparameter Δ_0 wurde dieser Ansatz bereits erfolgreich auf Methanspektren im $2.3 \mu\text{m}$ -Bereich angewendet [Dev94]. Für die restlichen Line-Mixing-Parameter wurde ebenfalls ein linearer Ansatz gewählt, da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass das Vorzeichen der Parameter auch hier bei Temperaturänderungen wechseln kann:

$$\begin{aligned} Y(T) &= Y(T_{\text{ref}}) + (T_{\text{ref}} - T) n_y , \\ G(T) &= G(T_{\text{ref}}) + (T_{\text{ref}} - T) n_g , \\ D(T) &= D(T_{\text{ref}}) + (T_{\text{ref}} - T) n_d , \end{aligned} \quad (3.33)$$

mit den Temperaturparametern für den Dispersionsanteil n_y , die Linienstärke n_g und die Linienverschiebung n_d . Alternativ hierzu setzten Strow et al. bei ihren Berechnungen eine Potenzfunktion der relativen Temperaturänderung für den Line-Mixing-Koeffizienten Y an, die sie mit einem Polynom dritten Grades multiplizierten [Str94]. Solche Ansätze wurden allerdings zum Teil aus Gründen der Komplexität (hohe Anzahl an zusätzlichen Parameter) nicht weiter verfolgt. Messungen zu den Temperaturparametern von Methan und deren Anwendung auf atmosphärische Retrieval wurden bereits von Mondelain et al. durchgeführt, allerdings beschränkt sich diese Arbeit auf ein vergleichsweise kleinen Spektralbereich (ν_3 -Bande bei etwa 2927 cm^{-1}) [Mon07]. Zudem wurde im Gegensatz zu dieser Arbeit ein Potenzansatz für den LM1-Parameter Y gewählt, wobei auf Line-Mixing-Effekte zweiter Ordnung verzichtet wurde.

Kapitel 4

Fourier-Spektrometrie

4.1 Interferometer

Die Funktionsweise vieler moderner Interferometer, die heutzutage in der Infrarotspektroskopie eingesetzt werden, entspricht derjenigen eines Zwei-Strahl-Interferometers, wie es bereits 1891 von Michelson entwickelt wurde [Mic91, Mic02]. Wie man Abbildung 4.1 entnehmen kann, besteht das Michelson-Interferometer im Wesentlichen aus einem Strahlteiler und zwei Spiegeln. Der Lichtstrahl einer Strahlungsquelle trifft zunächst auf einen Strahlteiler und wird von diesem in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Idealerweise erfolgt die Aufspaltung der Strahlung im gleichen Verhältnis unabhängig von der Wellenlänge des Lichts. Ein Teilstrahl wird vom Strahlteiler reflektiert, auf einen ortsfesten Spiegel geworfen und von diesem wieder Richtung Strahlteiler zurückgeworfen. Der zweite Teilstrahl passiert den Strahlteiler, fällt auf einen Spiegel, dessen Position jedoch verändert werden kann, und wird nach der Reflexion ebenfalls in Richtung Strahlteiler zurückgeworfen. Beide Teilstrahlen werden schließlich vom Strahlteiler zusammengeführt und auf einen Detektor gelenkt. Die optische Wegdifferenz zwischen den Teilstrahlen kann über den beweglichen Spiegel verändert werden, sodass sich konstruktive bzw. destruktive Interferenzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung ergeben. Nach der Rekombination beider Teilstrahlen wird die Intensität der resultierenden Strahlung von einem Detektor gemessen. Mit einem Interferometer dieser Bauart ist es nun möglich, die Strahlungsintensität als Funktion der optischen Wegdifferenz aufzuzeichnen. Ergebnis dieser Messung ist das sog. Interferogramm.

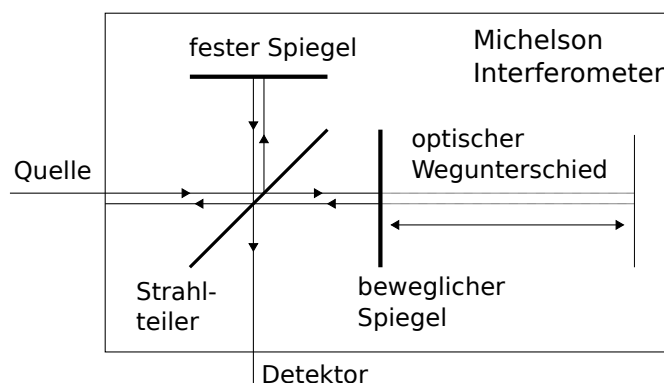


Abbildung 4.1: Aufbau eines Michelson-Interferometers, bestehend aus einem Strahlteiler, einem festen und einem beweglichen Spiegel. Der Lichtstrahl einer Quelle wird am Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die an den Spiegeln reflektiert werden. Die Teilstrahlen werden dann vom Strahlteiler wieder zusammengeführt und auf einen Detektor zur Auswertung des Signals gelenkt.

Interferogramm: Die Amplitude eines Interferogramms ist proportional zur Intensität der Quelle, zur Effizienz des Strahlteilers, zur Detektorempfindlichkeit sowie zum Verstärkungsfaktor der Elektronik. Mit Ausnahme der Intensität der Strahlung, die sich von Messung zu Messung ändern kann, können sämtliche Beiträge zum Interferogramm bei einer gegebenen Systemkonfiguration als konstant angesehen werden. Die konstanten Beiträge können mathematisch in einem Korrekturfaktor zusammengefasst werden. Der Beitrag der monochromatischen Intensität $\tilde{I}(\tilde{\nu}_0)$ zum Wechselspannungsanteil des Messsignals als Funktion der optischen Wegdifferenz δ ist demnach [Gri86]:

$$S(\delta) = 0.5 \tilde{K}(\tilde{\nu}_0) \tilde{D}(\tilde{\nu}_0) \tilde{I}(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta) ,$$

mit dem Korrekturfaktor $\tilde{K}(\tilde{\nu}_0)$ und der Detektorempfindlichkeit $\tilde{D}(\tilde{\nu}_0)$ für eine gegebene konstante Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$. Diese Funktion lässt sich schließlich noch weiter zusammenfassen, sodass man folgenden Ausdruck erhält:

$$S(\delta) = \tilde{S}(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0\delta) , \quad \tilde{S}(\tilde{\nu}_0) = 0.5 \tilde{K}(\tilde{\nu}_0) \tilde{D}(\tilde{\nu}_0) \tilde{I}(\tilde{\nu}_0) ,$$

mit der Intensität der Strahlung $\tilde{S}(\tilde{\nu}_0)$, bei der die signalverstärkenden bzw. -abschwächenden Eigenschaften des Interferometers berücksichtigt wurden. Hier sieht man bereits, dass $S(\delta)$ die Kosinus-Transformation der modifizierten Strahlungsintensität $\tilde{S}(\tilde{\nu}_0)$ darstellt. Erweitert man die Funktion auf den gesamten Spektralbereich, so erhält man:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} .$$

Bei einer optischen Wegdifferenz von Null sind die meisten Spektralanteile in Phase, d.h. es kommt vorwiegend zu konstruktiver Interferenz. Das Messsignal ist in diesem Bereich sehr variabel und fällt mit zunehmender optischer Wegdifferenz rasch ab. Der Ausschlag um den Nullpunkt wird als Centerburst bezeichnet. Der Begriff Fourier-Transformations-Spektroskopie leitet sich aus dem Verfahren zur Erlangung des Frequenzspektrums aus dem Interferogramm ab. Das Frequenzspektrum entspricht der Kosinus-Transformation des Interferogramms und lautet:

$$\tilde{S}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta .$$

In der Praxis kann die optische Wegdifferenz nicht bis in das Unendliche fortgesetzt werden. Eine endliche maximale optische Wegdifferenz äußert sich in Form einer endlichen Auflösung des Spektrometers.

Spektrale Auflösung: Betrachtet man zwei benachbarte Linien (δ -Funktionen) im Frequenzraum, so entspricht dies gemäß der Fourier-Transformation einer Überlagerung zweier Kosinusfunktionen im Ortsraum (Interferogramm). Bei einem Linienabstand von $\Delta\tilde{\nu}$ sind die Kosinusfunktionen bei einer optischen Wegdifferenz von Null und $\delta = (\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ in Phase (konstruktive Interferenz) und bei $\delta = (2\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ außer Phase (destruktive Interferenz). Um eine vollständige Periode der Schwebungsfrequenz zu durchlaufen, muss eine optische Wegdifferenz von $(\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ zurückgelegt werden. Würde man stattdessen ein Interferogramm nur bis zur halben Periode der Schwebungsfrequenz messen, so wäre es nicht zu unterscheiden von einem Interferogramm, dessen Wechselspannungsanteil nach einer optischen Wegdifferenz von $(2\Delta\tilde{\nu})^{-1}$ verschwindet. Der Abstand zwischen den Linien ist also invers proportional zur optischen Wegdifferenz. Hieraus

folgt, dass die bestmögliche spektrale Auflösung im Frequenzraum von der maximalen optischen Wegdifferenz des Interferometers abhängt [Gri86]:

$$\Delta\tilde{\nu} = (\Delta_{\max})^{-1} ,$$

mit der Auflösung des Interferometers $\Delta\tilde{\nu}$ und der maximalen optischen Wegdifferenz Δ_{\max} . Dieses Ergebnis stellt lediglich eine Näherung dar, die aus dem einfachen Ansatz zweier benachbarter Linien hervorgeht. Eine mathematisch genauere Herleitung der spektralen Auflösung beginnt mit einer Rechteckfunktion, die folgendermaßen definiert ist [Bro00]:

$$A_{\Pi}(\delta) = \begin{cases} 1 & , \text{ wenn } -\Delta \leq \delta \leq +\Delta \\ 0 & , \text{ sonst} \end{cases} ,$$

mit einer konstanten optischen Wegdifferenz Δ , die die Länge der Rechteckfunktion festlegt. Das gemessene Frequenzspektrum $\tilde{G}(\tilde{\nu})$, das sich aus einem Interferogramm mit einer endlichen optischen Wegdifferenz ableitet (z.B. Δ_{\max}), lautet:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) A_{\Pi}(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta .$$

Die Rechteckfunktion wird zur Beschränkung des Definitionsbereichs der optischen Wegdifferenz benötigt. Wendet man die Fourier-Transformation auf das Produkt zweier Funktionen an, so erhält man eine Faltung dieser Funktionen im reziproken Raum [Fö07] (Faltungstheorem):

$$\mathcal{F}(f \cdot g) = \mathcal{F}(f) * \mathcal{F}(g) .$$

Das Produkt aus Interferogramm $S(\delta)$ und Rechteckfunktion $A_{\Pi}(\delta)$ im Ortsraum entspricht demzufolge einer Faltung der transformierten Funktionen im Frequenzraum. Die Fouriertransformierte des Interferogramms $S(\delta)$ ist das wahre Spektrum $\tilde{S}(\tilde{\nu})$, während die Fouriertransformierte der Rechteckfunktion $A_{\Pi}(\delta)$ eine sinc-Funktion ist [Bro00]:

$$\tilde{A}_{\Pi}(\tilde{\nu}) := 2\Delta \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\Delta) \equiv 2\Delta \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}\Delta)}{2\pi\tilde{\nu}\Delta} .$$

Das Frequenzspektrum eines Interferometers mit endlicher optischer Wegdifferenz als Funktion einer Faltung lautet schließlich [Gri86]:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \tilde{S}(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_{\Pi}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}') \cdot \tilde{A}_{\Pi}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' = 2\Delta \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}') \cdot \operatorname{sinc}(2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}')\Delta) d\tilde{\nu}' .$$

Greift man nun die Überlegungen zu Beginn des Abschnitts wieder auf und betrachtet zunächst ein Spektrum, das aus einer einzelnen scharfen Linie bei $\tilde{\nu}_0$ besteht (δ -Funktion), so stellt man fest, dass man nach Anwendung der Faltung mit einer sinc-Funktion wieder eine sinc-Funktion erhält. Die ersten Nulldurchgänge der resultierenden sinc-Funktion befinden sich bei $\tilde{\nu}_0 \pm (2\Delta)^{-1}$. Zwei Spektrallinien können somit vollständig aufgelöst werden, wenn der Abstand zwischen den Linien größer als $(\Delta)^{-1}$ ist. Die Unterscheidbarkeit zweier Linien ist in der Praxis auch bei geringeren Abständen möglich. Es existieren zahlreiche alternative Definitionen des Auflösungsvermögens, wie z.B. das Rayleigh-Kriterium oder das FWHM¹-Kriterium. Der minimale Abstand zweier Linien wird häufig über das lokale Minimum zwischen den Linien definiert. Das Minimum zweier sinc-Funktionen ist beispielsweise in einem Abstand von $0.73/\Delta$ um ca. 20 % kleiner als die Maxima der Linien. Zur Vermeidung von Missverständnissen ist die Angabe der maximalen optischen Wegdifferenz eines Interferometers allen Definitionen des Auflösungsvermögens vorzuziehen.

¹FWHM: Full Width at Half Maximum (volle Halbwertsbreite)

Phasenkorrektur: Gemessene Interferogramme sind nie ideal symmetrisch, sodass eine Phasenkorrektur vorgenommen werden muss. Die Ursachen für Phasenfehler können in der Optik, in der Elektronik oder in der Abtastung des Interferogramms liegen. In den bisherigen Gleichungen wurde die Möglichkeit für Phasenkorrekturen nicht vorgesehen. Dieser Umstand kann an dieser Stelle behoben werden. Ersetzt man die Kosinus-Funktion des gemessenen Interferogramms durch die Euler-Funktion, so erhält man eine komplexwertige Funktion:

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} \delta) d\tilde{\nu} .$$

Die Komponente des Spektrums, die mit dem Cosinus berechnet wird, nennt man den Realteil des Spektrums, während die Komponente, die mit dem Sinus berechnet wird, als Imaginärteil des Spektrums bezeichnet wird. Die komplexe Fourier-Transformation liefert schließlich die Gleichung für das gemessene Spektrum als Funktion der Wellenzahl:

$$\tilde{S}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \exp(+2\pi i \tilde{\nu} \delta) d\delta .$$

Anhand von zwei Beispielen soll gezeigt werden, wie es zu Phasenfehlern kommen kann und welche Auswirkungen sie auf das Interferogramm haben [Gri86]. Die bisherige Annahme, dass das Interferogramm eine Symmetrie bezüglich der optischen Wegdifferenz von Null aufweist, ist in der Realität nicht gegeben. Der erste Datenpunkt wird meist um eine kleine Wegdifferenz ε versetzt aufgenommen, sodass sich insgesamt ein linearer Abtastfehler einstellt:

$$G(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}(\tilde{\nu}) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} \delta) d\tilde{\nu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} (\delta - \varepsilon)) d\tilde{\nu} .$$

Dieser Fehler kann ohne großen Aufwand mit einem linearen Korrekturterm behoben werden. Weitere Korrekturen höherer Ordnung kommen in der Regel hinzu, wie man am folgenden Beispiel erkennen kann. Elektronische Filter, die zur Rauschunterdrückung eingesetzt werden, führen häufig zu Phasenverschiebungen φ , die von der Wellzahl abhängen, sodass gilt:

$$G(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}(\tilde{\nu}) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} \delta) d\tilde{\nu} = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}) \exp(-2\pi i \tilde{\nu} \delta - \varphi(\tilde{\nu})) d\tilde{\nu} .$$

Ein allgemeiner Ansatz für die Behebung von Phasenfehlern ist:

$$\vartheta(\tilde{\nu}) = \sum_{n=0}^k a_n \tilde{\nu}^n \quad (k \in \mathbb{N}) ,$$

Bei einer guten Justierung des Interferometers können zumeist wenige Korrekturterme ausreichen. In komplexer Notation gilt für das korrigierte gemessene Spektrum mit dem vorhandenen Phasenfehler φ und der entsprechenden Phasenkorrektur ϑ :

$$\tilde{S}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\delta) \exp(2\pi i \tilde{\nu} \delta - \vartheta(\tilde{\nu})) d\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \exp(2\pi i \tilde{\nu} \delta + (\varphi(\tilde{\nu}) - \vartheta(\tilde{\nu}))) d\delta .$$

Phasenverschiebungen führen zu Symmetrieänderungen des Apparateprofils (bei einseitiger Interferogrammaufzeichnung). Neben der symmetrischen Komponente (Realteil des Interferogramms) kommen asymmetrische Anteile (Imaginärteil des Interferogramms) hinzu, die wie zuvor beschrieben eine Wellenzahlabhängigkeit haben können. Phasenkorrekturen können direkt aus dem Interferogramm gewonnen werden, indem man zunächst den Realteil und den Imaginärteil der Fourier-Transformierten bestimmt, diese ins Verhältnis setzt und anschließend den Arkustangens berechnet [Gri86]:

$$\varphi(\tilde{\nu}) = \arctan \left(\frac{\operatorname{Im} \tilde{S}(\tilde{\nu})}{\operatorname{Re} \tilde{S}(\tilde{\nu})} \right) .$$

Für die Bestimmung des Phasenfehlers aus dem Interferogramm bietet sich die direkte Umgebung des Centerbursts an. Dies gilt nicht nur für beidseitig, sondern insbesondere auch für einseitig aufgenommene Interferogramme, die normalerweise nur zum geringen Teil um den Centerburst herum beidseitig aufgezeichnet werden.

Die Rechteckfunktion, die sich aus der endlichen optischen Wegdifferenz des Spektrometers ergibt, ist nur ein Teil der sog. Modulationstransferfunktion. Zu ihr zählen unter anderem auch die numerische Apodisation und die Selbstapodisation. Das Apparateprofil eines Fourier-Transformations-Spektrometers ist die Fouriertransformierte der Modulationstransferfunktion. Folgender Abschnitt beschreibt neben der allgemeinen Definition eines Apparateprofils auch die numerische Apodisation, die für die Aufbereitung eines Transmissionsspektrums nach der Messung verwendet werden kann, und die Selbstapodisation, bei der die Auswirkungen der Strahldivergenz berücksichtigt werden.

4.2 Apparateprofil

Die frequenzabhängige spektrale Abbildungsfunktion eines Spektrometers wird als Apparateprofil (ILS²) bezeichnet. Das gemessene Abbild einer monochromatischen Spektrallinie, deren Signal in das Spektrometer geleitet wird, ist bei Verwendung eines ideal gedachten Spektrometers wieder monochromatisch. In der Realität wird eine monochromatische Spektrallinie jedoch auf eine bestimmte Art und Weise durch das Spektrometer selbst verändert. Eine Hauptkomponente des Apparateprofils wurde bereits im Zusammenhang mit der maximalen optischen Wegdifferenz diskutiert. Ein allgemeinerer Ansatz wird nun zur Berücksichtigung weiterer Bestandteile des Apparateprofils benötigt. Sei zunächst \tilde{S}_{ein} eine monochromatische Strahlung der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$, die von einem Spektrometer aufgenommen wird, und \tilde{S}_0 die Leistung der Strahlungsquelle pro Flächeneinheit, sodass $\tilde{S}_{\text{ein}}(\tilde{\nu}) = \tilde{S}_0 \delta(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ gilt. Dann ist das gemessene Spektrum \tilde{G} proportional zu \tilde{S}_0 , sofern man annimmt, dass die Reaktion des Spektrometers auf diese Anregung linear ist. Führt man nun eine passende spektral glatte Empfindlichkeitsfunktion $\tilde{E}(\tilde{\nu})$ ein, so erhält man für eine konstante Wellenzahl:

$$\int_0^{+\infty} \tilde{E}(\tilde{\nu}) \tilde{S}_{\text{ein}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \stackrel{!}{=} \int_0^{+\infty} \tilde{G}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \Rightarrow \quad \int_0^{+\infty} \frac{\tilde{G}(\tilde{\nu})}{\tilde{E}(\tilde{\nu}_0) \tilde{S}_0} d\tilde{\nu} = 1 .$$

Die Empfindlichkeitsfunktion enthält z.B. die Detektorempfindlichkeit, die Transmissions- und Reflexionseigenschaften der optischen Komponenten des Interferometers (Strahlteiler, Linsen, Spiegel, optische Filter, etc.) und die Elektronik (Vorverstärker, elektronische Filter, Signalverarbeitung, etc.). Nach Normierung und Umstellung der Gleichung lautet das Apparateprofil als

²ILS: Instrumental Line Shape (Apparateprofil)

Funktion der Wellenzahl [Has95]:

$$\tilde{A}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) := \frac{\tilde{G}(\tilde{\nu})}{\tilde{E}(\tilde{\nu}_0) \tilde{S}_0} .$$

Das Apparateprofil in dieser Schreibweise stellt die Intensitätsübertragung der konstanten Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ nach der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ im gemessenen Spektrum dar. Die Abbildung eines kleinen Intervalls aus einem kontinuierlichen Spektrums \tilde{S}_{ein} , das mit einem Interferometer mit dem Apparateprofil \tilde{A} aufgezeichnet wurde, ist dann:

$$d\tilde{G}(\tilde{\nu}') = \tilde{E}(\tilde{\nu}) \cdot \tilde{S}_{\text{ein}}(\tilde{\nu}') \cdot \tilde{A}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' .$$

Die Integration über den gesamten spektralen Bereich führt zu:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \tilde{E}(\tilde{\nu}) \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}_{\text{ein}}(\tilde{\nu}') \cdot \tilde{A}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' .$$

Die Empfindlichkeitsfunktion \tilde{E} konnte vor das Integral gezogen werden, weil das Apparateprofil \tilde{A} mit wachsendem Abstand zur Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_0$ schnell abnimmt, wohingegen \tilde{E} im relevanten Integrationsbereich nahezu unverändert bleibt. Das Integral konnte zudem auf negative Werte erweitert werden, da die Beiträge von negativen Wellenzahlen zum Gesamtintegral vernachlässigt werden können [Has95]. Diese Gleichung stellt eine Verallgemeinerung des zuvor hergeleiteten Ergebnisses für eine endliche optische Wegdifferenz dar. Fasst man die Empfindlichkeit \tilde{E} und das eingestrahelte Spektrum \tilde{S}_{ein} zu einer gesamten Intensitätsfunktion \tilde{S} zusammen, so erhält man:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \tilde{S}(\tilde{\nu}) * \tilde{A}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{S}(\tilde{\nu}') \tilde{A}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' .$$

Die Fourier-Transformierte der Faltung zwischen dem Apparateprofil des Interferometers und dem kontinuierlichen Spektrum lautet:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) A(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta .$$

In dieser Gleichung setzt sich die Modulationstransferfunktion A aus verschiedenen Termen zusammen. Hierin enthalten sind die endliche optische Wegdifferenz in Form einer Rechteckfunktion A_{Π} , die numerische Apodisation A_N (z.B. Norton-Beer), sowie weitere Komponenten (z.B. die Selbstapodisation A_S), auf die im folgenden noch genauer eingegangen wird:

$$A(\delta) = A_{\Pi}(\delta) \cdot A_N(\delta) \cdot A_S(\delta) \cdots .$$

Die Fourier-Transformation der Modulationstransferfunktion, die sich aus dem Produkt zahlreicher Terme zusammensetzt und dem Apparateprofil entspricht, ist wiederum die Faltung der Fourier-Transformierten der einzelnen Terme, d.h.:

$$\tilde{A}(\tilde{\nu}) = \tilde{A}_{\Pi}(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_N(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_S(\tilde{\nu}) \cdots .$$

Ein Vergleich beider Funktionen zeigt, dass die Produkte der Modulationstransferfunktion wesentlich einfacher und schneller zu berechnen sind als die aufwendigen Faltungen des Apparateprofils. Deshalb kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, möglichst viele Rechenschritte auf Seiten des Interferogramms durchzuführen und erst im Anschluss das Transmissionsspektrum zu bestimmen. Eine alternative Möglichkeit besteht in der Verwendung von Apodisationsfunktionen, mit denen man den Rechenaufwand deutlich reduzieren kann, indem man die Reichweite eines Funktionsterms einschränkt.

Apodisation: Die Berechnung eines Spektrums über die Fourier-Transformationen ist in vielerlei Hinsicht von Nachteil, wenn das wahre Spektrum mit einer sinc-Funktion gefaltet werden muss. Die sinc-Funktion selbst lässt sich nicht vermeiden, da sie Ergebnis der maximalen optischen Wegdifferenz des Interferometers ist. Die Minima und Maxima der sinc-Funktion klingen mit zunehmendem Abstand zum Linienzentrum nur langsam ab. Der Absolutwert des ersten Minimums hat immer noch etwa 22 % der Amplitude des Maximalwerts der sinc-Funktion. Problematisch kann dies insbesondere für schwache benachbarte Linien sein, die sich innerhalb eines Minimums befinden. Mathematisch lassen sich diese Probleme durch eine zusätzliche Multiplikation mit einer Apodisationsfunktion beheben. Der Grundgedanke besteht darin, die Rechteckfunktion derart umzuwandeln, dass die Fouriertransformierte ein günstigeres Schwingungs- und Abklingverhalten besitzt. Man kann die Rechteckfunktion z.B. mit einer Dreiecksfunktion derselben Breite multiplizieren, sodass sich wieder einer Dreiecksfunktion ergibt. Die Fouriertransformierte der Dreiecksfunktion ist eine sinc^2 -Funktion, die wesentlich schneller abklingt und dementsprechend nur wenige spektroskopisch relevante Schwingungen aufweist. Neben der Dreiecksfunktion gibt es zahlreiche alternative Apodisationsfunktionen, zu denen die Trapez-, die Bessel-, die Kosinus- und die Gauß-Funktion zählen [Kau81]. Weitere beliebte Apodisationsfunktionen, die Kosinus-Terme enthalten, sind die Happ-Genzel-Funktion (bzw. Hamming-Funktion) $A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos(\pi\delta/\Delta)$ und die Blackman-Harris-Funktion

$$A(\delta) = 0.35875 - 0.48829 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\Delta}\right) + 0.14128 \cos\left(\frac{4\pi\delta}{\Delta}\right) - 0.01168 \cos\left(\frac{6\pi\delta}{\Delta}\right),$$

mit der maximalen optischen Wegdifferenz Δ . Zudem beschäftigte sich Filler umfassend mit trigonometrischen Funktionen [Fil64]. Eine große Anzahl an Apodisationsfunktionen der Form

$$A(\delta) = \sum_{i=0}^n C_i \left[1 - \left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^2\right]^i$$

wurde von Norton und Beer untersucht [Nor76]. Hierbei stellte sich heraus, dass ein optimales Verhältnis zwischen der normalisierten Höhe des ersten Nebenmaximums und der normalisierten Halbwertsbreite existiert, das nicht unterschritten werden kann. Trägt man die normalisierte Höhe des ersten Nebenmaximums logarithmisch über die normalisierte Halbwertsbreite auf, so nimmt die Grenzlinie des optimalen Verhältnisses in erster Näherung linear mit der Halbwertsbreite ab. Empfohlen werden drei Funktionen mit Halbwertsbreiten, die um 20 %, 40 % und 60 % größer sind als diejenige der sinc-Funktion. Sie werden als schwache, mittlere und starke Norton-Beer-Funktion bezeichnet.

Die Unterschiede zwischen den Apodisationsfunktionen bezüglich der spektralen Auflösung sind jedoch meistens gering. Die zuvor hergeleitete Auflösung $(\Delta)^{-1}$ kann deshalb in Abgrenzung zu allen übrigen als nominelle Auflösung bezeichnet werden [Gri86]. Die Verwendung von Apodisationsfunktionen wird dann empfohlen, wenn das Spektrum Signaturen enthält, die enger sind als die nominelle Auflösung. Für den Fall, dass die Halbwertsbreiten größer sind als die nominelle Auflösung, glättet die Apodisationsfunktion das Spektrum. Dadurch verschlechtert sich allerdings die spektrale Auflösung.

Selbstapodisation: In der Praxis der FTIR-Spektroskopie muss man stets von Quellen mit endlicher Ausdehnung ausgehen. Ausgedehnte Strahlungsquellen führen bei gegebener optischer Wegdifferenz zu kreisförmigen Interferenzmustern auf der Bildebene (bzw. auf der Detektoroberfläche). Die rotationssymmetrischen Intensitätsschwankungen werden als Haidingeringe oder

Fringes bezeichnet. Der laterale Abstand zwischen den Extrema in der Intensitätsverteilung ist bei kleinen optischen Wegdifferenzen groß und nimmt mit zunehmender optischer Wegdifferenz ab. Bei der Messung eines Interferogramms wird nur der zentrale Teil des Helligkeitsmusters aufgenommen. Die Beschränkung auf den inneren Bereich kann entweder über die Detektoroberfläche selbst erfolgen, oder aber über den Durchmesser der Feldblende. Eine optische Wegdifferenz von Null führt zu konstruktiver Interferenz, unabhängig davon, unter welchem Eintrittswinkel die Strahlung in das Interferometer gelangt. Betrachtet man nun einen Strahl, der unter einem Winkel α in das Interferometer geleitet wird, und vergleicht diesen mit einem Strahl, der keinen Eintrittswinkel aufweist, so ist die Wegdifferenz beider Strahlen

$$\Delta x = 2\delta_0(1 - \cos \alpha) ,$$

sofern eine optische Wegdifferenz δ_0 über den beweglichen Spiegel des Interferometers eingestellt wurde. Bei einer Wegdifferenz $\Delta x = \lambda/2$ sind beide Strahlen außer Phase. Für kleine Winkel gilt zudem in guter Näherung $\cos \alpha \approx 1 - \alpha^2/2$. Der maximale Eintrittswinkel, der sich aus der Phasenbedingung und der Näherung für kleine Winkel ableiten lässt und die Signalstärke bei maximalen optischen Wegdifferenz maximiert, lautet dann [Gri86]:

$$\alpha_{\max} = \left(\frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\max}} \right)^{1/2} , \quad (4.1)$$

mit der Auflösung $\Delta \tilde{\nu}$ und der maximalen Wellenlänge $\tilde{\nu}_{\max}$. Der Blendenradius r wiederum ist eine Funktion des Eintrittswinkels α und der Kollimatorbrennweite f . Für den Radius der Feldblende gilt näherungsweise [Bra84]:

$$r(\alpha) = f \cdot \tan(\alpha) \approx f \cdot \alpha \quad \Rightarrow \quad r(\alpha_{\max}) \approx f \cdot \alpha_{\max} , \quad \text{mit} \quad \Delta x = \frac{\lambda}{2} .$$

Der maximale Raumwinkel Ω_{\max} (in Steradian) wird schließlich durch Integration über den vollen Azimutwinkel bestimmt [Gri86]:

$$\Omega_{\max} = 2\pi \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\max}} , \quad \text{mit} \quad \frac{\Omega_{\max}}{2\pi} = \frac{\alpha_{\max}^2}{2} .$$

Dieser Gleichung kann entnommen werden, dass der maximale Raumwinkel reduziert werden muss, wenn die Auflösung des Interferogramms erhöht wird. Dies führt wiederum zu einem geringeren Durchmesser der Feldblende und somit zu einem ungünstigerem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Sofern man auf ein bestimmtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis angewiesen ist, muss man bei gegebener Feldblende entweder die Intensität der Quelle erhöhen oder aber die Messzeit verlängern. Ausgedehnte Quellen wirken sich nicht nur auf das zulässige Gesichtsfeld des Interferometers aus, sondern auch auf das gemessene Interferogramm und demnach auch auf das gemessene Spektrum [Bra84]:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) A_{\Pi}(\delta) A_S(\delta, \tilde{\nu}) \cos \left[2\pi \tilde{\nu} \delta \left(1 - \frac{\Omega_{\max}}{4\pi} \right) \right] d\delta . \quad (4.2)$$

Hierin sind zwei zusätzliche Terme enthalten, die mit einer Amplitudenmodulation und einer Skalierung der Abszisse gleichgesetzt werden können. Die Verschiebung als Funktion der Wellenzahl kann mathematisch über eine weitere Faltung mit einer δ -Funktion im Spektralbereich erfolgen:

$$\tilde{A}_{\delta}(\tilde{\nu}) = \delta \left(\tilde{\nu} + \frac{\Omega_{\max}}{4\pi} \tilde{\nu} \right) . \quad (4.3)$$

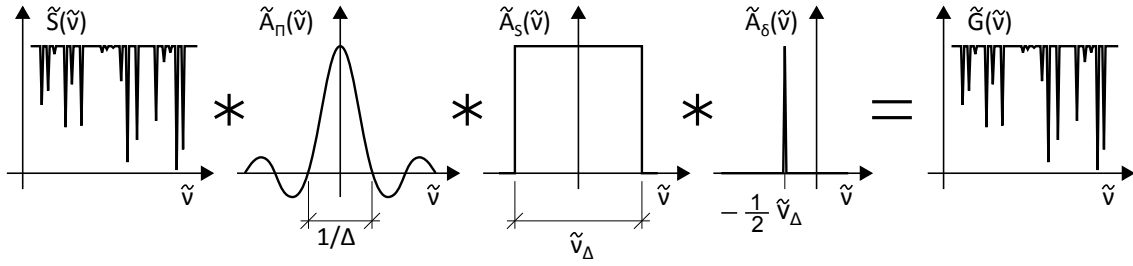


Abbildung 4.2: Das gemessene Spektrum $\tilde{G}(\tilde{\nu})$ ist das Ergebnis der Faltung des eingestrahlichten Spektrums $\tilde{S}(\tilde{\nu})$ und des Apparateprofils $\tilde{A}(\tilde{\nu})$ des Spektrometers, das sich wiederum zusammensetzt aus der Faltung der *sinc*-Funktion $\tilde{A}_S(\tilde{\nu})$, die aus der endlichen optischen Wegdifferenz hervorgeht, und der wellenzahlabhängigen Rechteckfunktion $\tilde{A}_\Pi(\tilde{\nu})$ sowie der δ -Funktion $\tilde{A}_\delta(\tilde{\nu})$ aus der Selbstapodisation.

Der lineare Skalierungsterm kann in der Praxis mittels einer Variablentransformation korrigiert werden:

$$\chi = k \cdot \delta \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\sigma} = k \cdot \tilde{\nu}, \quad \text{mit} \quad k = 1 - \frac{\Omega_{\max}}{4\pi} = \text{const.} .$$

Der Modulationsterm A_S als Funktion der optischen Wegdifferenz δ und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ kann im Gegensatz zum Skalierungsterm nur näherungsweise bei der Berechnung eines Transmissionspektrums berücksichtigt werden. Bei einer breitbandigen Vorwärtsrechnung bietet sich z.B. ein Mittelwert aus minimaler und maximaler Wellenzahl des zu untersuchenden Fensters an. Eine alternative Möglichkeit zur Umsetzung besteht darin, zwischen zwei Transmissionspektren, die jeweils mit minimaler und maximaler Wellenzahl berechnet wurden, linear zu interpolieren. Die Amplitudenmodulation als *sinc*-Funktion hat die Wirkung einer numerischen Apodisation, woraus sich die Bezeichnung Selbstapodisation ableitet:

$$A_S(\delta) = \text{sinc} \left(\pi \tilde{\nu} \delta \frac{\Omega_{\max}}{2\pi} \right) := \text{sinc}(\pi \tilde{\nu}_\Delta \delta) \equiv \frac{\sin(\pi \tilde{\nu}_\Delta \delta)}{\pi \tilde{\nu}_\Delta \delta}, \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu}_\Delta = \frac{\Omega_{\max}}{2\pi} \tilde{\nu}. \quad (4.4)$$

Die Fouriertransformierte der Selbstapodisation ist eine Rechteckfunktion der Breite $\tilde{\nu}_\Delta$:

$$\tilde{A}_S(\tilde{\nu}) = \begin{cases} 1 & , \text{ wenn } -\tilde{\nu}_\Delta/2 \leq \tilde{\nu} \leq +\tilde{\nu}_\Delta/2 , \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Das Produkt der Funktionen im Ortsraum (Interferogramm) entspricht der Faltung der transformierten Funktionen im Frequenzraum (Spektrum), d.h.:

$$\tilde{G}(\tilde{\nu}) = \tilde{S}(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_\Pi(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_S(\tilde{\nu}) * \tilde{A}_\delta(\tilde{\nu}). \quad (4.6)$$

Das Spektrum einer monochromatischen Quelle kann näherungsweise durch eine δ -Funktion beschrieben werden. Die Faltung einer δ -Funktion mit einer *sinc*-Funktion, die aus der endlichen optischen Wegdifferenz des Interferometers hervorgeht, bewirkt eine Verschiebung der *sinc*-Funktion. Die neue Symmetrieachse der so entstandenen *sinc*-förmigen Funktion befindet sich dann an der Stelle der δ -Funktion. Die anschließende Faltung mit der Rechteckfunktion, die mit der Selbstapodisation einhergeht, verschmiert zusätzlich das *sinc*-förmige Spektrum. Die zuvor geschilderte Skalenänderung führt schließlich zu einer zusätzlichen Verschiebung der Spektrallinie bzw. des resultierenden Linienprofils (siehe Abbildung 4.2).

Der Grenzfall einer infinitesimal kleinen Quelle bzw. einer infinitesimal kleinen Feldblende ist ebenfalls in der Gleichung enthalten, die die Selbstapodisation enthält. Der maximale Eintrittswinkel der Strahlung und damit auch der maximale Raumwinkel geht für diesen Grenzfall gegen Null, sodass die immer schmaler werdende sinc-Funktion der Selbstapodisation in eine δ -Funktion übergeht. Eine Skalierung der Abszisse entfällt ebenfalls, da der Skalierungsterm für verschwindende Eintrittswinkel gegen Eins geht, sodass insgesamt der Einfluß der Selbstapodisation auf das gemessene Spektrum verschwindet. Mit der endlichen optischen Wegdifferenz und der Selbstapodisation wurden bisher die wichtigsten Eigenschaften des Interferometers diskutiert, die sich auf das gemessene Spektrum auswirken und prinzipiell nicht zu vermeiden sind. Neben den Phasenfehlern können gemessene Spektren jedoch weitere Effekte enthalten, die sich durch eine fehlerhafte Justierung des Interferometers erklären lassen. Diese lassen sich im Gegensatz zu den Erstgenannten zumindest minimieren.

Kapitel 5

Labormessungen

5.1 Messaufbau

Grundlegend für die Verbesserung der spektroskopischen Parameter von Methan im nahen bis mittleren Infrarotbereich sind Transmissionsspektren, die aus Labormessungen gewonnen werden. Die für diese Arbeit benötigten Spektren wurden am Institut für Methodik der Fernerkundung (IMF) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) aufgezeichnet. Die Hauptkomponenten des Messaufbaus, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, waren ein hochauflösendes Infrarot-Spektrometer, eine Multireflexionszelle, Kryostaten zur Temperierung der Probenzelle und ein Edelstahltopf mit einem magnetisch entkoppelten Mischwerk zur Herstellung einer Gasmischung. Die schematische Darstellung des gesamten Laboraufbaus mit allen für die Messungen benötigten Komponenten kann Abbildung 5.1 entnommen werden. Hieraus geht hervor, dass zudem Gasflaschen (mit synthetischer Luft, Methan und Lachgas), Vakuumpumpen (Drehschieber- und Turbomolekularpumpen), Kühlfallen (mit flüssigem Stickstoff), Ventile (Absperr- und Nadelventile), Gasleitungen sowie diverse Temperatur- und Drucksensoren benötigt wurden. Die Temperatur- und Drucksensoren befanden sich sowohl am Mischtopf als auch an der Langweggaszelle. Kühlfallen waren am Spektrometer selbst und optional an der Probenzelle angebracht.

FTIR-Spektrometer: Zum Einsatz kam das hochauflösende FTIR-Spektrometer Bruker IFS 125HR in Kombination mit einer vom IMF/DLR entwickelten Langweggaszelle. Die prinzipielle Funktionsweise des Spektrometers wurde bereits im Kapitel 4.1 ausführlich beschrieben. Zur Vermeidung von spektralen Signaturen der Luft innerhalb des Spektrometers (insbesondere von H_2O und CO_2) wurde das Gehäuse zunächst mit einer Drehschieberpumpe auf weniger als 2 mbar evakuiert. Anschließend wurde der Innendruck der Kammern mit einer Turbomolekularpumpe so weit wie möglich gesenkt. Das Spektrometer wurde in diesem Zustand mit der weiterhin laufenden Turbomolekularpumpe und einer am Spektrometer angebrachten Kühlfalle unter Verwendung von flüssigem Stickstoff betrieben. Die Kühlfalle wurde in erster Linie zur Reduzierung des Wasseranteils im Spektrometer benötigt, an dessen Wänden sich das noch verbliebene Wasser in gefrorener Form ansammelte. An die Turbomolekularpumpe wurde ein mit zwei Sensoren ausgestattetes Manometer (Pfeiffer Vacuum PKR 251) befestigt, dessen Anzeigebereich von $5 \cdot 10^{-9}$ bis 1000 hPa reichte. Zwischen 10^{-8} und 10^2 hPa wird eine Messgenauigkeit von $\pm 30\%$ ausgewiesen [Vac]. Mit dieser Anordnung konnten Drücke kleiner als 10^{-4} mbar im Inneren des Spektrometers realisiert werden. Der Einfluss der im Spektrometer verbliebenen Restgase auf die gemessenen Transmissionsspektren kann folglich vernachlässigt werden.

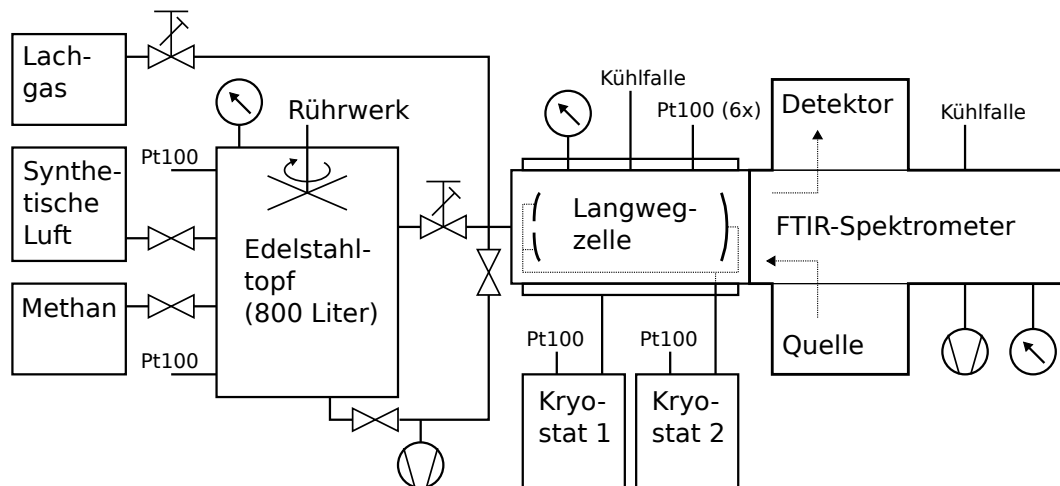


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Laboraufbaus bestehend aus FTIR-Spektrometer, Langweggaszelle, Mischtopf (inkl. Rührwerk), Gasflaschen (mit synthetische Luft, Methan und Lachgas), Kryostaten, Kühlfallen, Pumpen, Ventilen sowie Temperatur- und Drucksensoren.

Mit diesem Aufbau können generell Labormessungen im spektralen Bereich zwischen 10 und $50\,000\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt werden. Die höchste einstellbare Auflösung, die einer maximalen optischen Wegdifferenz von 600 cm entspricht, beträgt laut Benutzerhandbuch des Herstellers 0.0015 cm^{-1} [Bru06]. Zusätzlich zu den elektronischen Filtern können verschiedene optische Filter ausgewählt werden. Feldblenden mit unterschiedlichen Durchmessern, die sich sowohl auf die Signalstärke als auch auf das Apparateprofil auswirkten, standen zur Verfügung. Labormessungen mit Feldblendendurchmessern zwischen 1.0 und 1.3 mm stellen für die Erfassung der CH_4 -Banden im Bereich $2400 - 3000\text{ cm}^{-1}$ einen optimalen Kompromiss aus Lichtintensität und Selbstapodisation dar. Zwei wichtige Bestandteile des Spektrometers, auf die bisher nicht eingegangen wurde, sind die Strahlungsquelle (Halogenlampe und Globar) und der Infrarot-Detektor (InSb-Detektor). Die wesentlichen Merkmale dieser Bauteile und die Auswirkungen auf die Messspektren werden im Abschnitt 5.2 anhand von Hintergrundspektren gesondert erörtert.

Langweggaszelle: Der grundsätzliche Aufbau der Langweggaszelle, wie sie bei allen Messungen verwendet wurde, kann Abbildung 5.2 entnommen werden. Die Multireflexionszelle wurde an das Probengehäuse des Spektrometers angebracht und besaß auf dieser Seite jeweils ein Eingangs- und ein Ausgangsfenster. Zur Vermeidung von Interferenzeffekten, die durch mehrfache Reflexionen des Lichtstrahls innerhalb des Fensters entstehen können, besaßen die aus CaF_2 gefertigten Fenster einen keilförmigen Querschnitt. Um Randeffekte bezüglich der Homogenität des Probengases im Strahlengang zu minimieren, wurde jedes Fenster über einen Edelstahlkonus in die Zelle geführt. Inhomogenitäten könnten sich z.B. im Übergangsbereich zwischen Spektrometer und Multireflexionszelle in Form eines Temperaturgradienten ergeben. Diese hätten wiederum Konvektionen und Gasturbulenzen zur Folge, die sich negativ auf die Laborspektren auswirken könnten. Im Inneren der Messzelle befand sich zudem ein T-Spiegel auf der dem Spektrometer zugewandten Seite sowie zwei einstellbare D-Spiegel auf der gegenüberliegenden Seite. Die D-Spiegel konnten unabhängig voneinander in alle Raumrichtungen gedreht und gemeinsam entlang der Symmetrieachse der zylinderförmigen Zelle verschoben werden. Angedeutet wird unter anderem auch der Strahlengang, der vom Eingangsfenster über die Spiegel nach mehrfacher Reflexion zum Ausgangsfenster geleitet wurde. Die schematische Darstellung enthält zudem die Positionen der Temperatursensoren sowie die von außen angeflanschten Manometer. Die für die

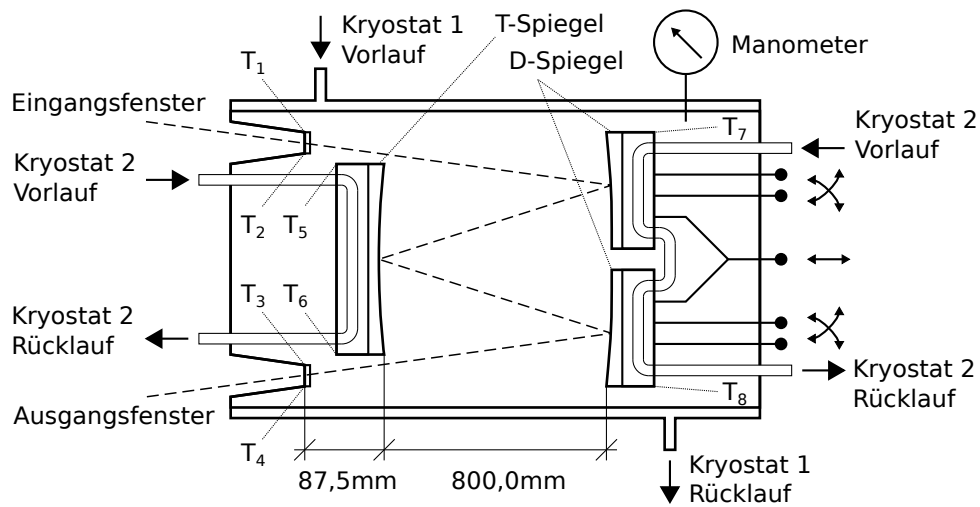


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Langweggaszelle bestehend aus einem doppelwandigen Zylindermantel, einem T-Spiegel und zwei einstellbaren D-Spiegeln. Die Temperatursensoren befinden sich jeweils über und unter dem Ein- bzw. Ausgangsfenster, dem T-Spiegel und den D-Spiegeln. Die Temperatureinstellung des Zylindermantels und der Spiegel kann über zwei separate Kreisläufe erfolgen. Die Druckmessung erfolgt über Manometer, die an die Zelle angeflanscht werden können.

Berechnung des Absorptionsweges relevanten Maße, zu denen der Abstand des Eingangs- bzw. Ausgangsfenster zum T-Spiegel und der Abstand des T-Spiegels zum D-Spiegel zählt, sind ebenfalls enthalten. Dargestellt wird schließlich auch die Anschlussmöglichkeit der Kryostaten an die inneren und äußeren Kühl- bzw. Heizkreisläufe der Langwegzelle.

Absorptionsweg: Aus dem Abstand zwischen T- und D-Spiegel, der bei dieser Langweggaszelle 80 cm beträgt, und der Anzahl an Reflexionen lässt sich der gesamte Absorptionsweg des Lichtstrahls bestimmen. Dieser wird für die Berechnung der Gesamtsäule des Gases benötigt. Zu beachten ist hierbei, dass sich ein zusätzlicher Absorptionsabschnitt innerhalb der Gaszelle befindet. Die Distanz zwischen Eingangs- bzw. Ausgangsfenster und T-Spiegel (hier 8.75 cm) muß bei der Bestimmung des Absorptionswegs berücksichtigt werden. Die Anzahl an Reflexionen kann von außen variabel über Stellschrauben eingestellt werden. Diese sind mit den D-Spiegeln verbunden und bewirken eine Drehung oder Verschiebung der Spiegel. Der von den D-Spiegeln reflektierte Lichtstrahl lässt sich damit in eine gewünschte Richtung auf den T-Spiegel lenken, sodass der Lichtstrahl mehrfach hin und her geworfen wird, bevor er das Ausgangsfenster erreicht. Der gesamte Absorptionsweg des Lichtstrahls kann mit folgender Funktion berechnet werden:

$$d = (4 \cdot N + 1) \cdot (2 \cdot 80 \text{ cm}) + 2 \cdot 8.75 \text{ cm} \quad (N \in \mathbb{N}) . \quad (5.1)$$

Hieraus geht hervor, dass der minimale Absorptionsweg vom Eingangsfenster ausgehend durch lediglich eine Reflexion am D-Spiegel zustande kommt, sodass der reflektierte Strahl direkt zum Ausgangsfenster geleitet wird. Größere Absorptionsstrecken konnten wie folgt realisiert werden: Der Lichtstrahl wurde zunächst von einer Seite des T-Spiegels zur anderen Seite mehrfach im äußeren Bereich der Spiegelfläche hin und her geworfen. Danach wurde der Lichtstrahl über einen Retroreflektor vom äußeren auf den inneren Bereich des T-Spiegels gebracht, sodass der Vorgang wie zuvor beschrieben wiederholt werden konnte. Schließlich wurde der Lichtstrahl zum Ausgangsfenster geführt (siehe Abbildung 5.3). Mit dieser Vorgehensweise war es möglich, den

Absorptionsweg um Vielfache von $4 \cdot 160$ cm zu erhöhen. Der Abstand zwischen T- und D-Spiegel konnte unter Zuhilfenahme einer CAD-Software mit einer Genauigkeit von $\approx \pm 0.1$ mm bestimmt werden, sodass ein relativer Fehler für den Absorptionsweg in der Größenordnung von 0.0125 % angenommen werden kann. Die Annahme, dass der Absorptionsweg zwischen den Reflexionspunkten 80 cm beträgt, gilt nur näherungsweise, wenn über eine große Anzahl an Reflexionen gemittelt wird. Eine genauere Bestimmung des Absorptionsweges ist wegen zahlreicher unbekannter Größen wie z.B. der exakten Position der Reflektionspunkte auf den Spiegeln oder die Abstandsänderung durch die Krümmung der Spiegel nur bedingt möglich, sodass dieser zusätzliche Fehlerbeitrag ebenfalls mit $\approx \pm 0.1$ mm im Mittel abgeschätzt werden kann. Die Ausdehnung des Glaskörpers der Gaszelle kann mit einem angenommenen Ausdehnungskoeffizienten von 10^{-6} K^{-1} und einem maximalen Temperaturunterschied von 100 K vernachlässigt werden. In der Summe ergibt sich somit ein systematischer Fehler von ± 0.025 % in der Absorptionslänge. Diese grobe Fehlerabschätzung deckt sich mit den berechneten Werten einer genaueren Betrachtung, die von Birk et al. unter Zuhilfenahme einer Raytracing-Software sowie alternativer spektroskopischer Methoden durchgeführt wurde [Bir96][Bir12][Loo17]. Für eine Absorptionsstrecke von etwa 40 m wurde ein relativer Fehler von ≈ 0.03 % bestimmt, der sich dann für annähernd 100 m auf ca. 0.01 % reduziert.

Die Spiegel bestehen aus einem glaskeramischen Werkstoff (Zerodur), der einen äußerst geringen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, und einer Goldbeschichtung, deren Reflexionsgrad im mittleren bis nahen Infrarotbereich größer als 99 % ist [Ben65]. Aus dem Reflexionsgrad des Goldes kann ein Intensitätsverlust des Messsignals von maximal 40 % bei 50 und 64 % bei 100 Reflexionen abgeschätzt werden. Eine hohe Reflexionsanzahl geht einher mit einem starken Intensitätsverlust und führt zu einem immer ungünstigeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Eine Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann allerdings durch eine längere Messzeit ausgeglichen werden.

Folgende Abschnitte enthalten nun eine genauere Beschreibung der Geräte und Messinstrumente, die bei den Labormessungen verwendet wurden. Zu diesen zählen auch die Kryostaten, die bei allen Messungen mit hohen bzw. tiefen Temperaturen eingesetzt wurden. Die Temperatursensoren, die sich in der Probenzelle und im Mischtank befanden, sowie die Drucksensoren, die an die Messzelle und den Mischtank angebracht wurden, werden ebenso aufgeführt wie die Datenlogger, die für die Aufzeichnung der Messsignale gebraucht wurden. So weit wie möglich wird auf die Messgenauigkeit der Sensoren und Datenlogger eingegangen und auf mögliche systematische Fehlerquellen hingewiesen. Abschließend wird der Gassammelbehälter beschrieben, der für die Zubereitung der Methan-Luft-Mischung verwendet wurde, und die Vorgehensweise bei der Herstellung der Mischung erklärt, bevor die eigentlichen Messreihen und Transmissionsspektren behandelt werden.

Kryostaten: Der Mantel der zylinderförmigen Multireflexionszelle wurde doppelwandig ausgeführt und konnte bei Bedarf mit einer geeigneten Flüssigkeit durchspült und somit gekühlt oder erwärmt werden. Der zum Zeitpunkt der Messungen zulässige Temperaturbereich reichte von etwa 195 bis 335 Kelvin. Die Einschränkung des Temperaturbereichs kann auf Randbedingungen zurückgeführt werden, die sich aus den Ausdehnungskoeffizienten der für die Gaszelle verwendeten Materialien oder aber aus den erlaubten Temperaturwerten für die eingebauten Dichtungen ergeben. Insbesondere bei hohen Temperaturen können unerwünschte Signaturen, die durch das Ausdampfen von Spurengasen innerhalb der Zelle entstehen, dazu führen, dass der tatsächlich verwertbare Spektralbereich stark eingeschränkt oder sogar unbrauchbar wird.

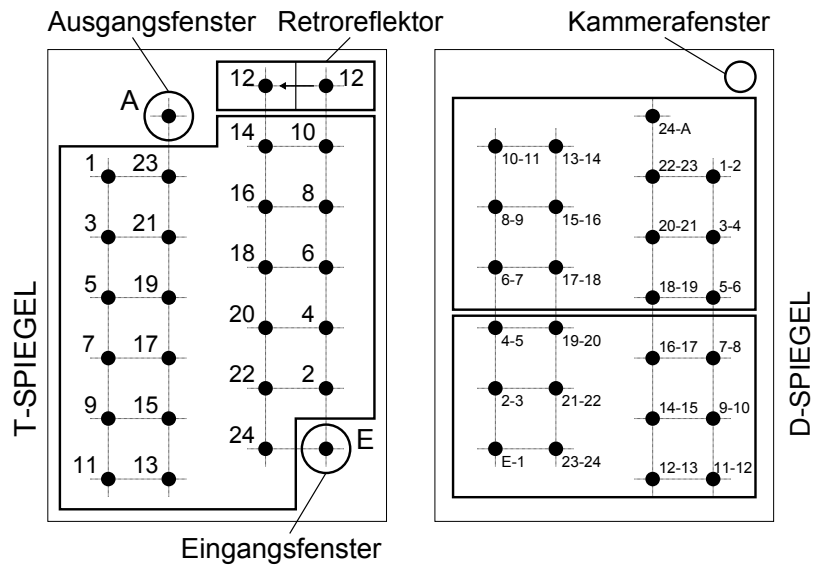


Abbildung 5.3: Dargestellt sind der T-Spiegel, die D-Spiegel, das Eingangs- und das Ausgangsfenster, der Retroreflektor sowie die Kameraöffnung zur optischen Überprüfung der Spiegeleinstellung. Desweiteren sind die Positionen der Reflexionspunkte auf den T- und D-Spiegeln im Inneren der Multireflexionszelle enthalten. Die Gesamtanzahl der Reflexionen beträgt in diesem Beispiel 25, woraus sich eine GesamtabSORPTIONSLÄNGE von 40.175 m ergibt.

Die geregelte Temperatur des eingesetzten Kryostaten (Lauda Proline Kryomat RP 3090 CW) kann laut Datenblatt mit einer Auflösung von 0.01 K gesetzt und bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ethanol auf $\pm 0.05\text{ K}$ konstant gehalten werden [Lau13]. Die Arbeitstemperatur dieses Kryostaten kann zwischen $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden. Für tiefe Temperaturen (unterhalb der Raumtemperatur von $\approx 296\text{ K}$) wurde Methanol als Kühlfüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Für hohe Temperaturen hingegen kam Methanol wegen des vergleichsweise geringen Siedepunktes von $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht in Frage. Der Kryostat wurde folglich im Heizmodus mit destilliertem Wasser (und einem geringen beigemischten Fungizid-Anteil) betrieben, dessen Siedepunkt bekanntlich bei etwa $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Mit einem separaten Kühl- bzw. Heizkreislauf, der in das Innere der Gaszelle in die Haltevorrichtungen der Spiegel führte, ließ sich die Temperatur der T- und D-Spiegel einstellen. Hierfür wurde ein zweiter Kryostat (Julabo FPW91-SL) verwendet, dessen Temperatureinstellungen identisch waren mit den Einstellungen des ersten Kryostaten. Die Arbeitstemperatur dieses Kryostaten liegt zwischen $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Lau13]. Die Auflösung der Temperatureinstellung mit $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Temperaturstabilität mit $\pm 0.2\text{ K}$ entsprechen in etwa den Kenngrößen des ersten Kryostaten.

Bei beiden Kryostaten hat sich nach einer gewissen Betriebszeit die Vor- und Rücklaufemperatur soweit angeglichen, dass die Temperatur in der Probenzelle als nahezu konstant angesehen werden konnte. Kleine Änderungen in der Umgebungstemperatur, wie sie im Labor auftreten können, hatten keine nennenswerte Auswirkung auf die Zelleninnentemperatur, sofern die Kryostaten eingeschaltet waren. Bei Messungen mit ausgeschalteten Kryostaten konnte man einen Temperaturgang während der Messzeit feststellen, der in der Größenordnung von $\pm 0.2\text{ K}$ lag. Der Gesamtfehler der Temperatur in der Probenzelle kann somit bei gleichzeitigem Betrieb beider Kryostaten aufgrund von unbekanntem systematischen Fehlern, die sich z.B. in der Absolutkalibration der Kryostate oder in Wärmebrücken im Bereich der Anschlussstellen für die Drucksensoren sowie auf Seiten der Einstellschrauben für die Spiegel wiederfinden können, auf

$\pm 0.3\text{ K}$ nach oben abgeschätzt werden. Die Maßnahme mit dem zusätzlichen Kühlkreislauf in der Halterung der Spiegel verbesserte insgesamt die Homogenität der Gastemperatur innerhalb der Zelle und steigerte somit die Qualität der gemessenen Laborspektren. Zudem konnte der zeitaufwendige Vorgang der Temperatureinstellung durch die zusätzliche Kontaktfläche mit dem Zellengas beschleunigt werden.

Temperatur- und Drucksensoren: Innerhalb der Gaszelle wurden insgesamt acht Temperatursensoren (Pt100 class 1/10B) untergebracht. Die Temperaturgenauigkeit dieser Widerstandsthermometer liegt bei $\pm 0.65\text{ K}$ für den hier betrachteten Temperaturbereich zwischen -70°C und $+60^\circ\text{C}$ (siehe EN 60751). Zusätzliche Fehlerquellen liegen z.B. in Eigenerwärmung des Pt100-Sensors, dessen Messstrom von 0.1 mA zu Verlustleistungen von 0.1 mW führt. Temperaturmessungen von Gasen erweisen sich hier als nachteilig. Idealerweise sollte der Sensor von einem möglichst dichten Medium (Flüssigkeit oder Festkörper) umgeben sein, sodass die Wärme schnell abgeleitet werden kann. Fehler, die sich aus dem Widerstand der Anschlussleitungen ergeben, können über eine 4-Draht-Messung weitgehend kompensiert werden. In der Probenzelle wurde jeweils ein Temperatursensor über und unter der Eingangs- bzw. Ausgangsöffnung des Strahlengangs platziert. Des Weiteren befanden sich zusätzliche Temperatursensoren am oberen und unteren D-Spiegel sowie zwei weitere am oberen und unteren Rand des T-Spiegels.

Während der Messung der Laborspektren wurden sämtliche Temperaturwerte von einem Datenlogger (LakeShore 218E) erfasst und aufgezeichnet. Der Hersteller dieses Datenloggers weist bei 300 K eine Messauflösung von 5 mK , eine elektronische Genauigkeit von $\pm 0.212\text{ K}$ und eine Gesamttemperaturgenauigkeit, die die elektronische Genauigkeit des Messgerätes mit einbezieht, von $\pm 0.236\text{ K}$ aus [Lak15]. Zur Überprüfung des Gesamtdruckes wurden mindestens zwei für den jeweiligen Zellendruck passende Drucksensoren (Baratron MKS type 127A) eingesetzt, die direkt an der Langweggaszelle befestigt wurden. Die Manometer, die eine Auflösung von 0.01% des vollen Messbereichs aufwiesen, wurden mit einem Datenlogger (Baratron MKS RP4000B) verbunden, sodass die Druckwerte bei laufender Messung ebenfalls erfasst und abgespeichert werden konnten. Für die Druckmessungen standen zahlreiche Manometer dieses Sensortyps zur Verfügung, die sich im vollen Skalenbereich unterschieden. Der volle Skalenbereich reichte wahlweise von Null bis 0.1 , 1 , 10 , 100 oder 1000 Torr ($1\text{ Torr} \simeq 1.333\text{ mbar}$). Die Messgenauigkeit des jeweiligen Manometertyps kann über folgende Funktion bestimmt werden [MKS97]:

$$\Delta P(P) = \pm a \cdot P \pm b \cdot P / ^\circ\text{C} ,$$

mit der Messgenauigkeit ΔP , der Druckanzeige P und zwei vom Manometertyp abhängigen Parameter a und b . Zu Beginn einer Messung muss ein Nullabgleich des Drucksensors erfolgen, der ebenfalls fehlerbehaftet ist. Die Messungenauigkeit, die sich dadurch ergibt, lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta P_0 = \pm b_0 \cdot P_{\max} / ^\circ\text{C} ,$$

mit der Messgenauigkeit ΔP_0 (bei Null Torr), mit dem vollen Messbereich P_{\max} und einem vom Manometertyp abhängigen Parameter b_0 . Die Parameter für Manometer mit einem Messbereich bis 0.1 Torr lauten: $a = 0.25\%$, $b = 0.02\%$ und $b_0 = 0.015\%$. Die Manometer mit einem Messbereich bis 1 , 10 , 100 und 1000 Torr haben hingegen folgende Parameterwerte: $a = 0.15\%$, $b = 0.02\%$ und $b_0 = 0.005\%$. Die Umgebungstemperatur des Manometers, die der Temperatur des Labors entspricht, schwankt über den Tag hinweg um maximal 4 Kelvin , sodass Messfehler von 0.06% des vollen Messbereichs für das 0.1 Torr Baratron und 0.02% für die Varianten mit 1 , 10 , 100 und 1000 Torr entstehen. Hinzu kommt der temperaturunabhängige Term mit 0.25% des Anzeigenbereichs für das 0.1 Torr Manometer und 0.15% für die übrigen Manometer. Der

Temperaturfehler von 0.08 % bei Messungen nach dem Nullabgleich, der dem zweiten Term der ersten Gleichung entspricht, trägt schließlich zum Gesamtfehler bei, wenn wie zuvor Temperaturänderungen von 4 Kelvin angenommen werden. Die Messgenauigkeit des Datenloggers wird mit $0.01 \% \pm 1 \text{ Digit}$ angegeben [MKS08].

Gassammelbehälter: Für die Herstellung des benötigten Gasgemisches wurde ein rostfreier Edelstahl-Tank mit einem Fassungsvermögen von 800 Litern verwendet. Dieser Tank wurde mit einem magnetisch entkoppelten Rührwerk ausgestattet, sodass nach längerem Betrieb (mindestens eine halbe Stunde) eine homogene Verteilung der Gasbestandteile gewährleistet werden konnte. Innerhalb des Gefäßes wurde am Boden und an der Decke jeweils ein Temperatursensor (Pt100 class 1/10B) befestigt, um die Gastemperatur während des Mischvorgangs und der Befüllung der Gaszelle aufzeichnen zu können. Ein Manometer (Baratron MKS type 127A) wurde zudem an einer dafür vorgesehenen Öffnung auf der Oberseite des Topfes angeflanscht, sodass auch der Druck gemessen und mitgeloggt werden konnte.

Die Druckmessung am Topf wurde vor allem dafür benötigt, ein eventuell vorhandenes Leck zu registrieren und gegebenenfalls zu lokalisieren. Ein Leck könnte z.B. durch eine fehlerhafte Dichtung oder durch den falschen Einbau eines Ventils zustande kommen. Ein unbemerktes Leck kann im schlimmsten Fall zu einem falschen Mischungsverhältnis und aufgrund falscher Voraussetzungen zu Fehlern bei der Auswertung führen. Die Druck- und Temperaturmessung wurde darüber hinaus für die Berechnung des tatsächlichen Mischungsverhältnisses nach der Herstellung des Gasgemisches gebraucht. Hierbei muss insbesondere die Temperaturänderung des Gases innerhalb des Mischtopfs direkt nach der Befüllung in die Rechnung mit einbezogen werden (Gesetz von Amontons). Normalerweise kann das exakte Mischungsverhältnis auch im Nachhinein aus den Spektren bestimmt werden. Dies ist aber nur dann möglich, wenn man von einer Datenbank mit korrekten Linienparametern ausgehen kann. Hier gilt es aber gerade diese zu bestimmen bzw. zu verbessern. Umso wichtiger ist die sorgfältige Durchführung der Messungen im Voraus zur Reduzierung der Fehler bei der anschließenden Auswertung.

Die Gasmischungen, die für die Labormessungen hergestellt wurden, bestanden aus 0.5% vol. Methan und 99.5% vol. synthetischer Luft. Der Flammpunkt von Methan liegt bei -188°C und die Zündtemperatur bei 595°C . Bei Volumenanteilen zwischen 4.4 und 16.5 Prozent bildet Methan mit Luft ein explosionsfähiges Gasgemisch. Es bestand somit keine Explosionsgefahr während der Zubereitung der Gasmischung und der Befüllung der Zelle. Die Beschreibung der in diesem Labor verwendeten Instrumente, des grundlegenden Aufbaus des Spektrometers sowie der Langweggaszelle kann zusätzlich [Bir12] oder [Loo17] im Detail entnommen werden. Die seitdem vorgenommenen Erweiterungen und Modifikationen wurden umfassend in [Loo15] erläutert.

5.2 Messreihen

Erste Messreihe: Die erste von insgesamt drei Messreihen wurde im November 2012 durchgeführt. Sämtliche Transmissionspektren wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet, d.h. die Kryostaten kamen zunächst nicht zum Einsatz. Die maximale optische Wegdifferenz betrug 180 cm. Die Feldblende, die mit einem Abstand von 418 mm in der Brennebene des Parabolspiegels lag, hatte einen Durchmesser von 1 mm. Das Gesichtsfeld des Spektrometers (voller Öffnungswinkel) berechnet sich dann wie folgt:

$$w_{\text{GF}} = 2 \cdot \arctan \left(\frac{d}{2 \cdot f} \right) \approx 2.392 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ ,$$

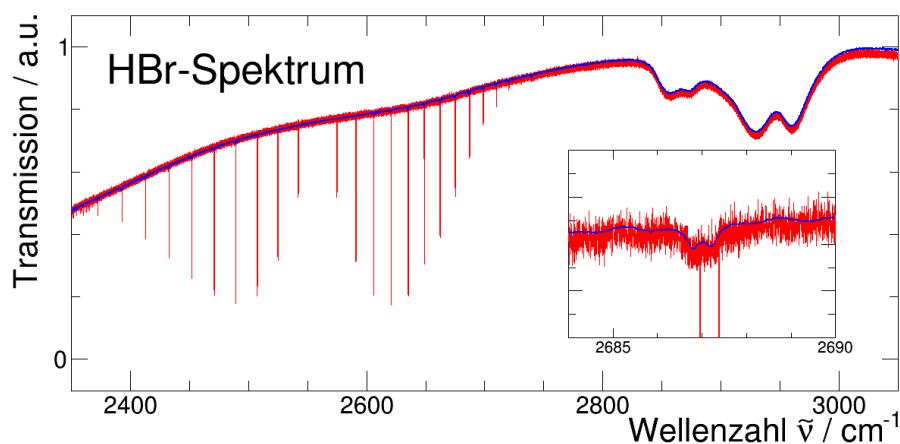


Abbildung 5.4: Aufgezeichnetes Spektrum der HBr-Kalibrationszelle mit der $1 \leftarrow 0$ Bande im nahen bis mittleren IR-Bereich. Die sichtbaren Spektrallinien des P- und R-Zweiges reichen von 2380 bis 2720 cm^{-1} . Ebenfalls sichtbar sind die stark druckverbreiterte HBr-Linien der Halogenquelle in der Detailansicht.

mit der Brennweite f und dem Feldblendendurchmesser d . Die Einstellung der T- und D-Spiegel wurde derart gewählt, dass eine Anzahl von insgesamt 50 Reflexionen zustande kam und sich ein Gesamtabsorptionsweg von 40.175 m gemäß Gleichung (5.1) mit $N = 6$ ergab. Lediglich bei einer Messung wurden die Einstellung der Spiegel auf 97.775 m^1 (mit $N = 15$ und 122 Reflexionen) geändert. Als Quelle diente eine Halogenlampe mit einem nachgeschalteten optischen Tiefpassfilter, dessen Filterkante bei etwa 4000 cm^{-1} lag. Für die Messungen wurde ein mit flüssigem Stickstoff betriebener InSb-Detektor ausgewählt, der für den Spektralbereich von 1850 bis 9600 cm^{-1} verwendet werden konnte.

Ein Teil der Spektren wurde mit reinem Methan bei vergleichsweise geringen Drücken (5 mbar und weniger) gemessen (siehe Tabelle 5.1). Der zweite Teil der Transmissionsspektren bestand aus Messungen mit einer definierten Methan-Luft-Mischung ($\approx 0.5\%$ Methan) und Gesamtdrücken bis zu 1000 mbar (siehe Tabelle 5.3 und 5.4). Die Rein-Methan-Messungen wurden unter anderem für die Verbesserung der Linienpositionen, der Intensitäten sowie der Selbstverbreiterungsparameter verwendet, während die Methan-Luft-Messungen für die Anpassung der Parameter für die Fremdverbreiterung und die Druckverschiebung benötigt wurden.

Es wurden zudem Spektren mit einer zusätzlichen Kalibrationszelle im Strahlengang aufgenommen (siehe Abbildung 5.4). Die Kalibrationszelle enthielt geringe Mengen des Gases HBr ($\approx 2.2 \text{ mbar}$) und konnte mit einer Länge von lediglich 2.5 cm im Strahlengang innerhalb des Spektrometers plaziert werden. Mit den Spektrallinien der $1 - 0$ Bande des HBr-Gases ließ sich die Abszisse der Laborspektren kalibrieren. Eine Ursache für Variationen in der Abszisse liegt in der Abstandsbestimmung des im Spektrometer bewegten Spiegels. Hierfür wird zunächst die Intensität eines vom Spiegel reflektierten Laserstrahls gemessen. Der Abstand berechnet sich dann aus der Anzahl der Nulldurchläufe des sinusförmigen Signals. Die Wellenlänge eines bestimmten Lasertyps variiert in der Regel geringfügig. Der Austausch eines defekten Lasers führt unter Umständen zu Fehlern in der Berechnung der optischen Wegdifferenz. Dieser Fehler

¹Dies entsprach zu diesem Zeitpunkt der maximal möglichen einstellbaren Absorptionslänge. In der Zwischenzeit wurden weitere Verbesserungen an der Langwegzelle vorgenommen, sodass auch Absorptionslängen weit über 100 m möglich sind.

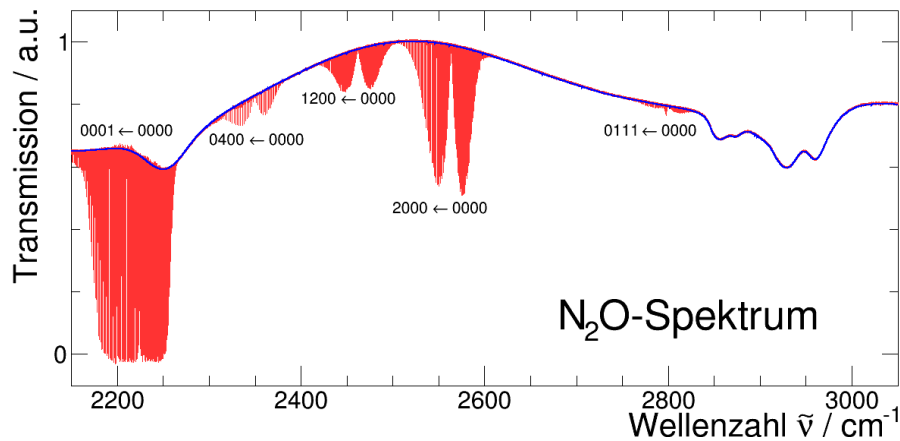


Abbildung 5.5: Spektrum einer mit N₂O gefüllten Multireflexionszelle zur Kalibration der Wellenzahl (Abszisse). Zwischen 2400 und 3000 cm⁻¹ befinden sich zwei Absorptionsbanden (1200 ← 0000 und 2000 ← 0000), die zu diesem Zweck genutzt wurden. Die dritte Bande bei 2800 cm⁻¹ (0111 ← 0000) wurde aufgrund der zu geringen Intensität vernachlässigt.

überträgt sich dann durch die anschließende Fourier Transformation des Interferogramms auf die Stützstellen des Transmissionsspektrums und somit auf die Abszisse. Ein Vorteil der Methode mit der zusätzlichen Kalibrationszelle ist die Überprüfbarkeit aller gemessenen Spektren bezüglich ihrer Abszisse, da die Kalibrationszelle im Strahl verbleibt. Das Verfahren kompliziert jedoch die nachfolgende Auswertung, da die Absorptionslinien des Probengases durch die Kalibrationslinien überlagert werden.

Zweite Messreihe: Die zweite Messreihe im Oktober 2013 umfasste Messungen mit verschiedenen Gastemperaturen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Linienparameter. Im Gegensatz zur ersten Messreihe wurde der Durchmesser der Feldblende auf 1.15 mm erweitert, woraus sich ein Gesichtsfeld von $\approx 2.752 \cdot 10^{-3}^\circ$ (voller Öffnungswinkel) ergab. Die maximale optische Wegdifferenz von 180 cm, der Absorptionsweg von 40.175 m sowie der optische Tiefpassfilter wurden hingegen beibehalten. Als Quelle wurde ein Globar ausgewählt, dessen Spektrum mit einem optischen Tiefpassfilter nach oben beschränkt wurde ($\tilde{\nu}_{\max} \approx 4000 \text{ cm}^{-1}$). Aufgezeichnet wurden die Spektren wie zuvor mit dem für den nahen bis mittleren Infrarotbereich geeigneten InSb-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 Kelvin gekühlt wurde. Auf die mit HBr-Gas gefüllte Kalibrationszelle im Strahlengang wurde hingegen verzichtet. Stattdessen wurde die Multireflexionszelle zu Beginn einmalig mit einer geringen Menge N₂O ($\approx 25 \mu\text{bar}$) befüllt und ein Spektrum aufgenommen. Da die N₂O-Absorptionsbanden in diesem Spektralbereich wohlbekannt sind, konnten diese alternativ für die Kalibration der Abszisse verwendet werden. Der Temperaturbereich bei den Rein-Methan-Messungen erstreckte sich von 198 bis 333 Kelvin (siehe Tabelle 5.5). Bei den Methan-Luft-Proben konnten Messungen bei Temperaturen zwischen 223 bis 333 Kelvin für Drücke bis zu 300 mbar und 223 bis 313 Kelvin bei 1000 mbar durchgeführt werden (siehe Tabelle 5.6).

Dritte Messreihe: Die dritte Messreihe, die im Mai 2014 stattfand, diente dem Zweck, ein Teil der ersten Messreihe zu wiederholen (siehe Tabelle 5.2). Die nachfolgende Auswertung der Spektren vom November 2012 hatte ergeben, dass sich bei den Rein-Methan-Spektren mit Drücken unter 1 mbar aus unbekanntem Grund ein nicht unerheblicher Anteil an Luft in der Zelle befand. Ursache dieses Fehlers kann ein Leck durch Verwendung eines defekten Ventils oder ein

nicht ausreichend evakuiertes Zwischenvolumen in einem Teil der Rohrleitungen zwischen Probenzelle und Mischtopf gewesen sein, sodass sich das Mischungsverhältnis bei der Befüllung der Zelle geändert hat. Auf die Verwendung der HBr-Zelle für die Kalibration wurde wieder verzichtet. Analog zur vorherigen Messreihe wurde stattdessen ein N₂O-Spektrum aufgenommen. Ansonsten entsprachen die Einstellungen des Spektrometers bei den Rein-Methan-Messungen denjenigen der ersten Messreihe. Der Durchmesser der Feldblende mit 1 mm, die maximale optische Wegdifferenz mit 180 cm und der Absorptionsweg mit 40.175 m blieben unverändert. Die Kryostaten für die Temperierung der Langweggaszelle wurden bei diesen Messungen im Gegensatz zum ersten Versuch bei +23 °C betrieben, um kleine Temperaturveränderungen während des Messtages ausschließen zu können.

5.2.1 Hintergrund- und Kalibrationsspektren

Direkt vor bzw. nach jeder Messung wurde eine Hintergrundmessung durchgeführt. Hintergrundmessungen werden zur Erstellung des Transmissionsspektrums benötigt. Das Transmissionsspektrum ergibt sich aus der Division des gemessenen Probenspektrums durch das entsprechende Hintergrundspektrum. Hintergrundspektren werden in der Regel entweder mit einer evakuierten oder mit einer mit synthetischer Luft befüllten Laborzelle gemessen. Die Auflösung der Hintergrundspektren kann wesentlich geringer eingestellt werden als diejenige der Messspektren, da die Hintergrundspektren im Idealfall keine Absorptionslinien im zu untersuchenden Wellenzahlbereich aufweisen und zusätzliche Stützstellen durch ein Zero-Filling des Interferogramms berechnet werden können. Im befüllten Zustand sollte sowohl der Zellendruck als auch die Zellentemperatur so gewählt werden, dass er dem Zustand des eigentlichen Probengases entspricht. Es hat sich allerdings als nachteilig erwiesen, Hintergrundspektren mit zusätzlicher Kalibrationszelle im Strahlengang (HBr-Zelle) bei geringer Auflösung aufzuzeichnen, da die Absorptionslinien des Kalibrationsgases vor der Erstellung des Transmissionsspektrums aufwändig entfernt werden müssen. Ebenso schwierig erwies sich die Verwendung der Hintergrundspektren, die mit befüllten Laborzellen aufgezeichnet wurden. Trotz größter Sorgfalt bei der Befüllung der Zelle war es nicht möglich, Hintergrundspektren aufzuzeichnen, die keine oder vernachlässigbare Wassersignaturen aufwiesen. Die Entfernung dieser Absorptionslinien ist bedeutend schwieriger, da der Wasseranteil während der Messung durch Ausgasen ansteigt und somit stark variieren kann. Die genaue Menge und die Temperatur des Wasserdampfes ist dementsprechend unbekannt. Die besten Ergebnisse ergaben sich bei den evakuierten Zellen, die während der Messung laufend abgepumpt werden konnten und zudem an die Kühlfalle angeschlossen waren. Insbesondere die Wassersignaturen konnten dadurch minimiert werden, sodass eine weitere Bearbeitung der Hintergrundspektren entfiel.

Die Grundform eines Spektrums hängt vorwiegend von der verwendeten Quelle, vom Detektortyp und von den Materialien ab, die der Lichtstrahl bis zum Detektor durchläuft. Am besten lassen sich die Auswirkungen der einzelnen Komponenten auf das Messspektrum anhand eines Hintergrundspektrums mit einer evakuierten Probenzelle veranschaulichen. Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung bildet die Quelle, die im Wesentlichen einem Schwarzkörperstrahler entspricht. Die Energiedichte ρ_ν eines Schwarzkörpers als Funktion der absoluten Temperatur lautet:

$$\rho_\nu(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1},$$

mit der Planck-Konstanten h , der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T . Bei den Messreihen wurden zwei unterschiedliche Strahlungsquellen verwendet, deren Eigenschaften im Folgenden genauer erläutert werden.

Ein Halogenstrahler, wie er in der ersten Messreihe verwendet wurde, besteht aus einem Wolframdraht, der von einem Glaskolben umgeben ist. Die Betriebstemperatur des stromdurchflossenen Wolframdrahtes liegt zwischen 2800 und 3000 Kelvin. Der strahlende Wolframdraht ist eingebettet in ein Schutzgas, bestehend aus einem Edelgas (als Füllgas), aus einem Halogen (hier Brom) und im Betriebszustand aus verdampftem Wolfram. Die Edelgasfüllung verhindert das vorzeitige Durchbrennen des Wolframdrahtes. Das Eindringen von Luft (und damit auch von Sauerstoff) wird zudem durch Überdruck minimiert, sodass die Lebensdauer der Lampe verlängert wird. Die Kondensation des Wolframingases an der mit ca. 250 °C vergleichsweise kalten Glasoberfläche des Kolbens wird durch Zugabe eines Halogens verhindert. Das Halogengas reagiert hierbei mit den gasförmigen Wolframatomen und stabilisiert so die Wolframhaltige Atmosphäre im ausgeschalteten Zustand. Brom reagiert allerdings zusätzlich mit dem in der Restluft vorhandenen Wasserstoff (z.B. mit H₂O) zu Bromwasserstoff. Die sehr stark druckverbreiterten Signaturen des HBr-Gases sind in jedem Spektrum, das mit einer Bromhaltigen Halogenquelle aufgezeichnet wurde, erkennbar (siehe Abbildung 5.4, Detail-Ansicht). Für den Halogenprozess wird eine möglichst hohe Innenwandtemperatur des Glaskolbens benötigt. Dies wird über den geringen Abstand zwischen Kolben und Glühfaden erreicht. Quarz bietet sich unter anderem wegen seiner Temperaturbeständigkeit als Kolbenmaterial an. Typische Wandstärken von mindestens 1 mm verhindern Beschädigungen des Glaskolbens durch die Druckzunahme bei hohen Temperaturen. Quarz besitzt jedoch eine Absorptionskante, die sich je nach Wandstärke des Glases zwischen 2000 und 3000 cm⁻¹ befinden kann, und wirkt so wie ein optischer Hochpassfilter.

Eine Globarquelle, wie sie in der zweiten und dritten Messreihe eingesetzt wurde, besteht aus Siliziumcarbid. Die Länge des Stabes reicht von 20 bis 50 mm. Die Betriebstemperatur eines Globars, der durch elektrischen Strom aufgeheizt wird, reicht von 980 bis 1650 °C Kelvin. Das emittierte Spektrum des Globars entspricht annähernd dem eines schwarzen Strahlers. Zusätzliche Absorptionen, wie sie z.B. durch den Quarzkolben des Halogenstrahlers entstehen, entfallen bei der Wahl dieser Lichtquelle. Zudem befindet sich das Emissionsmaximum wegen der geringeren Betriebstemperatur im Vergleich zum Halogenstrahler innerhalb des zu untersuchenden Wellenzahlbereichs. Der Verlauf des Emissionsspektrums ist somit flacher und die Intensität der Quelle insgesamt geringer.

Infrarot-Detektoren werden entweder den thermischen Detektoren oder den Quantendetektoren zugeordnet [Gri86]. Bei thermischen Detektoren wird die Energie der Infrarotstrahlung von einem absorbierenden Material aufgenommen. Die von der Strahlungsintensität abhängige Energieaufnahme des Detektors führt zu Temperaturänderungen, die über verschiedene physikalische Messgrößen bestimmt werden kann. Zu diesen zählen elektromotorische Kräfte (Thermoelemente), Widerstandsänderungen von Leitern (Bolometer) und Halbleitern (thermische Bolometer) oder Längen- bzw. Volumenänderungen von Gasen (pneumatische Detektoren), Flüssigkeiten und Festkörpern. Ein großer Vorteil dieses Detektortyps besteht darin, dass die Empfindlichkeit des Detektors unabhängig von der Wellenlänge ist. Die Aufnahme einer bestimmten Energiemenge bewirkt immer die gleiche Temperaturänderung. Dabei ist es egal, wie viele Photonen absorbiert werden und welche Wellenlänge die Photonen haben, solange die Gesamtenergie unverändert bleibt. Zudem erfordert das Messprinzip keine Kühlung des Detektors. Die Reaktionszeit, die mehrere Millisekunden betragen kann, ist allerdings für moderne FTIR-Spektrometer viel zu lang. Eine Ausnahme bilden die sog. pyroelektrischen Bolometer, die aus einem ferromagnetischen Material gefertigt werden und unterhalb der Curie-Temperatur große spontane elektrische Polarisierungen aufweisen. Der Polarisationsgrad des ferromagnetischen Materials ändert sich dabei mit der Temperatur, wobei Reaktionszeiten kleiner als eine Millisekunde realisiert

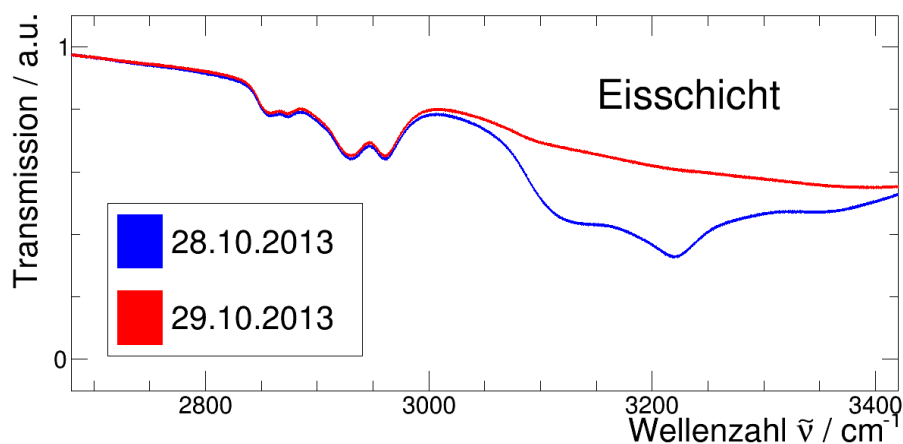


Abbildung 5.6: Zwei aufeinander folgende Hintergrundmessungen mit einem zeitlichen Versatz von einem Tag. Bei der zweiten Messung wurde der Detektor über Nacht aufgetaut, sodass sich die zwischenzeitlich gebildete Eisschicht auf der Detektoroberfläche (Sensor) auflösen konnte.

werden können.

Bei Quanten-Detektoren werden die Energiezustände der Elektronen eines Festkörpers durch Wechselwirkung mit Infrarotstrahlung geändert [Gri86]. Elektronen werden durch Absorption von Photonen auf höhere Energiezustände gebracht. Bei Photomultipliern werden die Elektronen durch Photoemission von der Oberfläche der Kathodenschicht gelöst und vervielfacht. Photomultiplier werden wegen der hohen Energien, die für diesen Prozess benötigt werden, vorwiegend im ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotbereich eingesetzt. Für den nahen und mittleren Infrarotbereich bieten sich Halbleiter-Detektoren an. Bei Halbleitern werden Elektronen durch Absorption von Photonen vom Valenzband in das Leitungsband gehoben, sofern die übertragene Energie größer ist als die Bandlücke. Die zur Überbrückung der Bandlücke benötigte minimale Energie entspricht einer Grenzwellenlänge für Photonen, die unterschritten werden muss, damit der Halbleiter gerade noch durchschaltet. Die Empfindlichkeit von Quanten-Detektoren ist demnach von der Wellenlänge abhängig, steigt üblicherweise bis zur Grenzwellenlänge an und fällt danach abrupt ab. Der Anstieg der Empfindlichkeit mit der Wellenlänge folgt aus der größeren Anzahl an Photonen pro Energiemenge, die vom Halbleiter des Detektors absorbiert werden. Im Gegensatz zu den thermischen Detektoren bieten Quanten-Detektoren schnellere Reaktionszeiten und höhere Empfindlichkeiten. Die meisten Quanten-Detektoren werden zur Steigerung der Messeffizienz zusätzlich gekühlt. Der in allen Labormessungen zum Einsatz gekommene InSb-Detektor zählt zu den Quanten-Detektoren und musste mit flüssigem Stickstoff auf 77 Kelvin gekühlt werden. Die maximale spektrale Empfindlichkeit des InSb-Detektors befindet sich bei etwa 2100 cm^{-1} . Durch die Kühlung des Detektors kann es mitunter zur Bildung einer Eisschicht auf dem Fenster des Dewars kommen. Trotz evakuierter Detektorkammer schlägt sich der verbliebene Wasserdampf innerhalb der Kammer auf den gekühlten Oberflächen des Detektors nieder. Die Auswirkungen der Eisbildung auf die Laborspektren konnten anhand von zwei aufeinander folgenden Hintergrundmessungen in Abbildung 5.6 erfasst werden. Hierbei wurde der Detektor über Nacht aufgetaut und anschließend nach der Evakuierung des Detektors wieder im gekühlten Zustand in Betrieb genommen. Deutlich kann man die Reduktion der breiten Absorptionsbanden der Eisschicht im Bereich $3050 \text{ bis } 3400 \text{ cm}^{-1}$ erkennen [Gar12]. Glücklicherweise reichen die Absorptionsbanden nicht in den hier untersuchten spektralen Bereich hinein.

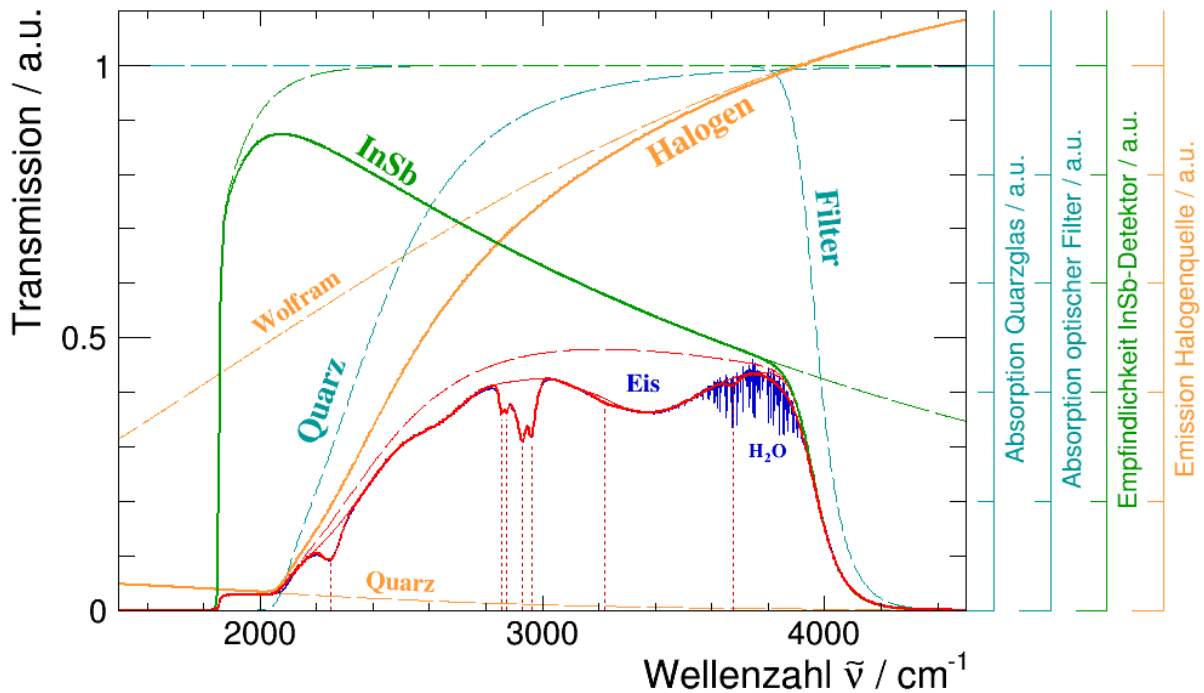


Abbildung 5.7: Das Emissionsspektrum einer Halogenlampe, wie es in der ersten Messreihe aufgenommen wurde, setzt sich zusammen aus dem Emissionsspektrum des Wolframdrahtes, den Absorptionseigenschaften des Quarzkolbens und dem Emissionsspektrum des Quarzglases, das durch den geringen Abstand zum Wolframdraht aufgeheizt wird. Die Grundform des gemessenen Emissionsspektrums geht aus dem Emissionsspektrum der Halogenquelle, der Empfindlichkeit des InSb-Detektors, dem Tiefpassfilter sowie diverser Absorptionsbanden hervor.

In Abbildung 5.7 ist das Emissionsspektrum des Halogenstrahlers bei einer angenommenen Betriebstemperatur von 2800 Kelvin dargestellt, das zwischen 2000 und 4000 cm^{-1} erwartungsgemäß steil ansteigt und erst bei etwa $10\,000\text{ cm}^{-1}$ sein Maximum erreicht. Zudem wurde eine Absorptionskante des Quarzglases eingefügt, die bei 2100 cm^{-1} beginnt und das Halogenspektrum wie ein optischer Hochpassfilter abschneidet. Das Quarzglas wiederum wird durch den geringen Abstand zum heißen Wolframdraht erwärmt und trägt mit seinem Emissionsspektrum zum Gesamtsignal bei. Die angenommene Temperatur des Quarzglases beträgt in dieser Darstellung 600 Kelvin. Ein Tiefpassfilter mit einer Absorptionskante bei ca. 4000 cm^{-1} schneidet das Spektrum nach oben hin ab. Die Empfindlichkeit des InSb-Detektors steigt bei etwa 1850 cm^{-1} steil an, d.h. die zur Überwindung der Bandlücke benötigte Energie wird an dieser Stelle überschritten. Weiterhin wurde angenommen, dass die Empfindlichkeit des Detektors als Funktion der Wellenzahl exponentiell abklingt. Eine Verdoppelung der Wellenzahl und somit eine Verdoppelung der Photonenenergie führt in etwa zu einer Halbierung der Empfindlichkeit. Das Produkt aus dem Emissionsspektrum des Halogenstrahlers, der Empfindlichkeit des InSb-Detektors, dem Tiefpassfilter sowie den Absorptions- und Emissionseigenschaften des Quarzglases liefert ein Hintergrundspektrum, das die Grundform des gemessenen Hintergrundspektrums sehr gut wiedergibt. Man erkennt zudem, dass weitere Absorptionsbanden bei 2250 , 2850 , 2870 , 2930 und 2960 cm^{-1} sowie übergeordnete breitere Absorptionen bisher nicht berücksichtigt wurden. Abgesehen von den zuvor geschilderten breitbandigen Absorptionen über 3000 cm^{-1} , die auf die Eisschichten des gekühlten Detektors zurückzuführen sind, können die übrigen Absorptionsbanden nicht eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich möglicherwei-

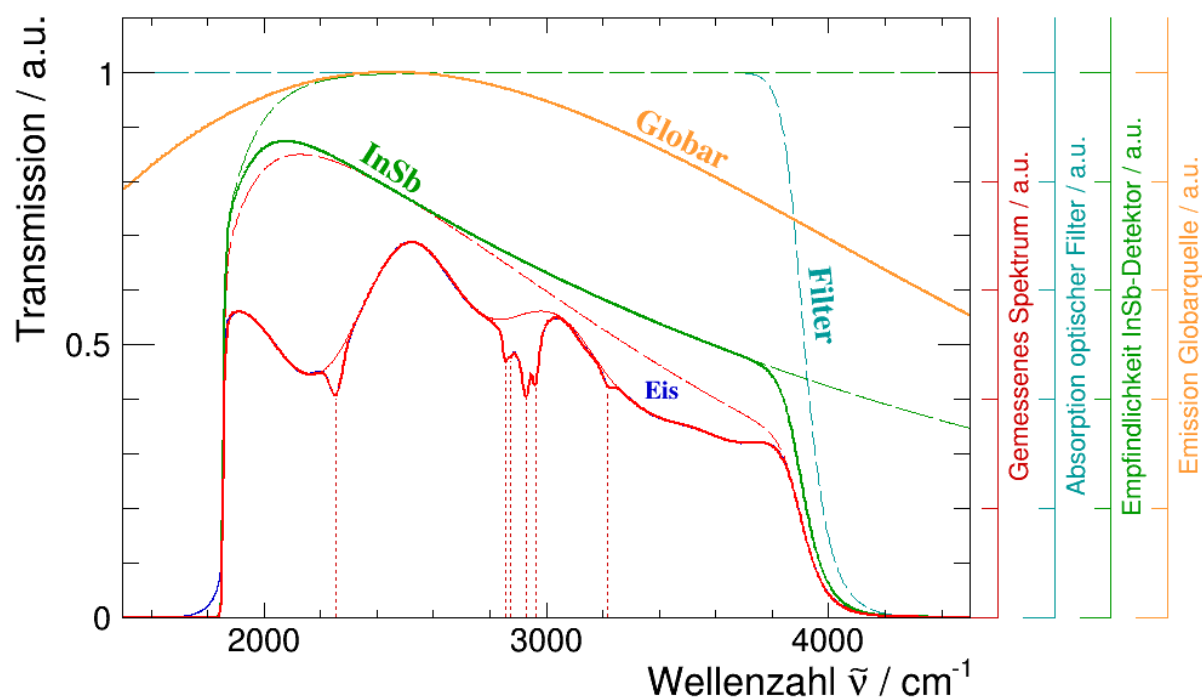


Abbildung 5.8: Das Hintergrundspektrum eines Globars, der in der zweiten und dritten Messreihe eingesetzt wurde, geht aus dem Emissionsspektrum der Globalarquelle, der spektralen Empfindlichkeit des InSb-Detektors, den Absorptionseigenschaften des Tiefpassfilters sowie diverser Absorptionsbanden hervor.

se um $C \equiv N$ -Streckschwingungen (Nitril-Verbindungen), die üblicherweise zwischen 2220 und 2260 cm^{-1} auftreten, sowie um $C - H$ -Streckschwingungen mit Absorptionsbanden, wie sie z.B. für Butan bei 2853 , 2860 , 2870 , 2872 , 2930 und 2965 cm^{-1} zu erwarten sind (siehe hierzu NIST²-Homepage). Da diese Absorptionsbanden bei zahlreichen Messungen keine Variabilität aufwiesen, können der Detektor, die Langwegzelle und die Strahlungsquelle als Ursache ausgeschlossen werden. Viel wahrscheinlicher werden diese durch den Strahlteiler, die Fenster, die Spiegel (Reflektoren) und/oder deren Beschichtung hervorgerufen. Das Ein- bzw. Austrittsfenster des Spektrometers sowie der siliziumbeschichtete Strahlteiler sind aus CaF_2 gefertigt. Zwischen 3600 und 3900 cm^{-1} sind schließlich Wassersignaturen erkennbar (Wasserdampf), die trotz längerer Pumpzeiten kaum zu vermeiden sind.

Das Hintergrundspektrum der zweiten und dritten Messreihe, bei denen eine Globalarquelle eingesetzt wurde, ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Mit einer angenommenen Betriebstemperatur von 1250 Kelvin erreicht das Emissionsspektrum des Globars seinen Maximalwert bei etwa 2500 cm^{-1} . Bei dem hier gezeigten Hintergrundspektrum ist es gelungen, die Signaturen des Wasserdampfes auf einen vernachlässigbaren Wert zu reduzieren. Durch die Wahl dieser Quelle wird das Spektrum im Gegensatz zur Halogenquelle stärker in Richtung niedrigerer Wellenzahlen gewichtet. Die Empfindlichkeit des Detektors steigt erwartungsgemäß ab 1850 cm^{-1} steil an. Allerdings tritt die durch den Detektor verursachte Kante wesentlich deutlicher zum Vorschein, da die Emissions- und Absorptionseigenschaften des Quarzglases einer Halogenquelle entfallen. Wie zuvor wurde ein Tiefpassfilter mit einer Absorptionskante bei ungefähr 4000 cm^{-1} angenommen.

²NIST: National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov/chemistry/vib-ser.html)

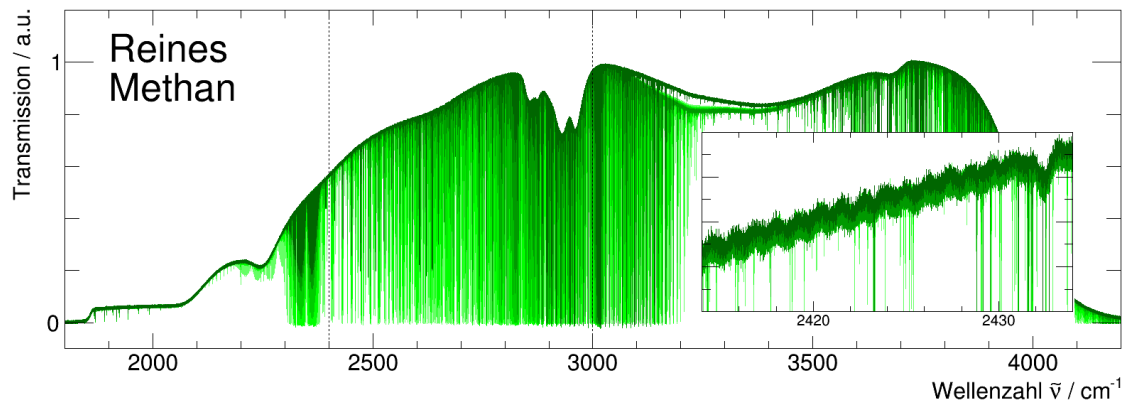


Abbildung 5.9: Transmissionsspektren der ersten Messreihe, die im November 2012 am Institut für Methodik der Fernerkundung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt durchgeführt wurden. Hierin enthalten sind Rein-Methan-Messungen mit 0.02, 0.08, 0.30, 1.25 und 5.00 mbar bei Raumtemperatur.

Auch hier kann man feststellen, dass die bisherigen Annahmen über die Empfindlichkeits- und Absorptionseigenschaften der einzelnen Komponenten das gemessene Hintergrundspektrum gut widerspiegeln (rote gestrichelte Linie). Eine starke, breitbandige Absorption, die von 1700 bis 2620 cm^{-1} reicht und ihr Maximum bei 2160 cm^{-1} hat, konnte zwar bei den Halogenmessungen in dieser Ausprägung nicht beobachtet werden, tritt aber in allen Hintergrundspektren auf und kann wohl auf die hier getroffenen groben Annahmen über die Absorptions- und Emissionseigenschaften zurückgeführt werden. Da die Messung der Hintergrundspektren zeitnah zu den eigentlichen Transmissionsspektren erfolgte, hält sich der Fehler bezüglich der angenommenen Grundlinie (Baseline) im Rahmen. Der größte Einfluss auf die gemessenen Spektren ging von der Temperatur der Quelle, die über längere Zeit geringen Schwankungen unterworfen war, sowie von der variablen Eisschicht am Detektor aus.

5.2.2 Rein-Methan-Messungen

Sämtliche Transmissionsspektren, die zu Beginn der ersten Messreihe im November 2012 am Institut für Methodik der Fernerkundung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Hierbei wurde die Langwegzelle mit reinem Methan befüllt, wobei Messungen mit einem Gesamtdruck von 0.02, 0.08, 0.30, 1.25 bzw. 5.00 mbar bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden. Den Spektren kann nach den zuvor getätigten Erläuterung direkt entnommen werden, dass eine Halogenquelle verwendet wurde. Des Weiteren sind variable Eisschicht-Dicken oberhalb von 3000 cm^{-1} auszumachen. Bei genauerer Betrachtung kann man die Kontur der HBr-Absorptionsbande zwischen 2380 und 2720 cm^{-1} ausmachen, die mit der HBr-Kalibrationszelle in die Spektren mit eingebunden wurde. Die gestrichelten vertikalen Linien kennzeichnen den in der Auswertung bearbeiteten Bereich, der bei 2400 cm^{-1} beginnt und bis 3000 cm^{-1} reicht. Die Detail-Ansicht aus dem unteren Wellenzahlbereich des dargestellten Spektrums hebt zwei weitere in den Spektren enthaltene Effekte hervor. Zum einen sieht man die stark druckverbreiterten HBr-Linien bei etwa 2432 cm^{-1} , die aus der Halogenquelle stammen (siehe hierzu Abschnitt 5.2.1). Zum anderen werden die Spektren von einem sinusförmigen Signal überlagert, das als Channeling bezeichnet wird und im nächstfolgenden Kapitel im Zusammenhang mit der Aufbereitung der Spektren genauer erklärt wird. Die dritte Messreihe, die im Mai 2014 durchgeführt wurde, ergänzte die Rein-Methan-Messungen

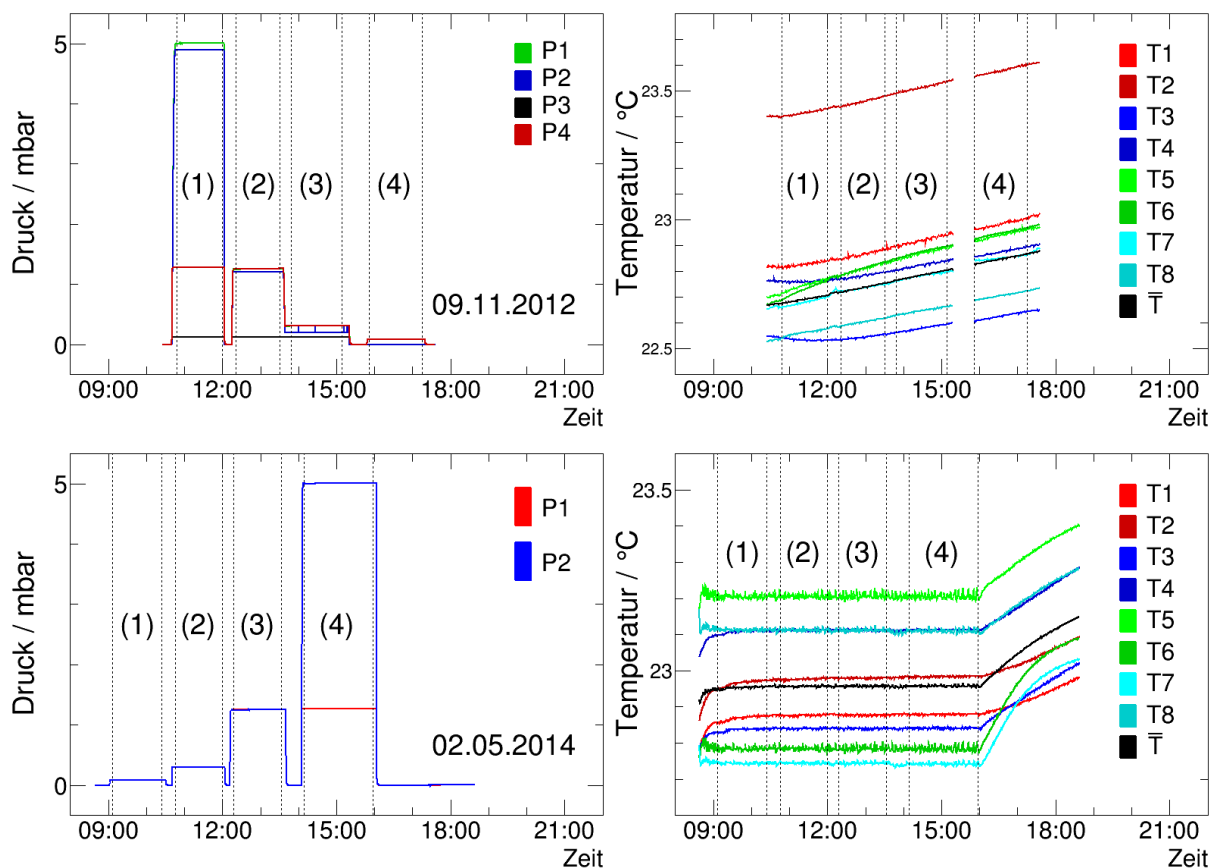


Abbildung 5.10: Vom Datenlogger aufgezeichnete Drücke und Temperaturen der Rein-Methan-Messungen vom November 2012 (oben) und vom Mai 2014 (unten). Die eingesetzten Drucksensoren (zwei bzw. vier Baratron MKS) wurden direkt an, die Temperatursensoren (jeweils acht Pt100) in der Langwegzelle angebracht.

aus der ersten Messreihe aus den bereits geschilderten Gründen. Die Messungen beschränkten sich allerdings auf die Zellendrücke 0.08, 0.30 1.25 und 5.00 mbar. In Abbildung 5.12 sind alle Spektren dieser Messreihe zusammengefasst (erste Abbildung von oben), die zusätzliche Informationen über die Lage von Absorptionsbanden weiterer Kalibrations- und Spurengase enthält. Im Gegensatz zur ersten Messreihe wurde bei den Transmissionsmessungen eine Glocalquelle eingesetzt, wobei die Langwegzelle durch Einsatz der Kryostaten auf ca. 23 °C temperiert wurde.

Abbildung 5.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der vom Datenlogger aufgezeichneten Drücke und Temperaturen über den Zeitraum eines Messtages. In der oberen Hälfte sind die Druck- und Temperaturverläufe der Rein-Methan-Messungen der ersten Messreihe dargestellt (November 2012). Insgesamt wurden vier Drucksensoren (Baratron MKS) an der Langwegzelle angebracht, die jeweils unterschiedliche Druckbereiche abdecken. Die Messzeiten können dem Druckverlauf entnommen werden, der auf der linken Seite abgebildet ist. Diese wurden mit den Zahlen 1 bis 4 markiert und auf die Temperaturmessungen der rechten Seite übertragen (gestrichelte vertikale Linien). Bei allen Temperatursensoren erkennt man einen über den Messtag ansteigenden Temperaturverlauf, der mit einem Gesamtanstieg von ca. 0.2 K vergleichsweise groß ausfällt. Über den Zeitraum einer Messung reduziert sich der damit verbundene Fehler allerdings auf $\approx \pm 0.02$ K. Der Offset der Sensoren untereinander bleibt abgesehen von der ersten Stunde des

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{mbar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / \text{°C}$
12.11.2012	$(2.205 \pm 0.160 \pm 0.006) \cdot 10^{-2}$	$22.439 \pm 0.005 \pm 0.193$
09.11.2012	$(8.450 \pm 0.330 \pm 0.021) \cdot 10^{-2}$	$22.851 \pm 0.005 \pm 0.134$
09.11.2012	$(3.103 \pm 0.028 \pm 0.008) \cdot 10^{-1}$	$22.787 \pm 0.005 \pm 0.126$
09.11.2012	$(1.260 \pm 0.002 \pm 0.003)$	$22.739 \pm 0.005 \pm 0.116$
09.11.2012	$(5.004 \pm 0.002 \pm 0.012)$	$22.692 \pm 0.005 \pm 0.107$

Tabelle 5.1: Fehlerabschätzung des Druckes und der Temperatur für die Rein-Methan-Messungen vom November 2012, die mit einer HBr-Kalibrationszelle bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Der statistische und der systematische Fehler werden für jede Messung separat aufgeführt.

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{mbar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / \text{°C}$
02.05.2014	$(8.120 \pm 0.080 \pm 0.020) \cdot 10^{-2}$	$22.956 \pm 0.005 \pm 0.173$
02.05.2014	$(3.012 \pm 0.012 \pm 0.008) \cdot 10^{-1}$	$22.956 \pm 0.005 \pm 0.173$
02.05.2014	$(1.255 \pm 0.001 \pm 0.003)$	$22.956 \pm 0.005 \pm 0.173$
02.05.2014	$(5.005 \pm 0.003 \pm 0.012)$	$22.956 \pm 0.005 \pm 0.173$

Tabelle 5.2: Größtfehlerabschätzung für den Druck und die Temperatur der Rein-Methan-Messreihe vom Mai 2014, bei denen Kryostaten zur Temperaturregelung der Langweggaszelle eingesetzt wurden. Aufgeführt sind die Mittelwerte mitsamt der statistischen und systematischen Fehler der einzelnen Messungen.

Messtages annähernd konstant. Allerdings ist die Abweichung des zweiten Temperatursensors T_2 zu den übrigen Sensoren so groß, dass von einem fehlerhaften Sensor oder einer fehlerhaften Kalibrierung auszugehen ist. Die Messdaten dieses Sensors wurden daher bei der Bildung des Mittelwerts \bar{T} außer Acht gelassen. Der Gesamtfehler der Temperatursensoren setzt sich somit aus dem statistischen Fehler des rauschbehafteten Messsignals und dem systematischen Fehler im Temperaturverlauf während einer Messung, der Messgenauigkeit der Sensoren selbst sowie der systematischen Abweichung untereinander zusammen, wobei letztere deutlich dominiert. Bei den hier vorliegenden Messungen wurde schließlich ein systematischer Fehler der Zelltemperatur von höchstens $\sigma_{\text{sys}} = \pm 0.14 \text{ K}$ ermittelt. Die Druck- und Temperaturverläufe der Rein-Methan-Messungen vom Mai 2014 sind in der unteren Hälfte der Abbildung 5.10 dargestellt. Wie man den Temperaturverläufen entnehmen kann, wurden die Temperatursensoren entweder neu eingestellt oder ausgetauscht. Durch den Einsatz der Kryostaten entfällt der zuvor beobachtete Tagesgang. Aus dem Offset der Sensoren geht somit ein systematischer Fehler von $\sigma_{\text{sys}} \approx \pm 0.17 \text{ K}$ hervor. Der statistische Fehler der Sensoren (Rauschen) kann mit $\pm 0.005 \text{ K}$ wie zuvor nahezu vernachlässigt werden. Die Tabellen 5.1 und 5.2 enthalten neben dem Mittelwert aller Druck- und Temperaturdaten auch deren statistische und systematische Fehlerabschätzungen separat für jede Messung.

5.2.3 Methan-Luft-Messungen

Im zweiten Teil der ersten Messreihe vom November 2012 wurden ebenfalls Messungen mit einem zuvor definierten Methan-Luft-Gemisch durchgeführt. Für die Herstellung der Gasmischung wurde Methan sowie synthetische Luft aus kommerziell erhältlichen Gasflaschen eingesetzt. Das Isotopologenverhältnis des verwendeten Methans entspricht dem natürlichen Vorkommen in der Atmosphäre (98.83 % $^{12}\text{CH}_4$, 1.11 % $^{13}\text{CH}_4$, 0.06 % $^{12}\text{CH}_3\text{D}$). Bei der synthetischen Luft handelte es sich um eine industriell hergestellte Gasmischung bestehend aus reinem Sauerstoff und

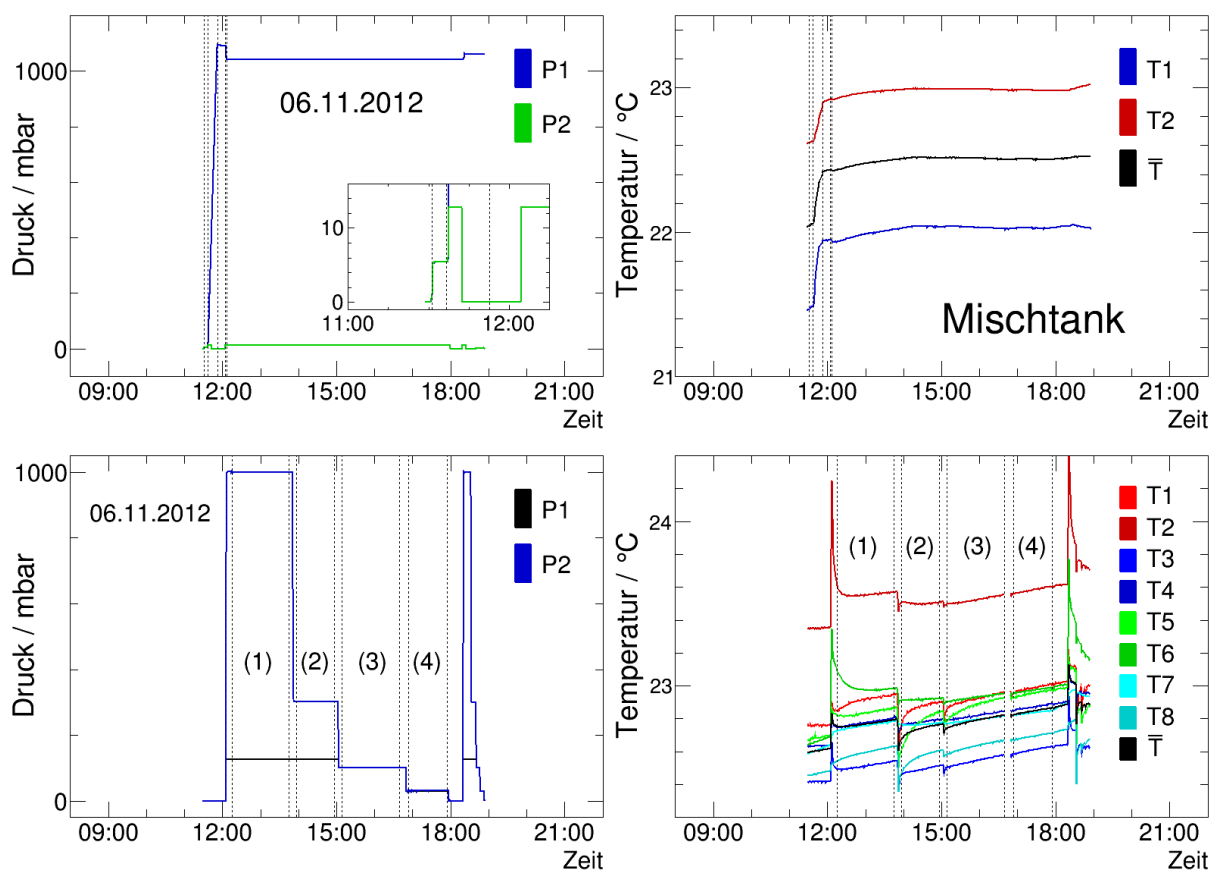


Abbildung 5.11: Temperatur- und Druckverlauf im Mischtank bei der Herstellung der Methan-Luft-Mischung (oben) sowie die Temperatur- und Druckaufzeichnungen der anschließenden Messungen der Transmissionsspektren der ersten Messreihe vom November 2012 (unten).

Stickstoff (Air Liquide, Synthetic Air Scientific, 20.5% O₂, 79.5% N₂). Vor der Zubereitung der Mischung wurde die Turbomolekularpumpe sowie die Kühlfalle des Spektrometers mit dem Mischtopf verbunden, um diesen mehrere Stunden lang zu evakuieren. Danach wurde der Mischtank zunächst mit reinem Methan befüllt. Die Zuleitung, die den Tank mit der Gasflasche verbindet, wurde zuvor mehrfach mit Methan gespült. Eine Verfälschung des Mischungsverhältnisses durch Fremdgase, die sich möglicherweise noch in der Leitung befanden, konnte damit deutlich reduziert werden. Das gewünschte Mischungsverhältnis wurde abschließend durch Zugabe von Luft erzielt. Hier wurde ebenfalls darauf geachtet, dass die Zuleitung mehrfach mit synthetischer Luft gespült wurde. Ziel dieser Maßnahme war die Minimierung des Wasserdampfanteils in der Mischung, um die in dem zu untersuchenden Spektralbereich vorhandenen Wassersignaturen zu verringern. Aus den aufgezeichneten Druck- und Temperaturdaten des Mischtanks, die in der oberen Hälfte der Abbildung 5.11 zu sehen sind, lässt sich das Volumenmischungsverhältnis (Volume Mixing Ratio, VMR) wie folgt bestimmen:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow \frac{5.50 \text{ mbar}}{22.05 \text{ °C}} = \frac{5.595 \text{ mbar}}{22.435 \text{ °C}} \Rightarrow \text{VMR} = \frac{5.596}{1091.5} = 0.513 \text{ \%} .$$

Dieses Mischungsverhältnis musste aufgrund eines fehlerhaft eingebauten Ventils am Mischtank für die anschließenden Messungen, die mit einer HBr-Zelle im Strahlengang durchgeführt wurden, nach unten korrigiert werden. Nach der Befüllung des Mischtanks stabilisierte sich die An-

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{bar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / ^\circ\text{C}$	VMR / %
06.11.2012	$(3.0550 \pm 0.0050 \pm 0.0076) \cdot 10^{-2}$	$22.854 \pm 0.005 \pm 0.149$	0.513
06.11.2012	$(1.0044 \pm 0.0005 \pm 0.0025) \cdot 10^{-1}$	$22.788 \pm 0.005 \pm 0.150$	0.513
06.11.2012	$(3.0150 \pm 0.0005 \pm 0.0075) \cdot 10^{-1}$	$22.746 \pm 0.005 \pm 0.156$	0.513
07.11.2012	$(3.0010 \pm 0.0010 \pm 0.0075) \cdot 10^{-1}$	$22.611 \pm 0.005 \pm 0.145$	0.513
06.11.2012	$(1.0002 \pm 0.0002 \pm 0.0025)$	$22.771 \pm 0.005 \pm 0.167$	0.513

Tabelle 5.3: Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren für die Methan-Luft-Messungen vom November 2012, die ohne HBr-Zelle bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{bar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / ^\circ\text{C}$	VMR / %
13.11.2012	$(3.0070 \pm 0.0010 \pm 0.0075) \cdot 10^{-2}$	$22.781 \pm 0.005 \pm 0.133$	0.504
13.11.2012	$(9.9965 \pm 0.0010 \pm 0.0249) \cdot 10^{-2}$	$22.744 \pm 0.005 \pm 0.127$	0.504
12.11.2012	$(1.0035 \pm 0.0003 \pm 0.0025) \cdot 10^{-1}$	$22.924 \pm 0.005 \pm 0.214$	0.504
12.11.2012	$(3.0120 \pm 0.0015 \pm 0.0075) \cdot 10^{-1}$	$22.853 \pm 0.005 \pm 0.231$	0.504
12.11.2012	$(9.9960 \pm 0.0030 \pm 0.0249) \cdot 10^{-1}$	$22.837 \pm 0.005 \pm 0.268$	0.504

Tabelle 5.4: Größtfehlerabschätzung der Druck- und Temperaturmessungen für die Methan-Luft-Messungen vom November 2012, die mit einer HBr-Zelle im Strahlengang bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden, sowie die zugehörigen Volumenmischungsverhältnisse.

zeige bei 1041.6 mbar und stieg dann auf 1060.7 mbar an (siehe Abbildung 5.11 oben links, 18:22 Uhr). Durch die zusätzlich in den Mischtopf geleitete synthetische Luft ergibt sich dann ein neues Mischungsverhältnis von 0.504 %. Die untere Hälfte der Abbildung 5.11 stellt den Druck- und Temperaturverlauf der Langweggaszelle dar. Der zweite Temperatursensor T_2 wurde wie zuvor aus der Fehlerbestimmung herausgenommen. Im Gegensatz zu den Rein-Methan-Messungen mit vergleichsweise niedrigen Drücken weisen diese Temperaturverläufe einen stärkeren Ausschlag direkt nach der Befüllung mit anschließender exponentieller Anpassung der Gastemperatur an die Temperatur der Zellwände und Spiegel. Der Druckverlauf zeigt zudem, dass nach dem ersten Befüllen mit 1000 mbar die folgenden Messungen mit 300, 100 und 30 mbar durch vorsichtiges Abpumpen der Gaszelle folgten. Damit konnte sichergestellt werden, dass bei allen Messungen das gleiche Mischungsverhältnis vorausgesetzt werden kann. Abbildung 5.12 zeigt schließlich das Ergebnis der Transmissionsmessungen (zweites Bild von unten), die mit einem Gesamtdruck von 30, 100, 300 und 1000 mbar durchgeführt wurden (hier noch ohne die zusätzliche HBr-Zelle). Die Tabellen 5.3 und 5.4 stellen die aus den Druck- und Temperaturaufzeichnungen hervorgegangenen Mittelwerte mitsamt den statistischen und systematischen Fehlern für alle Methan-Luft-Messungen zusammen.

5.2.4 Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen

Der bisherige Bestand an Laborspektren wurde durch die Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen der zweiten Messreihe vom Oktober 2013 vervollständigt. Durch den Einsatz der Kryostaten konnte die Langwegzelle sowohl gekühlt als auch erwärmt werden. Für die Rein-Methan-Messungen konnten die Temperaturen 198 und 333 K realisiert werden. In Abbildung 5.12 (zweites Bild von oben) sind insgesamt vier Spektren mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen dargestellt. Bei den hohen und tiefen Temperaturen wurden Transmissionspektren mit jeweils 1 und 5 mbar aufgezeichnet. Die Einstellung der D-Spiegel sowie die Dichtigkeit

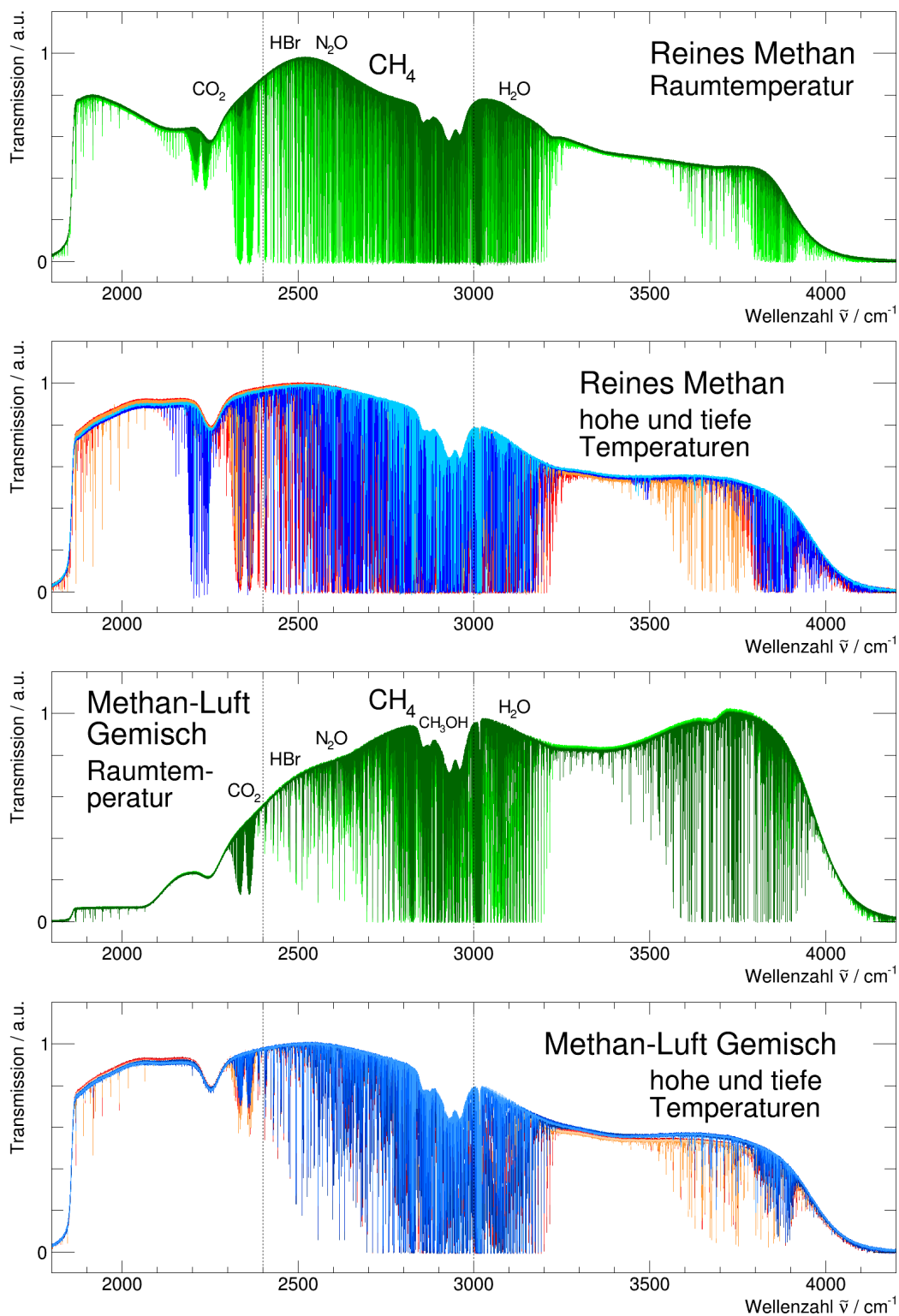


Abbildung 5.12: Transmissionsspektren aus Labormessungen mit reinem Methan bei Raumtemperatur (erste Abbildung oben), mit reinem Methan bei zwei verschiedenen Temperaturen (zweite Abbildung), mit einer Methan-Luft-Mischung bei Raumtemperatur (dritte Abbildung) sowie mit einer Methan-Luft-Mischung bei drei verschiedenen Temperaturen (letzte Abbildung unten).

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{mbar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / ^\circ\text{C}$
15.10.2013	$1.022 \pm 0.001 \pm 0.003$	$-74.896 \pm 0.010 \pm 0.370$
30.10.2013	$1.008 \pm 0.005 \pm 0.003$	$+60.057 \pm 0.050 \pm 0.059$
15.10.2013	$5.006 \pm 0.011 \pm 0.012$	$-74.743 \pm 0.010 \pm 0.491$
30.10.2013	$5.012 \pm 0.007 \pm 0.012$	$+60.053 \pm 0.050 \pm 0.055$
31.10.2013	$5.038 \pm 0.015 \pm 0.013$	$+23.017 \pm 0.005 \pm 0.105$

Tabelle 5.5: Fehlerabschätzung der Methan-Messungen vom Oktober 2013, die bei unterschiedlichen Temperaturen ohne Einsatz der HBr-Kalibrationszelle durchgeführt wurden. Die letzte Messung mit 5 mbar und 23 °C wurde im Gegensatz zu den übrigen mit einem Absorptionsweg von ca. 100 m aufgenommen.

der Zelle bei den extremen Temperaturen erwiesen sich bei den niedrigen Drücken als unproblematisch. Ein Ausdampfen von Fremdgasen konnte bei der Auswertung der Rein-Methan-Spektren nicht festgestellt werden. Ein weiteres Transmissionsspektrum, das bei der ersten Messreihe noch nicht gemessen werden konnte, wurde mit einer Absorptionslänge von ungefähr 100 m bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Dieses sollte vor allen die Auswertung der schwächsten Linienintensitäten bis zu $2 \cdot 10^{-26}$ cm/molecule ermöglichen. Die Rein-Methan-Spektren der Messungen, die bei hohen und tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, bilden mit den Rein-Methan-Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, einen vollständigen Satz von Transmissionsspektren, mit denen sich sämtliche spektroskopische Parameter für reines Methan prinzipiell bestimmen lassen. Zu diesen zählen neben der Linienposition und Intensität insbesondere auch die Druck-Verbreiterung und -Verschiebung in einer Methanatmosphäre. Die Spektren, die bei hohen und tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, liefern einen zusätzlichen Informationsgehalt, vor allem in Bereichen mit sehr vielen dicht aufeinander liegenden Linien. Die Lösung eines Minimierungsproblems innerhalb dieser Linien-Cluster ist nicht immer eindeutig. Die Linienintensität als Funktion des unteren Energieniveaus liefert einen Ansatz zur Reduktion der in Frage kommenden Lösungen. Die für das Retrieval benötigten Mittelwerte sind mitsamt den statistischen und systematischen Fehlerabschätzungen in Tabelle 5.5 aufgelistet. Vier der acht Temperatursensoren mussten aus der Fehlerbestimmung bei den hohen Temperaturen ausgeschlossen werden, da sie der Regelung der Kryostaten folgend sehr starken Schwankungen unterlagen. Diese Temperatursensoren befanden sich direkt an den T- und D-Spiegeln in unmittelbarer Nähe des Wärmekreislaufs. Bei tiefen Temperaturen bzw. bei höheren Drücken konnte dieser Effekt in diesem Ausmaß nicht beobachtet werden.

Messungen mit einer Methan-Luft-Mischung wurden jeweils mit drei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die eingestellten Temperaturen waren -50 , -25 und $+60$ °C mit einem Gesamtdruck von 30, 100 und 300 mbar. Komplikationen traten erst bei dem höchsten Zellen- druck von 1000 mbar auf, bei dem die Dichtigkeit der Langweggaszelle im unteren Temperaturbereich nicht mehr gewährleistet war. Anhand eines Lecktests mit einer He-Füllung und einem am FTIR-Spektrometer angebrachten Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum, PrismaPlus) konnte die Ursache des Problems ausgemacht werden. Das Methan-Luft-Gemisch konnte über die Ein- und Ausgangsfenster in Richtung des Spektrometers entweichen. Durch den Austausch der O-Ringe an den Ein- und Ausgangsfenstern, die jeweils über einen Konus in das Zelleninnere geführt wurden, war es zunächst möglich, die Dichtigkeit der Zelle wieder herzustellen. Der eingesetzte Schmierstoff (DuPont Krytox, Performance Lubricants), der auf die O-Ringe aufgetragen wurde, dampfte allerdings schon bei niedrigen Temperaturen aus. Die Signaturen des ausdampfenden Fremdgases zeigten sich deutlich im Bereich zwischen 2800 und 2900 cm^{-1} .

Datum	$\bar{P} \pm \Delta P_{\text{stat}} \pm \Delta P_{\text{sys}} / \text{bar}$	$\bar{T} \pm \Delta T_{\text{stat}} \pm \Delta T_{\text{sys}} / ^\circ\text{C}$	VMR / %
17.10.2013	$(3.355 \pm 0.010 \pm 0.008) \cdot 10^{-2}$	$-24.985 \pm 0.050 \pm 0.112$	0.500^5
16.10.2013	$(1.046 \pm 0.001 \pm 0.003) \cdot 10^{-1}$	$-24.906 \pm 0.050 \pm 0.196$	0.500^5
16.10.2013	$(3.076 \pm 0.002 \pm 0.007) \cdot 10^{-1}$	$-24.754 \pm 0.050 \pm 0.340$	0.500^5
23.10.2013	$(1.004 \pm 0.001 \pm 0.003)$	$-14.664 \pm 0.050 \pm 0.511$	0.500^5
18.10.2013	$(3.065 \pm 0.001 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$	$-49.959 \pm 0.010 \pm 0.197$	0.500^5
18.10.2013	$(1.011 \pm 0.001 \pm 0.003) \cdot 10^{-1}$	$-49.506 \pm 0.010 \pm 0.731$	0.500^5
18.10.2013	$(3.056 \pm 0.003 \pm 0.008) \cdot 10^{-1}$	$-49.471 \pm 0.010 \pm 0.699$	0.500^5
23.10.2013	$(1.004 \pm 0.002 \pm 0.003)$	$-48.487 \pm 0.010 \pm 1.683$	0.500^5
30.10.2013	$(3.136 \pm 0.001 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$	$+60.033 \pm 0.020 \pm 0.059$	0.500^5
30.10.2013	$(9.914 \pm 0.005 \pm 0.025) \cdot 10^{-1}$	$+60.055 \pm 0.020 \pm 0.058$	0.500^5
31.10.2013	$(2.992 \pm 0.001 \pm 0.008) \cdot 10^{-1}$	$+59.914 \pm 0.020 \pm 0.229$	0.500^5
31.10.2013	$(1.004 \pm 0.001 \pm 0.003)$	$+40.045 \pm 0.020 \pm 0.143$	0.500^5

Tabelle 5.6: Druck- und Temperaturfehlerabschätzung für die Messungen mit hohen und tiefen Temperaturen vom Oktober 2013 mit einem Methan-Luft-Gemisch (ohne HBr-Zelle), bestehend aus dem Mittelwert, dem statistischen und systematischen Fehler mitsamt dem berechneten Volumenmischungsverhältnis.

Aus diesem Grund wurde jeweils eine Kombination aus O-Ringen, Ein- und Austrittsfenstern für die verschiedenen Temperaturbereiche eingesetzt, wobei die alte Kombination für Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes verwendet wurde und die neue Kombination entsprechend für die tieferen Temperaturen. In Abbildung 5.12 (unten) sind alle Messungen dargestellt, die mit einem Methan-Luft-Gemisch bei hohen und tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Die Auswertung dieser Spektren hat gezeigt, dass geringe Mengen des Fremdgases bei tiefen Temperaturen immer noch ausgedampft sind. Betroffen waren vorwiegend die Messungen bei -25 und -50 $^\circ\text{C}$ sowie 30 und 100 mbar. Durch die Druck-Verbreiterung der Spektrallinien sind die restlichen Signaturen bei den Messungen mit 300 und 1000 mbar nicht erkennbar. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Signaturen durch das Ausdampfen von Methanol (CH_3OH) zustande gekommen sind. Das Zentrum dieser Absorptionsbande, das sich bei 2844 cm^{-1} befindet, entspricht der symmetrischen CH_3 -Streckschwingung des Methanols. In dieser Form waren die Spektren, die bei den tiefen Temperaturen gemessen wurden, für die noch folgenden Schritte unbrauchbar. Wie das nächste Kapitel zeigen wird, konnten diese Signaturen jedoch soweit reduziert werden, dass eine weitere Verwertung der Transmissionsspektren doch noch möglich war. Die aus den aufgezeichneten Druck- und Temperaturdaten resultierenden Mittelwerte sowie die statistischen und systematischen Fehlerangaben sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Das Volumenmischungsverhältnis der Messungen mit hohen und tiefen Temperaturen, das sich aus dem Druck- und Temperaturverlauf des Misch tanks ergibt, hat einen berechneten Wert von 0.5005 %. Für die Auswertung stehen somit insgesamt 30 Spektren zur Verfügung. Von diesen wurden 30 bei der weiteren Verarbeitung und der anschließenden Retrieval-Prozessierung tatsächlich eingesetzt.

Kapitel 6

Auswertung

Eine erfolgreiche Anpassung der Linienprofile an die gegebenen Laborspektren kann nur dann gelingen, wenn eine Datenbasis mit möglichst guten Startwerten vorliegt. Die meisten Linienpositionen und Intensitäten der von HITRAN zur Verfügung gestellten Methan-Linienliste sind in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Spektrallinien und erfüllen diese Voraussetzung. Dennoch war es unumgänglich, die Positionen und Intensitäten zahlreicher Spektrallinien manuell anzupassen, sodass eine eigens dafür programmierte Retrieval-Software für das Minimierungsproblem eingesetzt werden konnte. Bei einigen Absorptionsbanden wurden die Linienpositionen, die deutliche Abweichungen zu den Laborspektren aufwiesen, durch die von der Spektroskopiesoftware MIRS vorausgesagten Positionen ersetzt. Zuvor mussten jedoch normierte Transmissionsspektren erzeugt werden, bei denen diverse Korrekturen (bzgl. der Grundlinie, der Signaturen von Fremdgasen, des Channelings, etc.) vorgenommen wurden. Dieses Kapitel stellt zu Beginn sämtliche Software-Pakete vor, die bei der Auswertung der Spektren eingesetzt wurden. Im Anschluss daran wird die genaue Vorgehensweise bei der Erstellung und Aufbereitung der normierten Transmissionsspektren geschildert. Anhand eines Fallbeispiels wird zudem gezeigt, wie die aufwändige manuelle Anpassung der Linienpositionen und Intensitäten innerhalb eines ausgewählten Spektralfensters durchgeführt wurde. Es folgt ein Vergleich zwischen der Linienliste der HITRAN-Datenbank und der hier erstellten neuen Linienliste für Methan. Gegenüber gestellt werden die aus den Vorwärtsrechnungen resultierenden Residuen, die für alle Spektren über den gesamten Spektralbereich separat dargestellt werden, sowie deren Standardabweichungen. Weiterhin werden die einzelnen Linienparameter betrachtet und sofern möglich mit denen der HITRAN-Linienliste verglichen. Das Kapitel schließt mit einer Fehlerbetrachtung der einzelnen Linienparameter, die den Einfluss verschiedener Fehlerquellen (z.B. Druck, Temperatur, Absorptionslänge, etc.) auf das Endergebnis mit einschließt.

6.1 Software-Pakete

6.1.1 Auswertesoftware LineFit

Die Linienform in einem gemessenen Spektrum ist das Ergebnis einer Faltung aus dem eingestrahlten Linienprofil und dem Apparateprofil des Spektrometers (siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.2). Berücksichtigt werden muss das Apparateprofil insbesondere dann, wenn die Breite des eingestrahlten Profils in der Größenordnung des Apparateprofils liegt. Das inverse Problem besteht nun darin, dass ein Spektrum zwar mittels einer Liniendatenbank berechnet werden kann, das Apparateprofil jedoch zunächst unbekannt ist. Um die verbleibenden Unterschiede zwischen dem synthetischen und dem gemessenen Spektrum beheben zu können, muss das Inversionsproblem zur Erlangung des Apparateprofils gelöst werden. Das Auswerteprogramm LineFit verwendet

hierfür eine parametrisierte Form des Apparateprofils und verändert die Parameterwerte in einem iterativen Prozess solange, bis der Linienvorlauf möglichst gut mit dem gemessenen Linienvorlauf übereinstimmt. Das Einsatzgebiet des Programms beschränkt sich nicht nur auf die Bestimmung des Apparateprofils. Vielmehr kann LineFit auch für die Bestimmung der Gesamtsäule einer Gaszelle, der Gastemperatur oder aber einfach nur für eine reine Vorwärtsrechnung verwendet werden. Die wesentlichen Merkmale des Programms mitsamt dem Auswertevorgang sollen an dieser Stelle kurz erläutert werden [Has95].

Parametrisierung des Apparateprofils: Das ideale Apparateprofil resultiert aus der endlichen optischen Wegdifferenz des Spektrometers, das einer Rechteckfunktion entspricht, und der endlichen Größe der Eintrittsblende, die mit einer sinc-Funktion einhergeht. Durch Multiplikation der Rechteckfunktion mit der sinc-Funktion erhält man die ideale spektrale Abbildungsfunktion des Spektrometers. Das reale Apparateprofil weicht in der Regel vom idealen Apparateprofil ab. Ursache hierfür kann z.B. eine fehlerhafte Justierung des Spektrometers sein. Als Parametrisierung bietet sich im einfachsten Fall ein linearer Ansatz für die Apodisation an und kann bei Bedarf durch eine beliebige Anzahl an Stützstellen erweitert werden, die an den tatsächlichen Verlauf des Apparateprofils angepasst werden. Asymmetrien werden durch einen parametrisierten Phasenfehler berücksichtigt. Die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate betrifft beide Parametersätze, die der Modulationsfunktion sowie die der Phasenfunktion, und erfolgt in einem iterativen Verfahren. Ziel des Minimierungsprozesses ist das Auffinden eines globalen Minimums.

Linienliste: Sämtliche Linienparameter, die für die Auswertung benötigt werden, können entweder der HITRAN-Datenbank entnommen werden oder basieren zumindest auf diesem Datensatz. Bei Linienprofilen, die über das Voigt-Profil der HITRAN-Datenbank hinausgehen, werden zusätzliche Linienparameter benötigt, die über neue Zeilen vor einer HITRAN-Zeile bereitgestellt werden können. Die Information über die Art des verwendeten Linienprofils ist in einem dreistelligen Zahlencode zu Beginn einer Zeile enthalten, die neu hinzugefügt wurde. Die HITRAN-Zeilen bleiben bei diesem Vorgang in ihrer Formatierung unverändert. Eine genauere Beschreibung der Profilkfunktionen ist in einem Dokument¹ über die implementierten Linienprofile enthalten, das Bestandteil des Softwarepakets von LineFit ist.

Bestimmung weiterer Parameter: Neben dem Apparateprofil des Spektrometers können weitere Parameter entweder in Kombination mit diesem oder aber unter Annahme eines vorgegebenen Apparateprofils separat bestimmt werden. Zu diesen Parametern zählen insbesondere die Gesamtsäule und die Gastemperatur. Bei vorgegebener Zellenlänge und bekanntem Gasdruck wird die Gesamtsäule einzelner (oder aller) Gaskomponenten innerhalb der Küvette zusammen mit der Gastemperatur ermittelt. Analog zur Vorgehensweise bei der Bestimmung des Apparateprofils erfolgt die Anpassung der Parameter iterativ durch Minimierung der Fehlerquadrate. Die Anpassung kann entweder für einzelne Fenster oder aber für mehrere Fenster simultan erfolgen. Zudem sind breitbandige Fenster mit mehreren hundert Wellenzahlen möglich.

Korrekturen: Mitunter ist es notwendig, weitere Maßnahmen zur Verbesserung des Ergebnisses vorzunehmen. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Bestimmung der Gesamtsäule hat die Lage der Grundlinie des gemessenen Spektrums. Mit der Grundlinie, die auch als „baseline“ bezeichnet wird, ist der Verlauf des Messspektrums bei 100 %-iger Transmission des eingestrahlten Lichts gemeint. Die Grundlinie des synthetischen Spektrums kann über eine beliebige Anzahl an

¹LineFit-Dokument: Use of different lineshapes models within LINEFIT ver 14.6

Stützstellen an den Verlauf des gemessenen Spektrums angepasst werden. Abschließend soll ein weiterer Einsatzbereich der Software erwähnt werden, der zur Aufbereitung sämtlicher Messspektren dieser Arbeit beigetragen hat: die Korrektur des sog. Channelings. Mehrfachspiegelungen, die z.B. am Eingangsfenster (bzw. Ausgangsfenster) einer Gaszelle auftreten können, führen zu sinusförmigen Interferenzeffekten im Messspektrum, die unter anderem von der Dicke und dem Brechungsindex des Materials abhängen. Durch die Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex kann die Korrektur nur für nicht allzu breitbandige Fenster durchgeführt werden. In der Praxis sind Intervalle im unteren zweistelligen Wellenzahlbereich anzusetzen. Mit LineFit ist es nun möglich, die Modulation und Phasenlage der Störungen zu bestimmen, sodass die Korrekturen am Messspektrum anhand dieser Parameter vorgenommen werden können.

Weitere Details zum Umfang der Auswertesoftware LineFit sind in der Diplomarbeit [Has95] sowie der Dissertation [Has00] aufgeführt. Des Weiteren ist die neueste LineFit-Version über die Homepage² auf Anfrage erhältlich. Zahlreiche Dokumente sind zudem in den Beispielordnern enthalten, die Hilfestellung zu den unterschiedlichen Verwendungszwecken geben.

6.1.2 Spektroskopiesoftware MIRS

Die Spektroskopiesoftware MIRS (Version 5.06) wurde für die Modellierung von Rotations-Vibrations-Spektren vielatomiger Moleküle erstellt [Nik03]. Konzipiert wurde es für eine globale Betrachtung komplexer Bandensysteme unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften des Moleküls. Implementiert wurden die Voraussage von Linienpositionen und Intensitäten sowie eine optionale simultane Anpassung an Messdaten unter Einsatz gruppentheoretischer Betrachtungen und effizienter Algorithmen, die auf dem Formalismus irreduzibler Tensoren basieren. Das Softwarepaket enthält neben der Dokumentation zahlreiche Beispiele für die Spezies CH_3D , CH_4 , CH_3Cl und PH_3 . Für die Anwendung des sphärischen Kreisels (bzw. des Methanmoleküls im speziellen) konnten bisher, abgesehen von grundlegenden Näherungsansätzen, keine einfachen analytischen Formulierungen zur Beschreibung der Rotations-Vibrations-Energieniveaus gefunden werden. Die Umsetzung eines vollständigen Störungsansatzes wird durch starke Resonanzen zwischen den Vibrationsmoden, die aus Biegungen und Streckungen des Moleküls hervorgehen, verhindert. Aus diesem Grund werden bei der Analyse der komplex wechselwirkenden Bandensysteme, die als Polyaden bezeichnet werden, numerische Methoden eingesetzt, bei denen die Symmetrieeigenschaften des Systems von entscheidender Bedeutung sind. Die Konstruktion einer vereinheitlichenden transformierten Hamilton-Matrix sowie der zugehörigen transformierten Übergangsmomente wurde durch die Einführung eines sog. Vibrations-Extrapolations-Schemas ermöglicht und führte zu erfolgreichen Anwendungen in zahlreichen globalen Analysen. Die meisten Ergebnisse, die aus den Berechnungen für die Methanisotopologe hervorgingen, finden sich in den entsprechenden Linienlisten der HITRAN-Datenbank wieder [Rot13]. Das theoretische Modell, das der spektroskopischen Software zu Grunde liegt, ist auf der Theorie der effektiven Hamiltonians aufgebaut und setzt den Formalismus irreduzibler Tensoren ein. Details zur Modellierung der Vibrationspolyaden vielatomiger Moleküle mitsamt der verbesserten Algorithmen wurden in [Nik97] zusammengefasst.

Zwei Anwendungsvarianten stehen dem Software-Benutzer zur Verfügung: eine für den grundlegenden Einsatz mit eingeschränktem Optionsumfang und eine weitere für den fortgeschrittenen Anwender mit erweiterten Optionsmöglichkeiten. In der Grundanwendung können Energieniveaus und Übergänge (Linienpositionen und Intensitäten) mit einfachen Mitteln über Standardbefehle im Programmmenü berechnet werden. Im Expertenmodus werden erweiterte Kenntnisse im

²<https://www.imk-asf.kit.edu/english/897.php>

Tensorformalismus und in der Gruppentheorie vorausgesetzt. Durch Einführung von Basisfunktionen, in denen die Hamilton-Matrix eine Block-Diagonal-Form annimmt, wird die Lösung der Schrödinger-Gleichung über die Konstruktion von effektiven Hamiltonians herbeigeführt. Durch rekursive Anwendung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf die Normalschwingungen des Moleküls erhält man Vibrationsoperatoren in Tensorform. Ein bestimmtes Kopplungsschema, das aus einem binären Baum für die Kopplung zwischen den Vibrationszuständen hervorgeht, wird direkt auf eine beliebige Anzahl miteinander wechselwirkender Vibrationsmoden mit beliebig hohen Polyaden angewendet. Die Rotations-Vibrations-Terme werden dann durch weiterführende Tensorkopplungen realisiert. Sobald das Schema für die Vibrationspolyaden eines gegebenen Moleküls definiert wurde, das einer bestimmten Punktgruppe zugeordnet werden kann, werden alle durch die Symmetrie erlaubten Terme automatisch vom Programm bis zur gewünschten Ordnung bestimmt. Die erweiterte Programmanwendung erlaubt schließlich noch den Aufbau neuer Modelle sowie die Anpassung der Positionen und Intensitäten an experimentelle Daten aus Labormessungen [Nik03].

6.1.3 Retrieval-Software

Zur Optimierung der Linienparameter wurde eine neue Retrieval-Software entwickelt, deren Startwerte einer selbst erstellten modifizierten Methan-Linienliste entnommen wurden. Das Retrieval-Verfahren basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate (method of least squares), bei dem die Anpassung der Modellfunktion an die Labormessungen über Variationen der Profilparameter erfolgt. In einem iterativen Prozess wird die Differenz zwischen dem gemessenen und dem synthetischen (oder berechneten) Spektrum über Parameteränderungen minimiert. Eine ausführliche Beschreibung der Methode der kleinsten Quadrate, die ein mathematisches Standardverfahren zur Anpassung von Modellfunktionen an Messdaten darstellt, findet man z.B. in [Blo98] oder [Dah08]. Das Prinzip der kleinsten Quadrate besagt, dass die Summe S der quadratischen Korrekturen, die als Residuen bezeichnet werden (Differenz zwischen Daten und Modell), den kleinstmöglichen Wert annimmt. In Matrixform lautet die Bedingung somit:

$$S = \mathbf{r}^T \mathbf{W}(\mathbf{y}) \mathbf{r} = \text{Minimum} , \quad (6.1)$$

mit den Residuen \mathbf{r} sowie der Gewichtsmatrix \mathbf{W} , die wiederum der inversen Kovarianz-Matrix \mathbf{V} entspricht:

$$\mathbf{W}(\mathbf{y}) = \mathbf{V}[\mathbf{y}]^{-1} , \quad \mathbf{V}[\mathbf{y}] = \begin{pmatrix} \text{var}(y_1) & \text{cov}(y_1, y_2) & \cdots \\ \text{cov}(y_2, y_1) & \text{var}(y_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Diese Gleichungen gelten sowohl für lineare als auch für nichtlineare Modelle und insbesondere auch für den allgemeinen Fall korrelierter Daten. Sei $f(x, \mathbf{p})$ eine nichtlineare Modellfunktion, dann ist die lineare Taylor-Entwicklung gegeben durch:

$$f(x, \mathbf{p}) \approx f(x, \tilde{\mathbf{p}}) + \sum_j \frac{\partial f}{\partial p_j} (p_j - \tilde{p}_j) ,$$

mit den (möglichst guten) Startwerten $\tilde{\mathbf{p}}$ für die Profilparameter sowie den Ableitungen $\partial f / \partial p_j$ an der Stelle \tilde{p}_j . Für die Residuen der linearen Näherung folgt:

$$\mathbf{r} = \mathbf{y} - \mathbf{f}(\tilde{\mathbf{p}}) - \mathbf{A}\Delta\mathbf{p} . \quad (6.2)$$

Hierin enthalten sind die Messwerte \mathbf{y} , der Näherungsvektor der Profilkurve \mathbf{f} an der Stelle $\tilde{\mathbf{p}}$ (erster Term der Taylor-Näherung), der Korrekturterm $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}$ und die Jacobi-Matrix \mathbf{A} , die sich aus den partiellen Ableitungen nach den Profilparametern für jeden Datenpunkt zusammensetzt:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \partial f(x_1)/\partial p_1 & \partial f(x_1)/\partial p_2 & \cdots \\ \partial f(x_2)/\partial p_1 & \partial f(x_2)/\partial p_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Setzt man nun den Residuenvektor (6.1) in die allgemeine Summengleichung (6.2) ein, so erhält man folgende Bedingung für die Summe der quadratischen Abweichungen einer linearisierten Modellfunktion:

$$S = (\mathbf{y} - \mathbf{f} - \mathbf{A}\Delta\mathbf{p})^T \mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{f} - \mathbf{A}\Delta\mathbf{p}) = \text{Minimum} .$$

Diese Bedingung wird erfüllt, wenn für den Korrekturterm folgendes gilt [Blo98]:

$$\Delta\mathbf{p} = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{W} \Delta\mathbf{y} , \quad (6.3)$$

mit der Differenz zwischen den Messwerten und den modellierten Werten $\Delta\mathbf{y} = \mathbf{y} - \mathbf{f}$. Die neuen Parameterwerte des ersten Iterationsschrittes sind somit $\mathbf{p} = \tilde{\mathbf{p}} + \Delta\mathbf{p}$ und bilden zugleich den Ausgangspunkt für den nächsten Iterationsschritt. Weitere Iterationen des sog. Gauß-Newton-Verfahrens verbessern sukzessive die Parameterwerte, sodass sich die Summe der quadratischen Korrekturen mit jedem Iterationsschritt dem Minimum annähert. Die Kovarianz-Matrix des Schätzwertes der Profilparameter lautet näherungsweise:

$$\mathbf{V}[\tilde{\mathbf{p}}] = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} .$$

Die Diagonalelemente enthalten Informationen über die Standardabweichung der Parameter (statistischer Fehler), während die Off-Diagonalelemente die Korrelationen zwischen den Parametern beschreiben. Der Erwartungswert der Summe der Residuenquadrate ist gleich der Differenz aus der Anzahl der Messwerte N_y und der Anzahl der Linienparameter N_p , wobei in den meisten Anwendungen $N_y \gg N_p$ angesetzt werden kann:

$$E[\tilde{S}] \propto N_y - N_p \approx N_y .$$

Nimmt man nun an, dass alle Messwerte unkorreliert sind und zudem dieselbe Varianz haben, dann verschwinden die Kovarianzen der Kovarianz-Matrix (die Off-Diagonalelemente sind gleich Null). Die Gewichtsmatrix ist somit eine mit der inversen quadratischen Standardabweichung multiplizierte Einheitsmatrix:

$$\mathbf{V} = \sigma^2 \mathbf{I} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{W} = \frac{1}{\sigma^2} \mathbf{I} .$$

Gleichung (6.3) reduziert sich dann zu [Blo98]:

$$\Delta\mathbf{p} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \Delta\mathbf{y} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} [\mathbf{A}^T (\Delta\mathbf{y} + \mathbf{A}\tilde{\mathbf{p}})] \quad (6.4)$$

mit der Varianz $\mathbf{V}[\mathbf{p}]$ bzw. dem statistischen Fehler σ_p der Linienparameter:

$$\mathbf{V}[\mathbf{p}] = \sigma_y^2 (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \quad \Rightarrow \quad \sigma_p = \sigma_y (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1/2} . \quad (6.5)$$

Bei sog. inversen oder schlecht gestellten Problemen können starke Ausschläge des Korrekturterms oder Oszillationen auftreten, die durch Anwendung einer Regularisierungsmethode

gedämpft oder gänzlich abgefangen werden können. Die Stärke der Regularisierung in Form eines Strafterms wird nach Bedarf über die entsprechenden Koeffizienten eingestellt. Der Levenberg-Marquarth Algorithmus stellt z.B. eine Erweiterung des Gauß-Newton-Verfahrens dar, der die Methode der kleinsten Quadrate um eine Regularisierung ergänzt und eine absteigende Summe der Residuenquadrate fordert [Lev44][Mar63]. Der Algorithmus dieser Methode konvergiert mit einer höheren Wahrscheinlichkeit und zeigt sich zudem deutlich robuster bei schlechter gewählten Startparametern. Die Tikhonov-Phillips Regularisierung [Tik77], die in die neu entwickelte Retrieval-Software eingebunden wurde, ergänzt hingegen Gleichung (6.4) um einen Strafterm, der die relative Abweichung der Profilparameter zu den Ausgangswerten enthält. Die Minimierungsbedingung lautet nun:

$$\mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{p} + \mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma} (\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}_0) = \mathbf{A}^T (\Delta \mathbf{y} + \mathbf{A} \tilde{\mathbf{p}}) .$$

mit den Koeffizienten $\mathbf{\Gamma} = \gamma \mathbf{B}$ des Strafterms sowie den Startwerten $\tilde{\mathbf{p}}_0$ zu Beginn des iterativen Prozesses. Der globale Koeffizient γ wirkt sich auf alle Profilparameter gleich aus, während der Vektor \mathbf{B} den Strafterm für jeden einzelnen Parameter separat gewichtet. Die neuen Profilparameter berechnen sich dann wie folgt:

$$\mathbf{p} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma})^{-1} [\mathbf{A}^T (\Delta \mathbf{y} + \mathbf{A} \tilde{\mathbf{p}}) + \mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma} \tilde{\mathbf{p}}_0] \quad (6.6)$$

Der Strafterm lässt sich folglich ausschalten, indem man entweder den Koeffizienten γ oder individuell einzelne Elemente des Vektors \mathbf{B} gleich Null setzt. Bei sehr hohen Parameterwerten wird die Gleichung von den Diagonaleinträgen des Strafterms dominiert und infolgedessen bleiben die Profilparameter näherungsweise unverändert:

$$\mathbf{p} \approx (\mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma})^{-1} (\mathbf{\Gamma}^T \mathbf{\Gamma} \tilde{\mathbf{p}}_0) = \tilde{\mathbf{p}}_0 .$$

Die Koeffizienten des Strafterms lassen sich aber auch so einstellen, dass bis zu einem gewissen Grad Abweichungen vom Startwert zugelassen werden, diese jedoch mit zunehmender Differenz immer stärkeren Einschränkungen unterliegen. Solche Randbedingungen werden als „soft constraints“ bezeichnet, da sie keine scharfe Grenze aufweisen. Randbedingungen, die einem Definitionsbereich der Profilparameter entsprechen und diesen nicht verlassen dürfen, stellen die sog. „hard constraints“ dar, die ebenfalls im Retrieval-Prozess eingesetzt wurden. Beide Maßnahmen verhindern effektiv ein Abdriften der Linienparameter nach mehreren Iterationsschritten.

Bei der Verbesserung der Linienparameter wurden zudem mehrere Laborspektren mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen simultan im Retrieval-Prozess verarbeitet (Multi-Spektren-Fit). Diese Maßnahme war erforderlich, da sich die Intensitäten der zu bearbeitenden Spektrallinien um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Schwache Linien können nur in Laborspektren mit ausreichend hohen Drücken beobachtet werden und tauchen in Spektren mit niedrigen Drücken nicht auf. Starke Linien hingegen sind unter Umständen bei hohen Drücken bereits in Sättigung, sodass der tatsächliche Profilverlauf erst bei Laborspektren mit niedrigen Drücken zum Vorschein kommt. Ein Multi-Spektren-Fit bietet somit die Möglichkeit, Spektrallinien mit deutlichen Unterschieden in der Intensität in einem Durchlauf zu bearbeiten und gegebenenfalls aus mehreren Spektren zusätzliche Informationen zum Profilverlauf zu gewinnen. Der Informationsgewinn folgt aus den unterschiedlichen Messbedingungen (Druck, Temperatur, Gesamtsäule, Mischungsverhältnis, etc.), unter denen die Laborspektren aufgezeichnet wurden. Zudem lassen sich Modellfunktionen direkt anpassen, die z.B. die Verschiebung der Spektrallinie als Funktion

des Druckes beschreiben, während sie bei Einzel-Spektrum-Fits über die Linienposition gesondert betrachtet werden müssen. Lineare Modellansätze benötigen mindestens zwei Spektren, können aber bei einer größeren Anzahl an Spektren entweder auf ihre Richtigkeit hin überprüft oder mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden. Die Auswertung eines einzelnen Spektrums reicht in vielen Fällen nicht aus, um die Modellfunktionen eindeutig festzulegen, wie man anhand des Beispiels mit der Druck-Verschiebung sehen kann. Zudem war eine gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Spektrallinien erforderlich, da sich Parameteränderungen einer Spektrallinie auf benachbarte Linien auswirken können. Korrelationen zwischen den Parametern verschiedener Linien wurden wie zuvor bei den Korrelationen zwischen den Profilparametern einer Linie über die Off-Diagonalelemente der Jacobi-Matrix berücksichtigt. Die Einführung einer Regularisierung sowie die gleichzeitige Verarbeitung mehrerer Spektren und Linien führten zusammen genommen zu einem deutlich stabileren Verlauf der Parameteranpassung.

6.2 Transmissionsspektren

6.2.1 Erstellung und Aufbereitung

Normierte Transmissionsspektren, die eine sorgfältige Aufbereitung im Vorfeld des Retrieval-Prozesses erfordern, bilden das Fundament der Parameteranpassung dieser Arbeit. Zunächst wurden alle Laborspektren (Roh- und Hintergrundspektren) mittels einer Fourier-Transformation aus den gemessenen Interferogrammen generiert. Hierfür wurde die Software OPUS 7.0 der Firma Bruker Optics (Hersteller des FTIR-Spektrometers) mit einer Phasenkorrektur nach Mertz sowie einem Zero-Filling-Faktor von 2 eingesetzt. Die Transmissionsspektren, die im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden, mussten daraufhin durch die Hintergrundspektren einer evakuierten Gaszelle geteilt werden, die zeitnah mit den Laborspektren unter vergleichbaren Messbedingungen aufgenommen wurden. Die linke Seite der Abbildung 6.1 enthält zum einen das Rohspektrum sowie das zugehörige Hintergrundspektrum einer Rein-Methan-Messung in willkürlichen Einheiten und zum anderen das durch Division der Spektren hervorgehende normierte Transmissionsspektrum. Bei genauerer Betrachtung der Rohspektren (siehe Detail-Ansicht unten rechts) erkennt man zwei Phänomene, die bei der Aufbereitung der Spektren zu beachten sind.

HBr-Linien: In der direkten Umgebung der schmalen HBr-Linien der Kalibrationszelle treten stark druckverbreiterte Absorptionslinien auf, die auf die Halogenquelle zurückzuführen sind (siehe Abschnitt 5.2.1). Diese können prinzipiell mithilfe der zuvor vorgestellten LineFit-Software durch Anpassung der Baseline, der Gesamtsäule sowie des Skalierungsfaktors der Abszisse (Wellenzahl) eines HBr-Spektrums in einem Zwischenschritt aus dem Rohspektrum (bzw. dem Hintergrundspektrum) entfernt werden. Hierfür muss man allerdings bestimmte Annahmen über den Druck und die Temperatur sowie über das Mischungsverhältnis der Atmosphäre innerhalb des Halogenglaskolbens treffen und gegebenenfalls eine HBr-Linienliste für den Hochtemperaturbereich kreieren. Da diese Signaturen sowohl in den Hintergrund- als auch in den Rohspektren enthalten sind und die Auflösung der Spektren im Verhältnis zur Breite der HBr-Linien keine Rolle spielen, kann dieser Schritt ausgelassen werden. Die Signaturen der Halogenquelle werden durch die Division der Spektren vollständig entfernt. In den Labormessungen, die mit einer Gobarquelle aufgezeichnet wurden, sind diese HBr-Signaturen ohnehin nicht enthalten.

Weiterhin muss beachtet werden, dass die Absorptionslinien der Kalibrationszelle sowohl in den hochaufgelösten Transmissionmessungen mit befüllter Langweggaszelle enthalten sind als auch in den Hintergrundmessungen, die mit einer niedrigeren Auflösung gemessen wurden. Hier ist

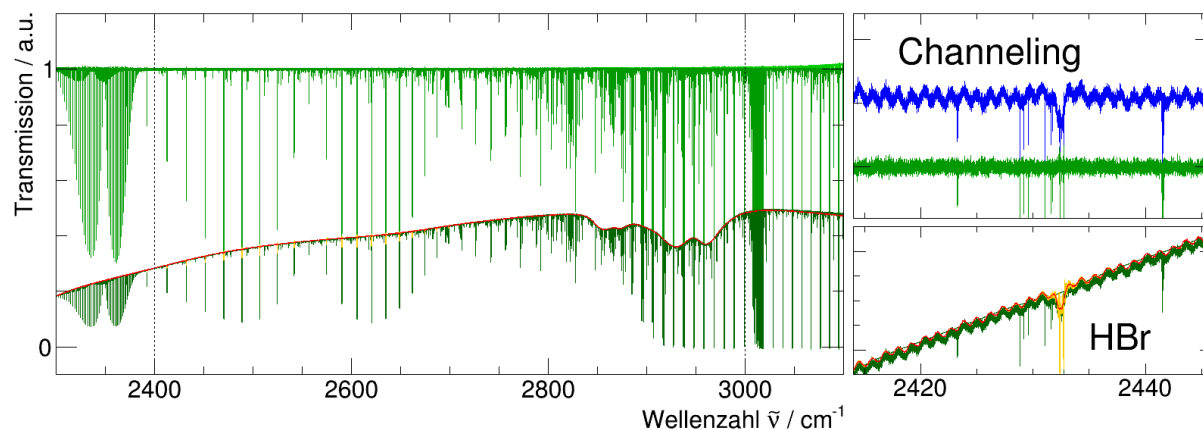


Abbildung 6.1: Darstellung eines normierten Transmissionsspektrums, das aus der Division des gemessenen Transmissionsspektrums mit dem Hintergrundspektrum einer evakuierten Langweggaszelle hervorgeht (links). Das blaue Spektrum (oben rechts) zeigt das Channeling und die HBr-Linien der Quelle vor und das grüne Spektrum nach der Aufbereitung des Transmissionsspektrums.

es zwingend erforderlich, die Kalibrationslinien zuvor aus den Hintergrundmessungen zu entfernen. Zu diesem Zweck kann erneut die Software LineFit eingesetzt werden, da der Druck der Zelle als bekannt vorausgesetzt werden kann und die Gastemperatur der Umgebungstemperatur des Spektrometers (Raumtemperatur des Labors) entspricht. Die Gesamtsäule, die Instrumentenfunktion (ILS), der Skalierungsfaktor der Abszisse (Wellenzahl) sowie die Grundlinie (mit mehreren Stützstellen) lassen sich dann an das jeweilige Spektrum anpassen und abdividieren. Die HBr-Linien der Rohspektren bleiben dann zunächst auch in den normierten Transmissionsspektren erhalten. Allerdings können diese Linien dann in den normierten Transmissionsspektren mitsamt den übrigen Störgasen (z.B. H_2O , N_2O , usw.) problemlos berücksichtigt werden, da das Apparateprofil für alle Absorptionslinien identisch ist.

Channeling: Abschließend muss das sog. Channeling aus den normierten Transmissionsspektren entfernt werden. Ursache sind meist Mehrfachreflexionen des Lichtstrahls, wie sie im Ein- bzw. Ausgangsfenster, im Strahlteiler oder in den optischen Filtern auftreten können (Fabry-Perot-Effekt). Die einzelnen Teilstrahlen, die eine unterschiedliche Anzahl an Reflexionen aufweisen, rekombinieren und interferieren miteinander, sodass sich im Spektrum Maxima und Minima ausbilden. Um diesen Effekt zu minimieren, werden Fenster und Filter in der Regel keilförmig gefertigt. Die Ausprägung und Form des Channelings hängt im Allgemeinen von der Dicke der durchstrahlten Fenster (bzw. Beschichtung) und deren Material ab (Brechungsindex). Die periodisch wiederkehrenden Strukturen stellen eine Funktion der Wellenzahl dar und setzen sich zudem aus mehreren Frequenzen zusammen. Hierdurch können z.B. Schwebungen entstehen, die sich unter Umständen nicht vollständig beseitigen lassen. Zeitnah aufgenommene Hintergrundspektren enthalten wie auch die Rohspektren selbst die durch Channeling verursachten Störungen. Bei White-Zellen-Messungen sind diese jedoch nicht exakt deckungsgleich, sodass nach der Division der Spektren ein gewisser Channeling-Anteil übrig bleibt. Um die verbleibenden Reste im Transmissionsspektrum weiter reduzieren zu können, müssen zuerst die dominierenden Channeling-Frequenzen bestimmt werden. Dieser zeitaufwendige Vorgang erfolgt im Frequenzraum nach einer Fourier-Transformation der Residuen (Differenz aus synthetischem und gemessenem Spektrum). Der betroffene Spektralbereich wird hierfür in nicht allzu große

Wellenzahlabschnitte geteilt ($10 - 20 \text{ cm}^{-1}$) und schrittweise bearbeitet, um die in den Residuen enthaltene Wellenzahl-Abhängigkeit des Channelings auszuschließen. Die so bestimmten Frequenzen dienen als Startwert eines Channeling-Fits, der ebenfalls mit der Auswertesoftware LineFit durchgeführt werden kann.

Das Endergebnis eines normierten Transmissionsspektrums, das auf die gerade beschriebene Art aufbereitet wurde, ist in Abbildung 6.1 dargestellt (Detail-Ansicht oben rechts). Das blaue Spektrum stellt den Zustand vor der Bearbeitung und das grüne Spektrum, das der Übersicht halber leicht nach unten versetzt wurde, den Zustand nach der Aufbereitung dar. Es ist klar erkennbar, dass sowohl die HBr-Linien als auch das Channeling soweit reduziert werden konnten, dass der durch die verbliebenen Störungen verursachte Fehler insbesondere bei Multi-Spektren-Fits als gering betrachtet werden kann.

6.2.2 Methan-Linienliste

Aus dem Vergleich zwischen den normierten Transmissionsspektren der Labormessungen und den synthetischen Transmissionsspektren, die mit einer reinen Vorwärtsrechnung unter Verwendung verschiedener Methan-Linienlisten (HITRAN 2008/2012, GEISHA) erzeugt wurden, ging hervor, dass die vorausgesagten Linienpositionen und Intensitäten überwiegend in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Spektrallinien sind. Dies gilt insbesondere für starke Absorptionslinien, deren Linienintensitäten größer sind als $10^{-23} \text{ cm/molecule}$. Über den betrachteten Spektralbereich von 2400 bis 3000 cm^{-1} lieferte die Methan-Linienliste der HITRAN-Datenbank (Version 2012) die besten Ergebnisse und stellte demzufolge den Ausgangspunkt der neu zu erstellenden Linienliste dar. Da die Retrieval-Software möglichst gute Startwerte für die Linienparameter benötigt (die Abweichungen der Linienposition dürfen z.B. nicht größer sein als eine Halbwertsbreite), war es unumgänglich, die Linienpositionen und Intensitäten manuell an die gemessenen Spektren anzupassen. Hierbei konnten einige Absorptionsbanden als problematisch angesehen werden, da die vorausgesagten Linienpositionen und Intensitäten deutliche Abweichungen zu den Laborspektren aufwiesen. Eine manuelle Korrektur war in zahlreichen Fällen nicht mehr möglich, da die Unterschiede in der Linienposition zum Teil mehrere Wellenzahlen betragen. Zudem wichen die Linienintensitäten dieser Absorptionsbanden vorwiegend bei den schwächeren Spektrallinien ($< 10^{-25} \text{ cm/molecule}$) um mehrere Größenordnungen voneinander ab. Eine eindeutige Zuordnung der Linienpositionen konnte demzufolge nicht erfolgen. Dieses Problem ließ sich auch nicht mit den alternativen Linienlisten beheben, die zur Verfügung standen, weil deren Positionen und Intensitäten für diese Absorptionsbanden entweder dem vorhandenen Datensatz im Wesentlichen entsprachen oder schlechter (bzw. unbrauchbar) waren. Als nützlich stellten sich hingegen die berechneten Energieniveaus der Spektroskopie-Software MIRS heraus, wie im Folgenden dargelegt wird.

Zu Beginn des Korrekturvorgangs mussten die Anteile der Absorptionsbanden extrahiert werden, die es zu bearbeiten galt. In Abbildung 6.2 wurden zunächst die Intensitäten der HITRAN-Linienliste (Version 2012) über die Linienposition aufgetragen. Anschließend wurden die Linienpositionen des Hauptisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ markiert, die sich deutlich von den beobachteten Positionen unterschieden. Hieraus konnten Absorptionsbanden ausgemacht werden, die mit den berechneten Positionen der Spektroskopie-Software MIRS verglichen werden konnten. Die betroffenen Absorptionsbanden beschränkten sich allerdings nicht ausschließlich auf das Hauptisotopolog $^{12}\text{CH}_4$. Eine Verbesserung des Ausgangszustands für die Methanisotopologe $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ konnte jedoch auf diesem Weg nicht erzielt werden, da die von der Spektroskopie-Software MIRS vorausgesagten Positionen diesen eher verschlechtert hätten. Zur besseren Veranschaulichung

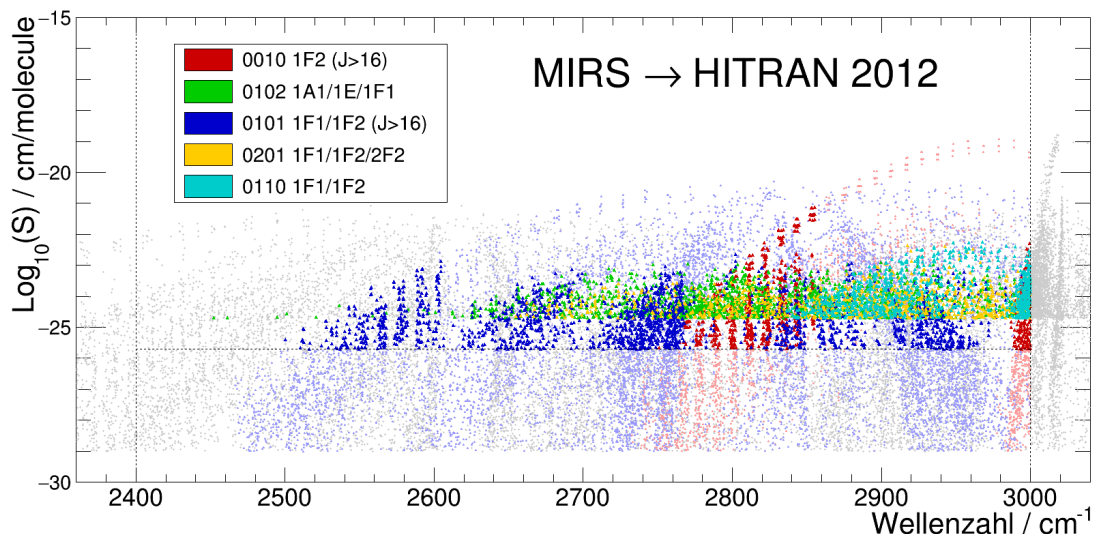


Abbildung 6.2: Aufgetragen sind die Linienintensitäten über die Linienpositionen, die aus der HITRAN-Linienliste für Methan entnommen wurden. Hervorgehoben wurden die in der Linienliste ersetzten Parameter, die von der Spektroskopiesoftware MIRS berechnet wurden.

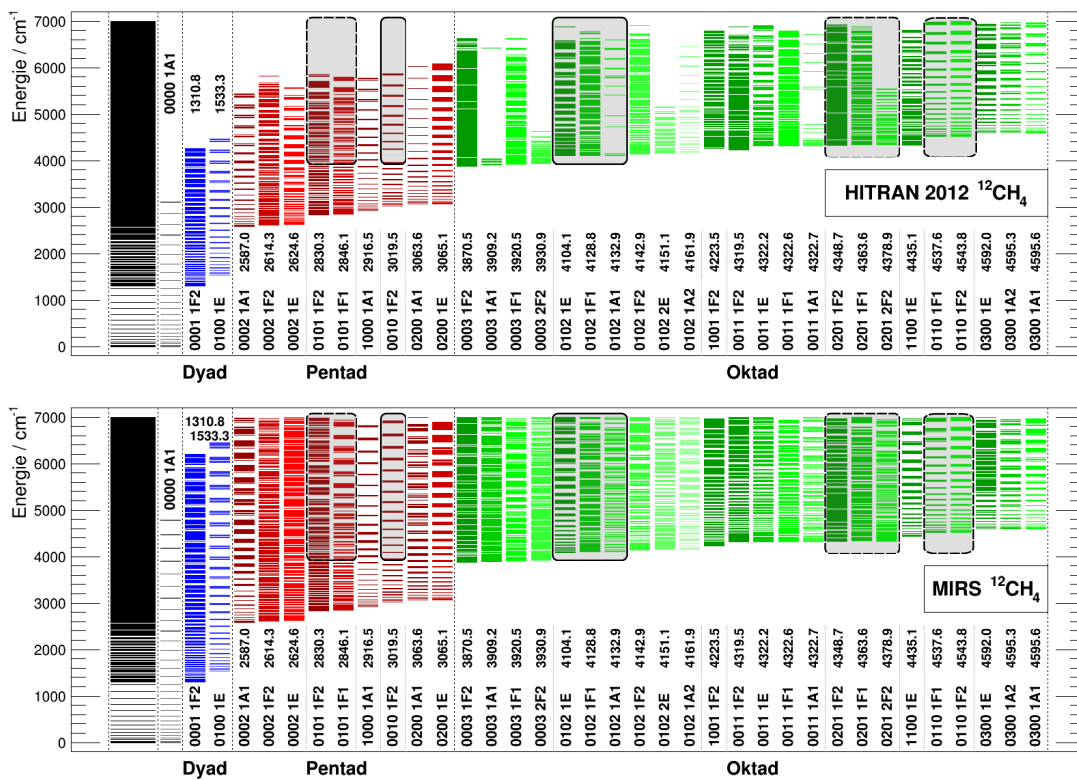


Abbildung 6.3: Dargestellt sind die Energieniveaus für das Methanisotopolog $^{12}\text{CH}_4$ (oben), die der HITRAN-Linienliste (Version 2012) entnommen wurden, sowie die berechneten Energieniveaus der Spektroskopiesoftware MIRS (unten). Die Vibrationsniveaus der Dyad-, Pentad- und Oktad-Zustände wurden separat aufgeführt. Hervorgehoben wurden die Rotations-Vibrations-Niveaus (grau hinterlegt), die durch die berechneten MIRS-Werte teilweise (gestrichelte Linie) bzw. vollständig (durchgezogene Linie) ersetzt wurden.

des Vorgangs wurden in Abbildung 6.3 die Energieniveaus für alle Vibrationsniveaus sowie für alle Symmetrien separat dargestellt. Die obere Hälfte enthält die Rotations-Vibrations-Niveaus, die der HITRAN-Linienliste entnommen wurden, und die untere Hälfte diejenigen, die von der Spektroskopiesoftware MIRS (Version 5.06) ausgegeben wurden. Die Berechnungen der Energieniveaus wurden jeweils bis zu einer Rotationsquantenzahl von $J = 30$ durchgeführt. Die Ausgabedateien für den Grund-, die Dyad-, die Pentad- und die Oktad-Zustände enthielten neben der Energie (in Wellenzahlen) auch die entsprechenden Quantenzahlen der Vibrations- und des Rotationszustände. Aus der Differenz zweier Energieniveaus konnte schließlich die Übergangsenergie (bzw. Linienposition) berechnet werden. Mit Hilfe der Quantenzahlen konnten diese dann einer bestimmten Linie der HITRAN-Linienliste zugeordnet werden. In beiden Termschemata der Abbildung 6.3 wurden die Rotations-Vibrations-Niveaus grau hinterlegt, die entweder teilweise (gestrichelte Umrandung) oder vollständig (durchgezogene Umrandung) durch die MIRS-Werte ersetzt wurden. Teilweise ersetzt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die vorausgesagten Linienpositionen der HITRAN-Linienliste bzw. der MIRS-Berechnungen im Vergleich zu den Labormessungen selektiv ausgewählt wurden. Änderungen wurden bei Vibrationsübergängen der kalten Banden (0010 1F2/0101 1F1/0101 1F2 \leftarrow 0000 1A1) erst ab einer Rotationsquantenzahl von $J > 16$ vorgenommen, während die hervorgehobenen Absorptionsniveaus der heißen Banden vollständig bearbeitet wurden. Die Energieniveaus der Rotations-Vibrations-Übergänge 0102 1A1/1E/1F2 \leftarrow 0001 1F2/0100 1E mussten schließlich komplett ersetzt werden, da die HITRAN-Positionen offensichtlich mit einem großen Fehler behaftet waren.

Wie man der oberen Abbildung 6.3 entnehmen kann, sind zahlreiche Lücken im Termschema vorhanden, die in Abbildung 6.2 ebenfalls zum Vorschein kommen. Hier konnten Linienintensitäten von drei Absorptionsbanden, die als fehlerhaft eingestuft wurden, lediglich bis zu einer Grenze von $\approx 2 \times 10^{25} \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet werden. Betroffen sind allerdings alle Spektrallinien der heißen Banden mit einem Übergang von einem Dyad- zu einem Oktad-Zustand. Linienpositionen von fehlenden Linien konnten dementsprechend auch nicht ausgetauscht werden. Infolgedessen war es notwendig, zusätzliche (empirisch ermittelte) Linien in die neu erstellte Linienliste einzufügen. Diesen Linien konnten allerdings keine Quantenzahlen zugeordnet werden (weder für den Rotations- noch für den Vibrationsübergang). Die Vibrationsübergänge der unbekannt Linien gehören mit hoher Wahrscheinlichkeit den heißen Banden an. Es kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden, dass einige Linien aus den kalten Banden mit hohen Rotationsquantenzahlen hervorgehen. Anhand eines kleinen spektralen Abschnitts soll nun gezeigt werden, wie sich die sukzessiv durchgeführten Änderungen auf die synthetischen Transmissionsspektren in Relation zu den Laborspektren auswirkten. Abbildung 6.4 stellt im oberen Drittel die Ausgangszustände für die Rein-Methan-Messungen mit Drücken zwischen 0.02 und 5 mbar dar, die mit der HITRAN-Linienliste erstellt wurden. Die Residuen, die direkt unter den Transmissionsspektren positioniert wurden, weisen zumindest für die starken Linien eine gute Übereinstimmung mit den Laborspektren auf. Größere Ausschläge in den Residuen sind hier nicht ausschließlich auf die Linienpositionen bzw. intensitäten zurückzuführen. Vielmehr sind die steilen Flanken der Linienprofile, die bei den höheren Drücken bereits in Sättigung gehen, dafür verantwortlich. In den Spektren selbst wurden fehlende Linien mit einer hellblauen Markierung versehen. Rot markiert wurden hingegen Linien, deren Positionen augenscheinlich falsch vorausgesagt wurden. Dunkelblaue Pfeile über den Spektren zeigen die von der Spektroskopiesoftware MIRS berechneten Positionen bzw. Verschiebungen, die mit den als fehlend markierten Linien korrespondieren. Dieses Beispiel verdeutlicht erneut, wie schwierig sich eine empirische Verschiebung der Linienpositionen gestaltet, wenn ein Fehler in der Größenordnung von Wellenzahlen vorliegt. Isolierte Linien, die sich weder an der vorgesehenen (wahren) Position noch an der falsch vorausgesagten Position in der Nähe anderer Linien befinden, werden durch das Retrieval über die Intensität

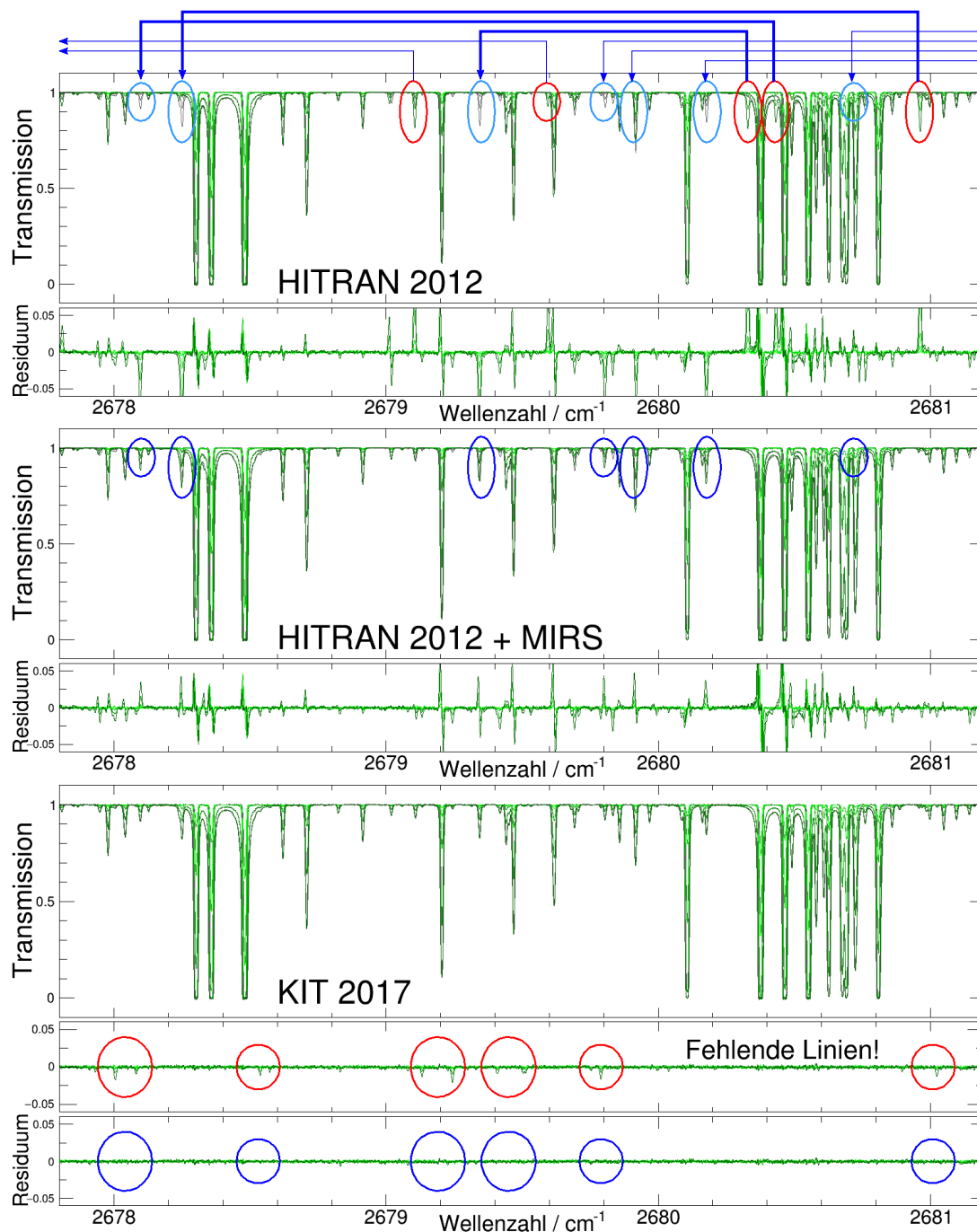


Abbildung 6.4: Gegenüberstellung eines spektralen Abschnitts mit drei unterschiedlichen Linienlisten zur Verdeutlichung der prinzipiellen Vorgehensweise. Die erste Abbildung (oben) enthält Spektren, die mit der Methan-Linienliste der HITRAN-Datenbank (Version 2012) erstellt wurden. In der zweiten Abbildung (Mitte) wurde eine korrigierte Linienliste verwendet, deren Linienpositionen zum Teil durch die von der MIRS-Software vorausgesagten Linienpositionen ersetzt wurden (siehe blaue Pfeile und Markierungen). Die dritte Abbildung (unten) zeigt das Endergebnis mit der neuen Linienliste.

aus dem Spektrum entfernt. Die verbleibende fehlende Linie kann dann ohne weiteres in der Linienliste ergänzt werden. Befindet sich die fehlplatzierte Linie jedoch in direkter Umgebung anderer Linien, sodass ein deutlicher Überlapp der Linienprofile zustande kommt, dann werden die Retrieval-Ergebnisse dieser Linie sowie der benachbarten Linien verfälscht. Das Linien-Cluster zwischen $2680 - 2681 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 6.4 oben) enthält z.B. zwei Linien (rot markiert), die eigentlich etwa zwei Wellenzahlen nach links verschoben werden müssen, sowie eine fehlende Linie (hellblau markiert), die sich fälschlicher Weise außerhalb des dargestellten Bereichs befindet. Überschüssige Linien werden dann durch die benachbarten Linien teilweise über eine Reduzierung der Intensität aufgefangen, während fehlende Linien unter Umständen über eine Erhöhung der Intensitäten kompensiert werden. Allerdings können derartige Fehler eventuell über Unterschiede in den unteren Energieniveaus der Linien, die bei der Berechnung der Intensitäten für die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen benötigt werden, abgefangen werden. In der Mitte der Abbildung 6.4 sind schließlich die Transmissionsspektren mitsamt den Residuen nach der Korrektur durch die MIRS-Positionen dargestellt. Die dunkelblauen Markierungen heben die neu positionierten Linien hervor, die in diesem Beispiel auf die Positionen der fehlenden Linien verschoben wurden.

Die Genauigkeit der vorausgesagten Linienpositionen war allerdings nicht immer in dieser Form gegeben. Dennoch lieferten die berechneten MIRS-Werte in zahlreichen Fällen zumindest einen Hinweis auf die möglichen Linienpositionen, die sich aus der Richtung und dem Betrag der Verschiebung ergaben. Nach den Korrekturen der stark fehlerbehafteten Banden, wie sie zuvor geschildert wurden, folgte deshalb eine manuelle Anpassung der Positionen und Intensitäten der Spektrallinien, die anhand der Laborspektren durchgeführt wurde. Größere Unsicherheiten ergaben sich insbesondere bei den Isotopologen $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, deren Intensitäten mitunter um Größenordnungen verändert wurden. Die Auswahl der Linien erfolgte über die unteren Energieniveaus, die an bestimmten Stellen im Spektrum benötigt wurden, sodass diese im Einklang mit den gemessenen Spektren standen, die bei hohen und tiefen Temperaturen aufgenommen wurden. Leider standen bei der Auswertung keine Laborspektren mit angereichertem Methan zur Verfügung, die eine Unterscheidung der einzelnen Isotopologe zulassen würden. Einhergehend mit der empirischen Anpassung der Parameter wurde die Linienliste um Linien erweitert, die auf diesem Weg nicht zugeordnet werden konnten. Abbildung 6.4 zeigt im unteren Drittel das Endergebnis nach mehrfachem Durchlauf des Retrievals für den ausgewählten Spektralbereich. Dargestellt sind zwei Arten von Residuen, die sich lediglich darin unterscheiden, dass fehlende Linien, die nicht zugeordnet werden konnten, in die Linienliste mit aufgenommen wurden oder nicht. Rot markiert sind die Stellen in den Residuen, die fehlende Linien aufweisen, während die blauen Markierungen dieselben Stellen nach der Ergänzung und Anpassung hervorheben. Meist sind nur die Spektren betroffen, die mit einem Druck größer als 1 mbar aufgenommen wurden. Die Spektren, die bei hohen und tiefen Temperaturen aufgenommen wurden und hier noch nicht gezeigt wurden, zeichnen sich unter anderem auch dadurch aus, dass viele Linien je nach eingestellter Temperatur deutlich verstärkt oder abgeschwächt werden. Linien können also bei tiefen Temperaturen in den Laborspektren sichtbar sein, während sie bei hohen Temperaturen nicht auftauchen (und umgekehrt). Die Residuen der Rein-Methan-Messungen konnten schließlich mit der endgültigen Version der neu erstellten Linienliste deutlich reduziert werden. Eine falsche Zuordnung der vorhandenen Linien kann sich nur dann negativ bemerkbar machen, wenn eine Isotopologenhäufigkeit angenommen wird, die sich von derjenigen der Erdatmosphäre unterscheidet. Einer Anwendung der neuen Linienliste im Bereich der bodengebundenen Fernerkundung sollte demnach nichts im Wege stehen. Nachdem in diesem Abschnitt der prinzipielle Ablauf von der Ersetzung über die manuelle Anpassung bis hin zur Ergänzung der Linienparameter mit anschließender Retrieval-Auswertung aufgezeigt wurde, werden nun die Ergebnisse der

Fits an alle Laborspektren für den gesamten spektralen Bereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} vorgestellt.

6.2.3 Rein-Methan-Spektren

Ausgehend von der neu erstellten Methan-Linienliste wurde das Retrieval zunächst auf mehrere normierte Transmissionsspektren gleichzeitig angewendet. Zu diesen Spektren zählten alle Rein-Methan-Messungen, die bei Raumtemperatur sowie bei hohen und tiefen Temperaturen aufgenommen wurden. Die gemessenen Drücke und Temperaturen der ersten Messreihe vom November 2012 können Tabelle 5.1 entnommen werden, während diejenigen der dritten Messreihe vom Mai 2014 in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind. Hinzu kommen die Spektren der zweiten Messreihe vom Oktober 2013, deren Drücke und Temperaturen in Tabelle 5.5 aufgeführt sind. In der Summe standen somit 14 Transmissionsspektren zur Verfügung. Bei jedem Retrieval-Durchlauf wurden zudem mehrere Linien gleichzeitig angepasst, sodass die Korrelationen zwischen benachbarten Linien mit berücksichtigt werden konnten. Insgesamt wurden 26 287 Linien bearbeitet, deren Intensitäten größer als 2×10^{-26} $\text{cm}/\text{molecule}$ sind. Mit einer Anzahl von 17 673 bilden die Linien des Hauptisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ den größten Anteil, während 5 021 Linien dem Isotopolog $^{13}\text{CH}_4$ und 3 593 Linien dem Isotopolog $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ angehören. Weiterhin wurden 3 561 neue Linien in die Linienliste mit aufgenommen, die keiner vorhandenen Linie zugeordnet werden konnten. Die Spektren der Messungen mit hohen und tiefen Temperaturen mussten in diesem Schritt mit eingebunden werden, da sich die spektralen Unterschiede mehrerer Linien, deren Maxima bei kleinen Abständen nicht aufgelöst werden können, erst über die unteren Energieniveaus ergeben. In diesen Fällen ist eine eindeutige Lösung der Parameteranpassung ohne die Spektren nicht möglich, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden.

Im oberen Teil der Abbildung 6.5 sind die normierten Transmissionsspektren aller Rein-Methan-Messungen dargestellt, die bei Raumtemperatur mit Drücken zwischen 0.02 und 5.00 mbar aufgezeichnet wurden. Eine einzelne Messung wurde hierbei im Unterschied zu den Übrigen mit einem Absorptionweg von etwa 100 m aufgenommen. Der bearbeitete spektrale Bereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} wurde grün hervorgehoben. In der Mitte sind jeweils die Residuen der dritten Messreihe für jeden Druck separat dargestellt. Gegenüber gestellt werden zum einen die Residuen, die sich mit der ursprünglichen (unveränderten) HITRAN-Linienliste (Version 2012) ergeben, und zum anderen die Residuen mit der endgültigen Version der neuen Methan-Linienliste (KIT 2017). Jedes Residuumspektrum enthält auf der linken Seite Informationen zum Druck und zum Absorptionweg der Messung. Weiterhin ist jeweils ein Multiplikationsfaktor aufgeführt, mit dem die Residuen zur Hervorhebung von Details multipliziert wurden. Dieser Faktor sollte bei dem direkten Vergleich der Linienlisten (bzw. Residuen) beachtet werden. Die Legenden auf der rechten Seite enthalten die Standardabweichungen der Residuen in Prozent. Die Standardabweichungen der HITRAN-Linienliste reichen von 0.297 % für den geringsten Druck bis hin zu 3.227 % für den höchsten Druck und 100 m Absorptionweg. Deutlich reduziert werden diese mit der neuen Linienliste, die zu Standardabweichungen zwischen 0.101 % und 0.157 % führt.

Die Standardabweichungen der ersten Messreihe, die im unteren Teil der Abbildung 6.5 aufgeführt sind und Werte zwischen 0.129 % bis 1.964 % annehmen, fallen bei Anwendung der HITRAN-Linienliste im Vergleich zur dritten Messreihe etwas geringer aus. Zum einen liegt es an einem geringfügig besseren mittleren Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das aus dem Verhältnis der Baseline (oder Grundlinie) einer Leermessung zum Rauschen bestimmt werden kann. Bei der ersten Messreihe wurde bekanntermaßen eine Globalquelle eingesetzt, während in der dritten Messreihe eine Halogenquelle zum Einsatz kam (siehe Kapitel 5). Zum anderen handelt es sich in

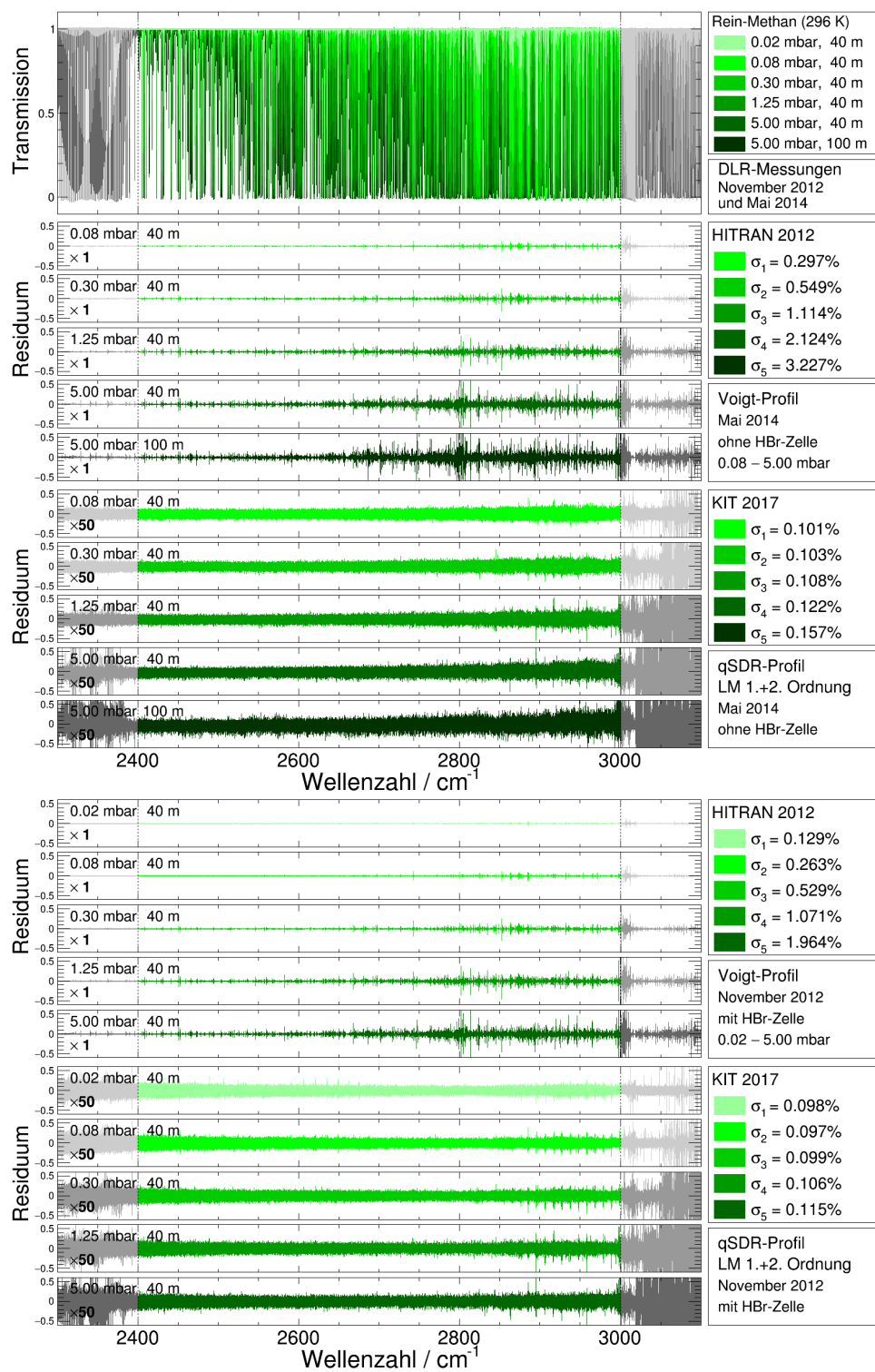


Abbildung 6.5: Rein-Methan-Messungen und synthetische Spektren über den kompletten Spektralbereich bei Raumtemperatur. Vergleich zwischen der HITRAN-Linienliste und der neuen Spektroskopie für die erste Messreihe vom November 2012 (unten) und die zweite Messreihe vom November 2014 (oben). Die Residuen der HITRAN-Linienliste wurden mit einem Faktor 1 und diejenigen der neuen Linienliste mit einem Faktor 50 multipliziert.

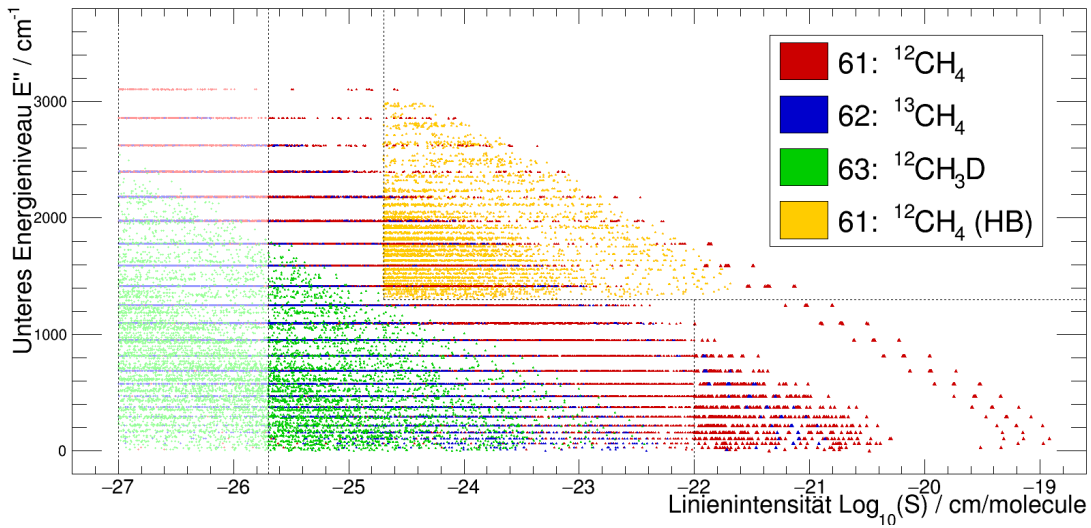


Abbildung 6.6: Unteres Energieniveau als Funktion der logarithmischen Linienintensität für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ (rot), $^{13}\text{CH}_4$ (blau) und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ (grün). Oberhalb von 1300 cm^{-1} und $2 \times 10^{-25}\text{ cm/molecule}$ befinden sich die heißen Banden des Hauptisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ (orange).

beiden Fällen streng genommen um keine Rein-Methan-Messungen, da auch bei größter Sorgfalt geringe Mengen an Luft (oder Wasserdampf) in der Zelle verbleiben oder in diese eindringen. Das Volumenmischungsverhältnis der ersten Messreihe ist hierbei geringfügig schlechter (mit einem höherer Anteil an Fremdgasen) als das der dritten Messreihe. Die Absorptionsbanden eines geringeren Volumenmischungsverhältnisses fallen folglich schwächer aus und führen zu geringeren Residuen. Hier liefert die neue Linienliste auch für die Transmissionsspektren der ersten Messreihe deutlich bessere Standardabweichungen. Diese fallen mit Werten zwischen 0.098 % und 0.115 % wegen des günstigeren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses noch einmal geringer aus als bei der dritten Messreihe. Für alle Rein-Methan-Messungen bei Raumtemperatur kann eine mittlere Standardabweichung des Rauschens von mindestens 0.1 % abgeschätzt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Transmissionsspektren noch geringe Channeling-Anteile enthalten und die Residuen im Bereich der Linien-Cluster oberhalb von 2800 cm^{-1} prinzipiell weiter reduziert werden können (z.B. durch Anwendung der Relaxationsmatrix anstatt der Line-Mixing-Näherung). Diese Abschätzung wird zu einem späteren Zeitpunkt bei der Fehlerabschätzung der Profilparameter benötigt.

Die Transmissionsspektren der Rein-Methan-Messungen bei hohen bzw. tiefen Temperaturen sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Standardabweichungen, die sich aus den Residuen mit der HITRAN-Linienliste für die tiefen Temperaturen bei etwa 198 K ergeben, sind für beide Drücke (1.00 und 5.00 mbar) kleiner als die Standardabweichungen vergleichbarer Drücke bei Raumtemperatur (1.25 bzw. 5.00 mbar). Umgekehrt verhält es sich bei den entsprechenden Standardabweichungen für die hohen Temperaturen von ca. 333 K. Die Hauptursache hierfür findet sich im zweiten Term der Gleichung 2.18 für die Berechnung der Linienintensität als Funktion der Temperatur wieder. Für die gegebenen Temperaturen gilt:

$$\exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_m}{k_B}\left(\frac{1}{198\text{ K}} - \frac{1}{296\text{ K}}\right)\right] < 1 \quad \text{und} \quad \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_m}{k_B}\left(\frac{1}{333\text{ K}} - \frac{1}{296\text{ K}}\right)\right] > 1.$$

Bei Temperaturen, die kleiner sind als die Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296\text{ K}$, führt die relative Änderung der Boltzmann-Verteilung zu einer Verringerung der Linienintensität. Bei höheren

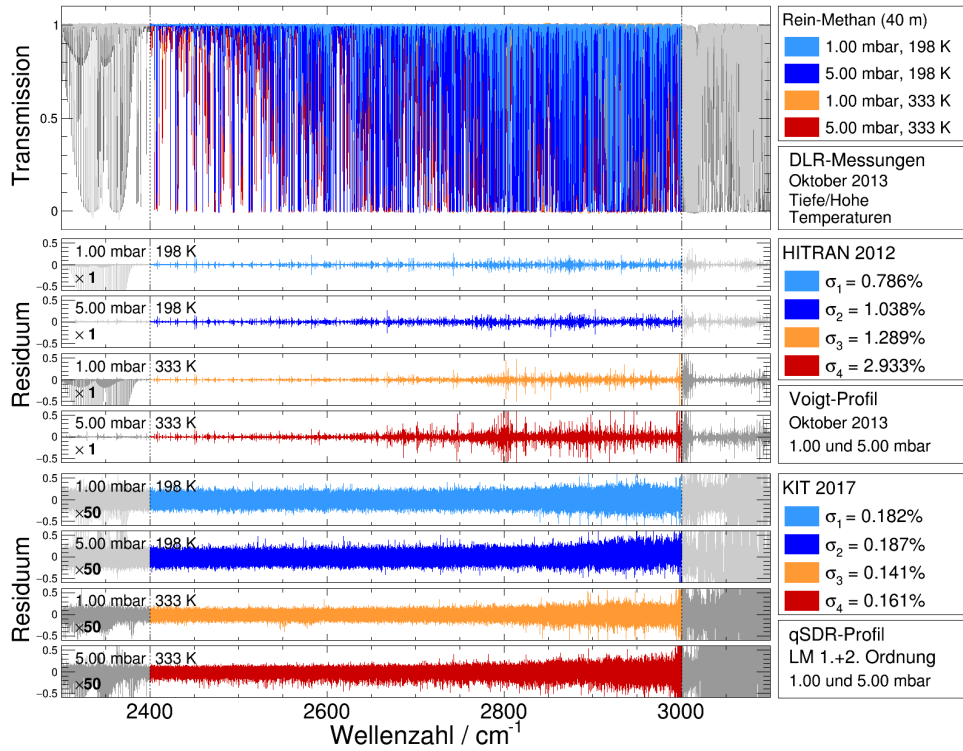


Abbildung 6.7: Rein-Methan-Messungen sowie synthetische Spektren über den gesamten Spektralbereich für unterschiedliche Temperaturen und Drücke. Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste (oben) mit einem Multiplikationsfaktor von 1 und der neuen Linienliste (unten) mit einem Multiplikationsfaktor von 50.

Temperaturen werden die Linienintensitäten hingegen verstärkt. Diesem Mechanismus wirkt allerdings die innere relative Zustandssumme aus Gleichung (A.5) entgegen:

$$Q_{\text{rel}}(198 \text{ K}) = \frac{Q_{\text{ges}}(296 \text{ K})}{Q_{\text{ges}}(198 \text{ K})} > 1 \quad \text{und} \quad Q_{\text{rel}}(333 \text{ K}) = \frac{Q_{\text{ges}}(296 \text{ K})}{Q_{\text{ges}}(333 \text{ K})} < 1 .$$

Ob die Linienintensität insgesamt bei Temperaturänderungen verstärkt oder abgeschwächt wird, hängt somit vom unteren Energieniveau der Spektrallinie ab. Die überwiegende Mehrheit der Absorptionslinien, deren Intensitäten größer sind als 10^{-22} cm/molecule, sind Bestandteil einer kalten Bande (siehe Abbildung 6.6) und tragen maßgeblich zu den Residuen bei. Das untere Energieniveau dieser Linien ist kleiner als 1800 cm^{-1} , wodurch sich im Mittel eine Abschwächung bei tiefen Temperaturen und eine Verstärkung der Linienintensitäten bei hohen Temperaturen ergibt. Somit liegen die Residuen der Messungen bei tiefen Temperaturen mit 0.786 % bzw. 1.038 % erwartungsgemäß unter und diejenigen bei den hohen Temperaturen mit 1.038 % bzw. 2.933 % über den Werten der Messungen bei Raumtemperatur. Nach der Anpassung der Linienparameter treten diese Residuen in den Hintergrund und werden durch das verbleibende Rauschen dominiert. Hier konnten Standardabweichungen zwischen 0.141 % und 0.187 % erzielt werden.

Der Bereich oberhalb von 2800 cm^{-1} hat sich für alle Rein-Methan-Messungen insbesondere in der Umgebung der Linien-Cluster als schwierig erwiesen. Die Ursachen für die verbliebenen systematischen Residuen sind vielschichtig. Zum einen liegt es möglicherweise an der Näherung des Apparateprofils (Boxcar-Funktion mit Selbstapodisation). Durch Korrekturen hinsichtlich der

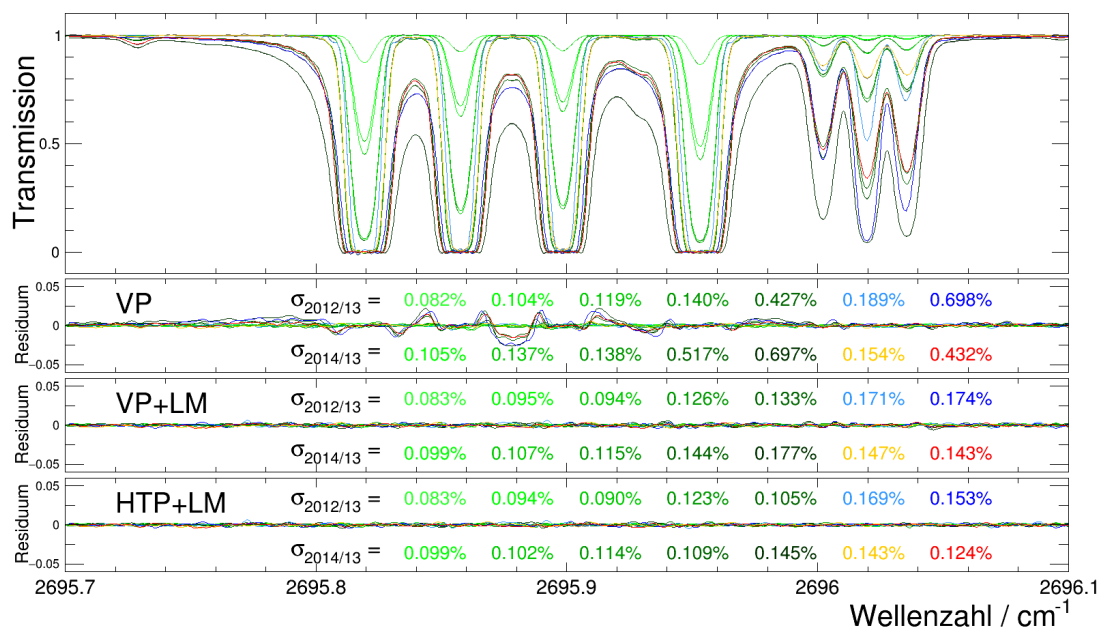


Abbildung 6.8: Rein-Methan-Spektren bei Raumtemperatur (≈ 296 K) mit Drücken zwischen 0.02 und 5.00 mbar (hell- bis dunkelgrün) sowie bei 198 K (hell- und dunkelblau) bzw. 333 K (orange/rot) und 1.00 bzw. 5.00 mbar. Unterhalb der Spektren sind die Residuen, die sich mit dem Voigt-Profil (VP), dem Voigt-Profil mit Line-Mixing (VP+LM) und dem Hartmann-Tran-Profil mit Line-Mixing (HTP+LM) ergeben, sowie die Standardabweichungen des spektralen Fensters.

Modulationseffizienz und Phase könnten die Residuen noch einmal gesenkt werden. Des Weiteren kann es auf Unzulänglichkeiten der Line-Mixing-Näherung für den Fall niedriger Drücke zurückgeführt werden. Der Definitionsbereich der Line-Mixing-Parameter wurde so gewählt, dass diese auch bei hohen Drücken zu sinnvollen Linienprofilen führen. Eine Extrapolation der Parameterwerte auf höhere Druckbereiche und größere Temperaturdifferenzen sollte bei linearen Modell-Ansätzen im Allgemeinen vermieden werden. Zudem ist die Zuordnung schwacher Spektrallinien innerhalb der Linien-Cluster sehr anspruchsvoll. Da die Spektrallinien dieser Linien-Cluster häufig auch bei den kleinsten Drücken in Sättigung gehen, ist es jedoch wahrscheinlicher, dass die Retrieval-Probleme in den steilen Flanken der Linienprofile zu suchen sind.

Ein Ausgasen bestimmter Substanzen (z.B. Schmierstoffe) oder das Eindringen der Kühl- bzw. Heizflüssigkeit konnte in den Spektren nicht festgestellt werden. Es kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden, dass Signaturen kleinster Mengen von Fremdgasen in den Spektren vorhanden waren (z.B. Methanol). Dadurch wurden möglicherweise Linien in die Linienliste mit aufgenommen, die nicht zu den Methanabsorptionslinien zählen. Die gefitteten unteren Energieniveaus der neu hinzugefügten Linien sowie die fehlenden Linien der heißen Banden (siehe Abbildung 6.6) deuten allerdings darauf hin, dass abgesehen von den bekannten Signaturen (wie z.B. N_2O oder H_2O) keine weiteren Fremdgase in der Langweggaszelle enthalten waren.

Während die synthetischen Spektren der HITRAN-Linienliste auf Basis einer Voigt-Funktion berechnet werden, benötigt man für die Erstellung der synthetischen Spektren der neuen Linienliste die volle HT-Profilfunktion (3.25). Obwohl die Gasdrücke mit maximal 5 mbar vergleichsweise gering ausfallen, können Line-Mixing-Effekte nicht vollständig vernachlässigt werden. Da die Parameter für Line-Mixing zweiter Ordnung proportional zum quadratischen Druck sind, spie-

len sie für die hier betrachteten Rein-Methan-Messungen keine Rolle. Diese wurden zwar bei jedem Retrieval-Durchlauf mitgefittet, fielen aber so gering aus, dass sie ohne weiteres gleich Null gesetzt werden können. Die Parameter für Line-Mixing erster Ordnung, die proportional zum Druck sind, müssen hingegen zwingend verwendet werden, wie Abbildung 6.8 zeigt. Im oberen Teil der Abbildung sind alle normierten Transmissionsspektren der Rein-Methan-Messungen des spektralen Fensters $2695.7 - 2696.1 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In diesem Beispiel sind vier starke Absorptionslinien zu erkennen, deren Linienflügel bei allen Messungen mit 5 mbar einen deutlichen Überlapp aufweisen. Im Gegensatz dazu können die Spektrallinien der Messungen mit geringeren Drücken als isoliert betrachtet werden. Die Auswirkungen einer Parameteranpassung mit unterschiedlichen Profildfunktionen können direkt den Residuum-Spektren entnommen werden, die unterhalb der Transmissionsspektren platziert wurden. Drei verschiedene Profildfunktionen wurden hier zur Berechnung der synthetischen Spektren verwendet: das Voigt-Profil (VP), das Voigt-Profil mit Line-Mixing (VP+LM) und das Hartmann-Tran-Profil mit Line-Mixing (HTP+LM).

Die Residuen der ersten Profildfunktion zeigen für die 5 mbar-Messungen deutliche Defizite zwischen den dominierenden Spektrallinien. Außerhalb des Linien-Clusters sind die Residuen zu stark, d.h. die Absorption des gemessenen Spektrums fällt geringer aus als die des synthetischen Spektrums. Innerhalb des Linien-Clusters sind die Residuen hingegen überwiegend zu schwach. Die Voigt-Funktion ist nicht in der Lage, das asymmetrische Profil der Spektrallinien widerzugeben, das durch Line-Mixing hervorgerufen wird. Die Residuen der zweiten Profildfunktion, die Line-Mixing-Effekte mit berücksichtigt, weisen diesbezüglich eine deutliche Verbesserung auf. Einen zusätzlichen Beitrag zur Verbesserung der Residuen liefert schließlich die Hartmann-Tran-Profilfunktion, mit der sich z.B. die häufig auftretenden w-förmigen Residuen beseitigen lassen (siehe Dicke-Narrowing). Für alle drei Varianten der Profildfunktion wurden jeweils die Standardabweichungen aller Residuen eingefügt. Die erste Zeile enthält die Standardabweichungen der Rein-Methan-Messungen vom November 2012 bei Raumtemperatur sowie diejenigen vom Oktober 2013 bei tiefen Temperaturen (198 K). In der zweiten Zeile sind die Standardabweichungen der Messungen bei Raumtemperatur vom Mai 2014 mit den Messungen hohen Temperaturen vom Oktober 2013 aufgeführt. Diese sind jeweils von links nach rechts in aufsteigender Reihenfolge des Zellendrucks sortiert (siehe Legenden aus Abbildung 6.5 bzw. 6.7). Den Standardabweichungen kann entnommen werden, dass die Residuen vorwiegend durch die Berücksichtigung des Line-Mixing-Effekts reduziert werden. Nimmt man exemplarisch die Standardabweichung der 5 mbar-Messung bei 333 K (rot) heraus, so fällt der Wert von 0.432 % auf 0.143 % und reduziert sich durch die HT-Profilfunktion weiter auf 0.124 %.

Die gleichzeitige Verwendung aller Rein-Methan-Messungen ermöglichte die Anpassung von 17 Profildparametern, von denen abzüglich der Line-Mixing-Parameter zweiter Ordnung 13 von Relevanz sind. Neben der Linienposition und der Linienintensität wurde auch das untere Energieniveau der neu hinzugefügten Linien sowie alle Selbst-Parameter gefittet. Hierfür wurden zunächst in einem ersten Durchlauf Linien mit einer Intensität größer als $10^{-21} \text{ cm/molecule}$ angepasst. Dieser untere Grenzwert für die Intensität wurde für die anschließenden Retrieval-Durchläufe sukzessiv auf $2 \times 10^{-26} \text{ cm/molecule}$ gesenkt, sodass der Einfluss der starken Linien auf benachbarte schwache Linien bezüglich der Parameteranpassung reduziert werden konnte. Der volle Parametersatz, der die HT-Funktion mit Line-Mixing beinhaltet, wurde für Linien mit Intensitäten größer als $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ angewendet. Der Intensitätsbereich zwischen 10^{-24} und $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ bildete einen Übergangsbereich, in dem Line-Mixing-Parameter eingeschränkt auf eine Auswahl in Frage kommender Linien angepasst wurden. Schwache Linien mit Intensitäten zwischen 2×10^{-26} und $10^{-24} \text{ cm/molecule}$ wurden lediglich mit einer Voigt-Funktion ohne Line-Mixing gefittet. Alle Linienparameter, die in diesem Retrieval-Durchlauf an

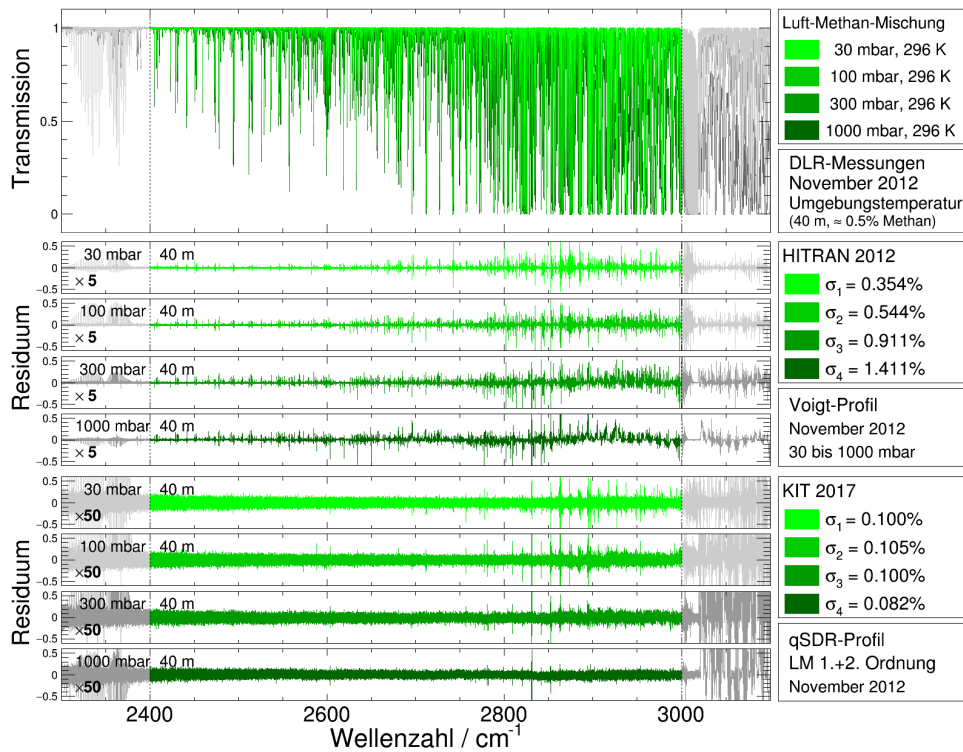


Abbildung 6.9: Messungen mit einer Methan-Luft-Mischung bei Raumtemperatur mitsamt den synthetischen Transmissionsspektren über den gesamten spektralen Bereich. Vergleich der Residuen zwischen der HITRAN-Linienliste (oben), die mit einem Faktor 5 multipliziert wurden, und der neuen Linienliste (unten) mit einem Multiplikationsfaktor von 50.

die Rein-Methan-Spektren angepasst wurden, konnten im weiteren Verlauf der Auswertung als konstant betrachtet werden. Für die anschließende Anpassung der Fremd-Parameter (Methan in einer Luft-Atmosphäre) blieben insbesondere die Linienposition und Intensitäten unverändert.

6.2.4 Methan-Luft-Spektren

Bei der Anpassung der Fremd-Parameter werden die gefitteten Linienpositionen und Intensitäten der Rein-Methan-Messungen als bekannt vorausgesetzt. Der Einfluss der Selbst-Parameter auf die Spektren ist wegen des geringen Methangehalts der Methan-Luft-Mischung (0.5% Methan) und der starken Druck-Verbreiterung äußerst gering. Die gemessenen Drücke und Temperaturen der ersten Messreihe vom November 2012, die bei Raumtemperatur mit vier unterschiedlichen Gesamtdrücken zwischen 30 und 1000 mbar durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Fremd-Parameter kann im Gegensatz zu den Rein-Methan-Messungen im Anschluss dieser Parameteranpassung erfolgen, da die Linienpositionen und Intensitäten bereits feststehen und die Umgebungstemperaturen (Raumtemperatur des Labors) sehr nahe an der Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ liegen. Linien mit einer geringeren Linienintensität als $10^{-24} \text{ cm/molecule}$ konnten in den Spektren nicht aufgelöst werden und wurden daher nicht ausgewertet. Diese Linien machen sich wegen der starken Druck-Verbreiterung, der großen Liniendichte und der geringen Intensität nur in geringem Ausmaß in Form einer marginalen Baseline-Verschiebung bemerkbar, wenn sie bei der Berechnung des synthetischen Spektrums unberücksichtigt bleiben.

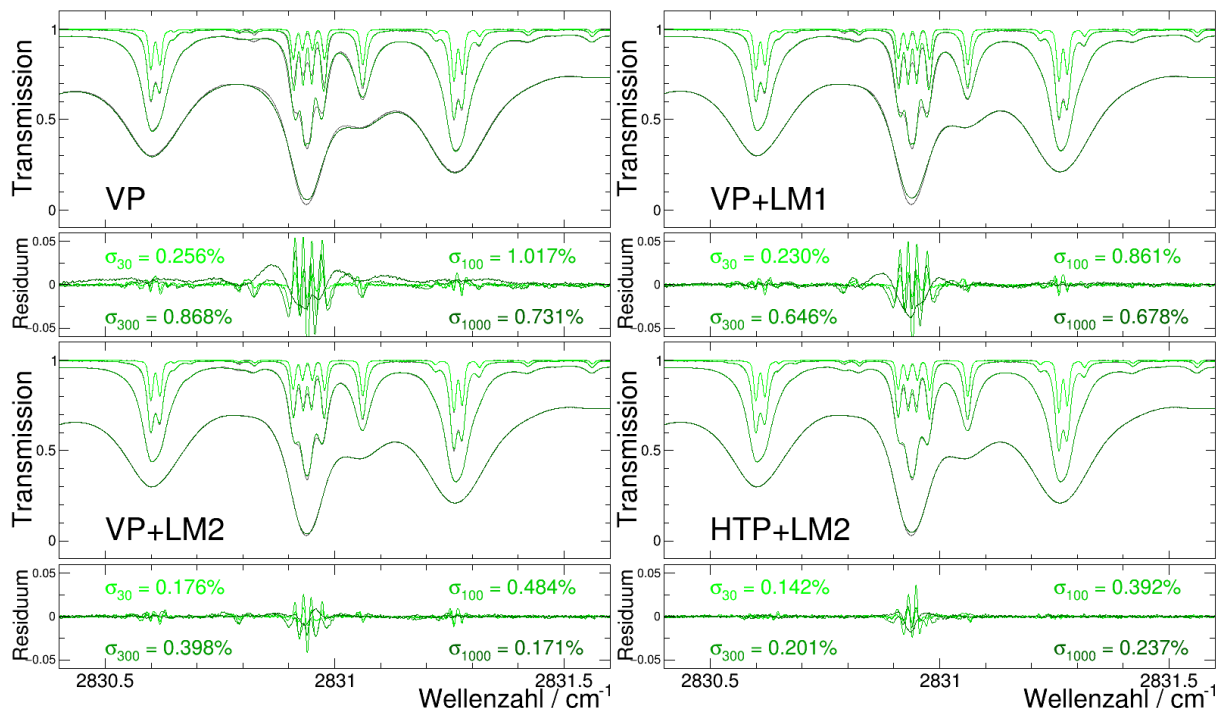


Abbildung 6.10: Beispiel eines spektralen Fensters mit starkem Line-Mixing. Bei der Parameteranpassung wurden unterschiedliche Profilfunktionen verwendet: Voigt-Profil (oben links), Voigt-Profil + Line-Mixing-Näherung 1. Ordnung (oben rechts), Voigt-Profil + Line-Mixing-Näherung 1. und 2. Ordnung (unten links) und Hartmann-Tran-Funktion + Line-Mixing-Näherung 1. und 2. Ordnung (unten rechts). Zudem sind die Standardabweichungen der Residuen für die Methan-Luft-Messungen mit 30, 100, 300 und 1000 mbar aufgeführt.

Wie zuvor sind im oberen Teil der Abbildung 6.9 die normierten Transmissionsspektren der Methan-Luft-Messungen zusammengefasst. Der mittlere Teil der Abbildung enthält die Residuen, die aus der Differenz der Messungen und der synthetischen Spektren der HITRAN-Linienliste resultieren. Diese wurden zur Hervorhebung von Details mit einem Faktor von 5 multipliziert. Die Residuen fallen in der oberen Hälfte der Spektren größer aus als in der unteren Hälfte. Dies konnte auch bei der Auswertung der Rein-Methan-Messungen beobachtet werden. Erneut sind es die Linien-Cluster, die wegen der höheren Drücke stärker von Line-Mixing betroffen sind. Hier entfallen allerdings die steilen Flanken der Profilfunktionen, sodass die systematischen Residuen wegen der Druck-Verbreiterung in der Spitze kleiner ausfallen und wesentlich breiter verlaufen. Die Standardabweichungen der Residuen reichen von 0.354 % bis 1.411 %. Der untere Teil der Abbildung zeigt schließlich die Ergebnisse der neuen Linienliste. Die Residuen wurden hier mit einem Multiplikationsfaktor von 50 versehen und weisen bis etwa 2800 cm^{-1} keine besonderen Auffälligkeiten auf. Anders verhält es sich im letzten Drittel der Spektren, die vorwiegend im Wellenzahlbereich zwischen 2800 und 2900 cm^{-1} deutlich erkennbare systematische Residuen enthalten. Diese Regionen mit starkem Line-Mixing erwiesen sich als äußerst anspruchsvoll und konnten selbst mit den zur Verfügung stehenden Parametern der Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung nicht optimal gefittet werden. Trotz dieser Probleme konnten die Standardabweichungen auf Werte zwischen 0.082 % und 0.105 % gesenkt werden.

Anhand eines exemplarischen Fensters wird in Abbildung 6.10 gezeigt, wie gut sich verschiedene Profilfunktionen an Linien-Cluster mit starkem Line-Mixing anpassen lassen. In der Abbildung

oben links wurden die synthetischen Spektren mit einer gewöhnlichen Voigt-Funktion berechnet. Zuvor wurden die Parameter für die Druck-Verbreiterung und Druck-Verschiebung an die gemessenen Spektren angepasst. In den Residuen erkennt man zum einen, dass diese Profilfunktion keine brauchbaren Ergebnisse in Bereichen mit Line-Mixing liefern kann. Asymmetrische Profilverläufe sind in der Voigt-Funktion nicht vorgesehen. Zum anderen können w-förmige Residuen ausgemacht werden, die mit der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Molekülkollisionen einhergehen. Die Voigt-Funktion kann diesen Narrowing-Effekt ebenfalls nicht reproduzieren. Die synthetischen Spektren, die in der Abbildung oben rechts zu sehen sind, wurden ebenfalls mit der Voigt-Funktion erstellt. Hierbei wurden allerdings die Parameter der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung mitgefittet. Durch Hinzunahme der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung kann insgesamt ein glatterer Verlauf der Residuen erzielt werden. Die Standardabweichungen der Residuen, die für alle Spektren separat aufgeführt sind, konnten durchweg gesenkt werden. Eine unzureichende Berücksichtigung der Druckverschiebung und Intensitätsänderung sowie die w-förmigen Residuen sind allerdings weiterhin in den Spektren enthalten.

Abbildung 6.10 unten links stellt die Spektren und Residuen dar, die sich mit der Voigt-Profilfunktion sowie der Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung ergeben. Diese Profilfunktion liefert eine deutliche Verbesserung im Bereich der Linien-Cluster mit starkem Line-Mixing, wie man den Residuen und den zugehörigen Standardabweichungen entnehmen kann. Eine optimale Lösung in Bezug auf das Line-Mixing ist allerdings auch mit dieser Funktion nicht möglich. In der letzten Abbildung unten rechts wird schließlich das Endergebnis des vollen Parametersatzes einer SDG-Funktion mit der Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung gezeigt. Mit dieser Profilfunktion lassen sich die verbliebenen w-förmigen Residuen beseitigen. Abschließend kann festgehalten werden, dass hier die Grenzen der Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung erreicht wurden. Die von Line-Mixing betroffenen Linien im Zentrum der dargestellten Spektren verschmelzen zunehmend mit ansteigendem Druck und können bereits bei 300 mbar nicht mehr vollständig aufgelöst werden. Dies gilt auch für die Linienpaare am linken und rechten Rand des dargestellten Spektrums. Im Gegensatz zu den vier Linien im Zentrum konnten diese allerdings mit der vollständigen Profilfunktion erfolgreich an die gemessenen Spektren angepasst werden.

Dieses Beispiel zeigt anschaulich, wie schwierig sich eine Anpassung der Parameter an die gegebenen Transmissionsspektren gestaltet und wie die verbliebenen Residuen in den Spektren der Abbildung 6.9 oberhalb von 2800 cm^{-1} zustande kommen. Der damit einhergehende Fehler setzt sich naturgemäß auf die noch folgende Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Parameter fort. Line-Mixing, das erst bei hohen bzw. tiefen Temperaturen in dieser Ausprägung zum Vorschein kommt, führt zu zusätzlichen schwer anpassbaren spektralen Bereichen, sodass abgesehen von den Unterschieden im Rauschen höhere Standardabweichungen nach der Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Parameter über den gesamten spektralen Bereich zu erwarten sind.

6.2.5 Spektren bei hohen und tiefen Temperaturen

Nachdem nun alle Fremd-Parameter an die gemessenen Transmissionsspektren bei Raumtemperatur angepasst wurden, können diese für die folgende Bestimmung der Temperaturabhängigkeit konstant gehalten werden. Für die Anpassung der Temperatur-Parameter stehen insgesamt 12 normierte Transmissionsspektren der zweiten Messreihe vom Oktober 2013 zur Verfügung. Für drei verschiedene Temperaturen wurden jeweils vier Messungen mit Drücken zwischen 30 und 1000 mbar durchgeführt. Die gemessenen Drücke und Temperaturen aller Labormessungen sind

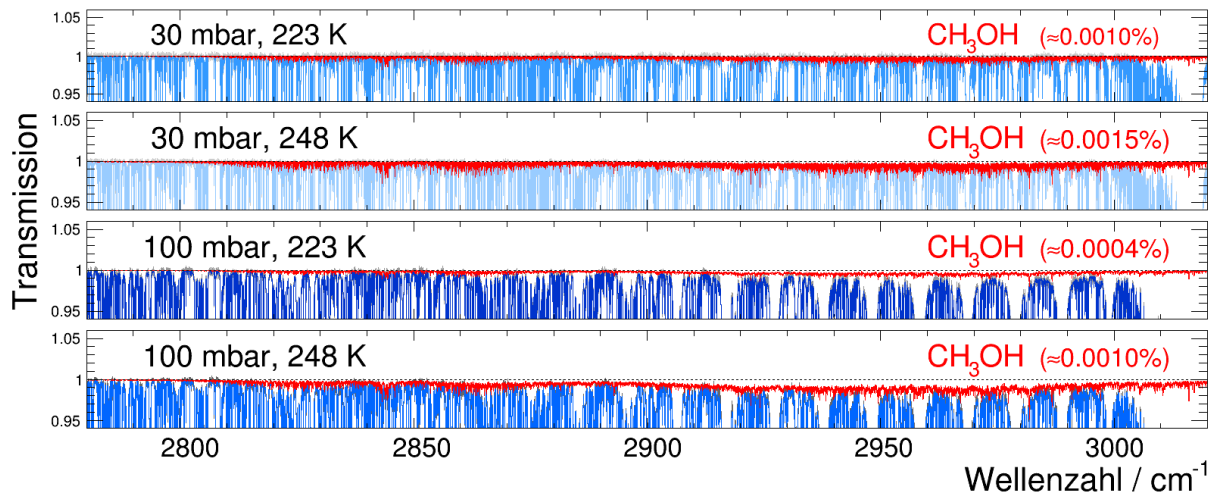


Abbildung 6.11: Methanolsignaturen der Messungen bei 30 und 100 mbar sowie bei 223 und 248 K, die aus der parallel-symmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2844 cm^{-1} (ν_3 -Vibrationsmode), der rechtwinkligen asymmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2970 cm^{-1} (ν_9 -Vibrationsmode) sowie der rechtwinkligen asymmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2999 cm^{-1} (ν_2 -Vibrationsmode) des CH_3OH -Moleküls hervorgehen. Oben rechts ist jeweils der ermittelte Methanolanteil der Methan-Luft-Mischung in Klammern aufgeführt.

in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Vier Laborspektren, die bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, enthielten deutlich erkennbare Signaturen der eingesetzten Kühlflüssigkeit Methanol (CH_3OH). Die synthetischen Methanolspektren, deren Volumenmischungsverhältnis aus den stärksten Absorptionslinien in den Laborspektren ermittelt werden konnte, wurden in Abbildung 6.11 für die Drücke 30 und 100 mbar und die Temperaturen 223 und 248 K zusammengefasst. Die beobachteten Signaturen können auf die parallel-symmetrische C-H-Streckschwingung bei 2844 cm^{-1} (ν_3 -Vibrationsmode), die rechtwinklige asymmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2970 cm^{-1} (ν_9 -Vibrationsmode) sowie der rechtwinkligen asymmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2999 cm^{-1} (ν_2 -Vibrationsmode) des CH_3OH -Moleküls zurückgeführt werden.³ Obwohl die Methanolanteile der Methan-Luft-Mischung äußerst gering sind ($0.4 - 1.5 \times 10^{-3}\%$), wirken sich diese doch negativ auf die Retrieval-Ergebnisse aus. Aus diesem Grund müssen diese Signaturen zuvor aus den Transmissionsspektren entfernt werden. Die Methanol-Linienlisten der zugänglichen Datenbanken (HITRAN, GEISHA, etc.) konnten allerdings aufgrund ihrer Defizite in Bezug auf die Linienpositionen und Intensitäten hierfür nicht verwendet werden. Mithilfe einer von J. Toon (JPL, California, USA) zur Verfügung gestellten Methanol-Linienliste konnten diese Signaturen allerdings mit einigen einfachen Annahmen bezüglich der Verbreiterungsparameter sowie der Temperaturabhängigkeit erfolgreich beseitigt werden. Die Linienpositionen und Intensitäten dieser Linienliste, die den betrachteten Spektralbereich vollständig abdeckt, wurden an Laborspektren angepasst, die mit reinem Methanol aufgezeichnet wurden. Für die fehlenden Methanol-Verbreiterungsparameter einer Luft-Atmosphäre wurde der Mittelwert der Verbreiterungsparameter der neuen Methan-Linienliste eingesetzt. Entsprechendes wurde für die nicht vorhandenen Verschiebungsparameter und deren Temperaturabhängigkeit angenommen. Wie man den Spektren aus Abbildung 6.11 entnehmen kann, beginnen die Signaturen des Störgases bei etwa 2725 cm^{-1} und reichen weit über die obere Grenze von 3000 cm^{-1} des bearbeiteten Intervalls hinaus. Vermutlich waren die Messungen bei tiefen Temperaturen und

³<http://vpl.astro.washington.edu/spectra/methanol.htm>

höheren Gesamtdrücken (300 und 1000 mbar) ebenfalls von eindringendem Methanol betroffen. Der Methanolanteil innerhalb der Gasmischungen konnte allerdings nicht bestimmt werden, da der Einfluss der Druckverbreiterung auf die Methanolinien so stark ausfällt, dass die einzelnen Linienprofile nicht mehr aufgelöst werden können. In den Spektren verbleibt somit eine Art Methanolkontinuum, das durch eine Baseline-Korrektur weitgehend behoben werden kann. Zudem sollte der Methanolanteil bei höheren Drücken geringer ausfallen, da der Druckunterschied zum Kühlkreislauf geringer ausfällt.

Abbildung 6.12 stellt die Transmissionsspektren bei 223 K sowie die Residuen der HITRAN-Linienliste und der neuen Linienliste zusammen. Die entsprechenden Transmissionsspektren und Residuen der 248 K-Messungen sind in Abbildung 6.13 enthalten. Bei Anwendung der HITRAN-Linienliste reichen die Standardabweichungen der Residuen aus den Messungen bei tiefen Temperaturen von 0.372 % bei den niedrigen Drücken bis hin zu 1.527 % bei den hohen Drücken. Mit der neuen Linienliste konnten hingegen Standardabweichungen zwischen 0.199 und 0.274 % erzielt werden. Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse sollte beachtet werden, dass die Residuen der HITRAN-Linienliste mit einem Faktor 5 multipliziert wurden, wohingegen die Residuen der neuen Linienliste einen Multiplikationsfaktor von 20 aufweisen. Abermals konnten somit die Standardabweichungen deutlich gesenkt werden. Trotzdem sind in den Residuen der neuen Linienliste nach wie vor deutliche Ausschläge oberhalb von 2800 cm^{-1} zu erkennen. Zum einen sind die Residuen dieser anspruchsvollen spektralen Bereiche eine Fortsetzung der Probleme, die sich bereits bei der Parameteranpassung an die Transmissionsspektren bei Raumtemperatur in Regionen mit starkem Line-Mixing ergaben. Wie zuvor dargelegt wurde, reichte die in der Profilfunktion vorgesehene Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung nicht aus, die Interferenzen zwischen den Absorptionslinien optimal wiederzugeben. Weiterhin kommen neue schwer anzupassende Liniencuster hinzu, da die Stärke der Absorptionslinien mit der Temperatur variiert und sich folglich das Ausmaß der Profilüberlappung ebenfalls ändert. Zum anderen können die verbleibenden erhöhten Residuenwerte auf die Temperaturabhängigkeit der Linienparameter zurückgeführt werden. Ein linearer Ansatz für die Temperaturabhängigkeit, wie sie z.B. für die Parameter der Druckverschiebung Δ_0 , der asymmetrischen Verformung Δ_2 oder für die Line-Mixing-Parameter Y, G und D angesetzt wurde (siehe Gleichung (3.32) bzw. Gleichung (3.33)), ist in diesen Extrembereichen eventuell nicht mehr geeignet. Möglicherweise reicht aber auch die Anzahl der veranschlagten Parameter nicht aus, um die beobachteten Absorptionsspektren adäquat wiederzugeben. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter Δ_0 und Δ_2 könnten sich z.B. auch unterscheiden, sodass das Verhältnis Δ_0/Δ_2 nicht notwendigerweise bezüglich einer Temperaturänderung konstant sein muss. Die in dieser Arbeit verwendete Profilfunktion stellt lediglich ein Kompromiss aus einer möglichst geringen Anzahl an Parametern und einer möglichst guten Abbildung der vorliegenden Labormessungen dar.

In Abbildung 6.13 werden die Ergebnisse der ausgewerteten Transmissionsspektren bei 248 K bzw. 258 K gegenübergestellt. Im oberen Drittel sind die gemessenen und die synthetischen Transmissionsspektren über den gesamten Spektralbereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} abgebildet. In der Mitte sind die Residuen bei Anwendung der HITRAN-Linienliste sowie die zugehörigen Standardabweichungen aufgeführt. Die Legende auf der rechten Seite enthält die Standardabweichungen der Transmissionsspektren für alle Drücke zwischen 30 und 1000 mbar, die mit Werten zwischen 0.374 % und 1.380 % in der gleichen Größenordnung der zuvor gezeigten Spektren liegen. Das untere Drittel enthält die Residuen der neuen Linienliste mit Standardabweichungen, die von 0.154 % bis hin zu 0.198 % reichen. Die Residuen wurden erneut mit einem Faktor 5 bei Anwendung der HITRAN-Linienliste und mit einem Faktor 20 bei der neuen Linienliste multipliziert. Im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen fallen die Standardabweichun-

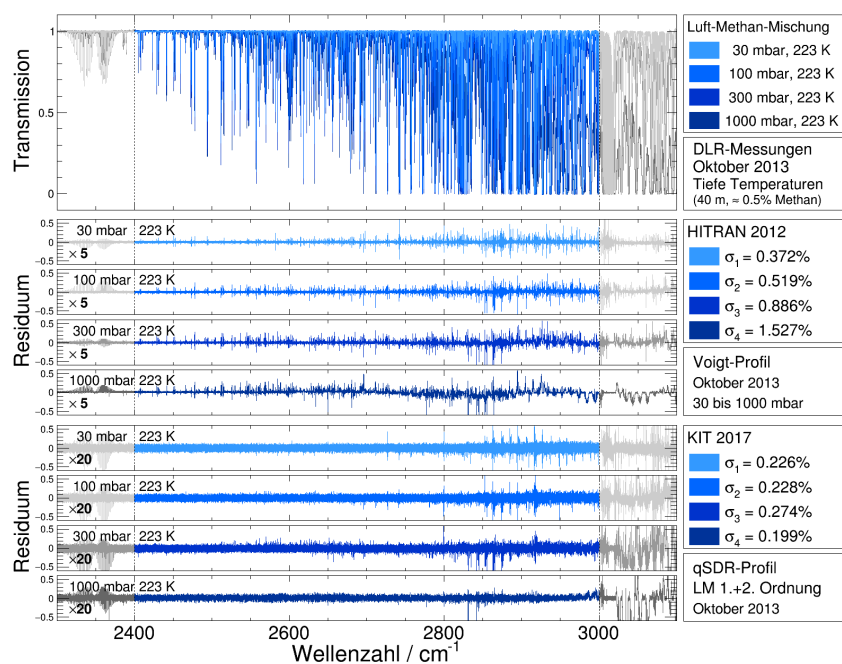


Abbildung 6.12: Methan-Transmissionsmessungen sowie die synthetischen Spektren bei 223 K für Drücke zwischen 30 und 1000 mbar. Die Residuen durch Anwendung der HITRAN-Linienliste sind in der Mitte abgebildet (Multiplikationsfaktor 5), während die Residuen der neuen Linienliste unten aufgeführt sind (Multiplikationsfaktor 20).

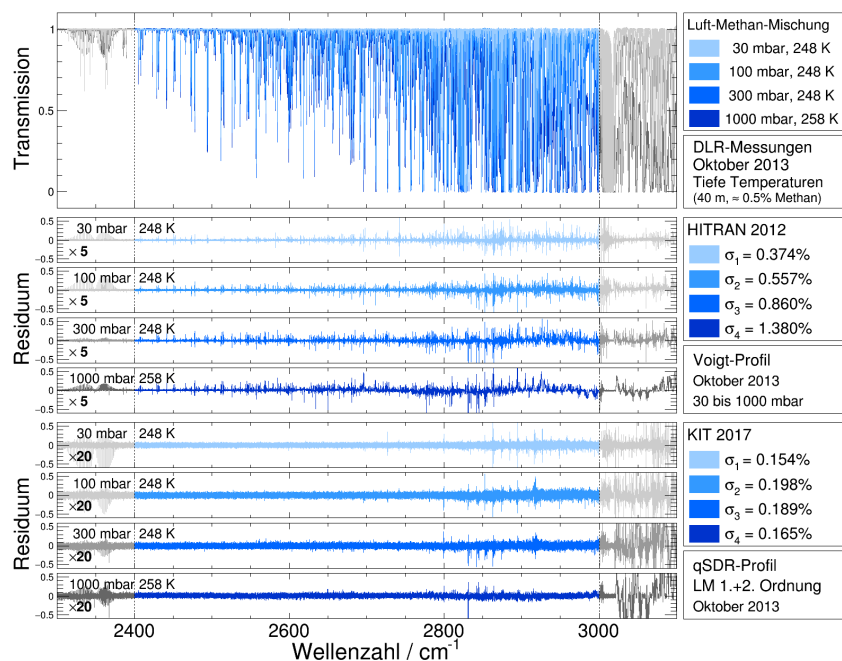


Abbildung 6.13: Synthetische Spektren und Transmissionsspektren der Labormessungen mit einer Methan-Luft-Mischung von 0.5% bei 248 K bzw. 258 K. Die Ergebnisse der HITRAN-Linienliste in der Mitte (Multiplikation der Residuen mit 5) und der neuen Linienliste unten (Multiplikation der Residuen mit 20) werden jeweils für die Drücke 30, 100, 300 und 1000 mbar gegenübergestellt.

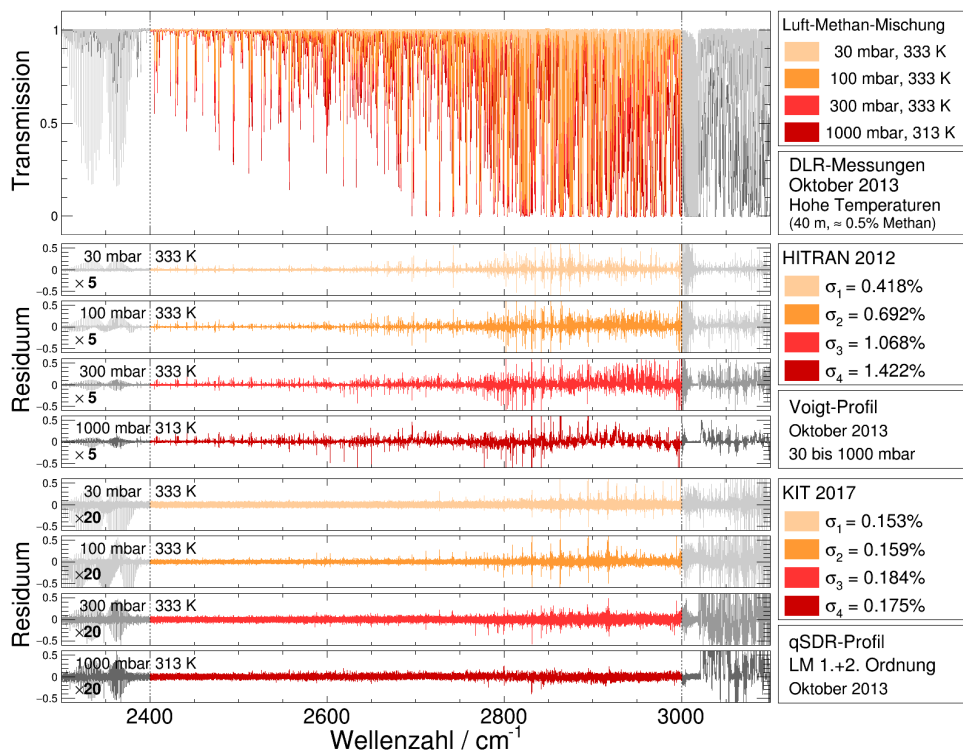


Abbildung 6.14: Darstellung der Methan-Luft-Spektren sowie der synthetischen Transmissionsspektren bei 313 K bzw. 333 K über den gesamten Spektralbereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} . Die Residuen der HITRAN-Linienliste befinden sich in der Mitte, die Residuen der neuen Spektroskopie entsprechend unten.

gen noch einmal geringer aus, da der Temperaturunterschied zur Referenztemperatur geringer ausfällt. Problematisch bleiben allerdings auch hier die Liniencluster oberhalb von 2800 cm^{-1} .

Die noch ausstehenden Ergebnisse der Messungen bei 333 K bzw. 313 K sind in Abbildung 6.14 zusammengefasst. Die Standardabweichungen der HITRAN-Linienliste im mittleren Drittel liegen zwischen 0.418 % beim niedrigsten Druck und 1.422 % beim höchsten Druck. Das untere Drittel mit den Residuen der neuen Linienliste weist Standardabweichungen auf, die von 0.153 % bis zu 0.184 % reichen. Insgesamt konnten die Residuen ausnahmslos für alle Drücke und Temperaturen über den gesamten bearbeiteten spektralen Bereich deutlich reduziert werden. In Anbetracht dessen, dass mit der verwendeten Line-Mixing Näherung erster und zweiter Ordnung keine optimale Profildfunktion in Bezug auf die Liniencluster zur Verfügung stand und zudem Korrekturen des Störgases Methanol im ohnehin anspruchsvollen Bereich oberhalb von 2800 cm^{-1} vorgenommen werden mussten, weisen die gezeigten Ergebnisse der neuen Linienliste eine deutliche Verbesserung gegenüber den momentan vorhandenen Linienlisten auf, wenngleich diese mit einer weitaus höheren Anzahl an Parametern gewonnen wurden. In den folgenden Abschnitten werden nun die aus dem Retrieval resultierenden Parameterwerte mitsamt der Größtfehlerabschätzung vorgestellt und eingehender betrachtet.

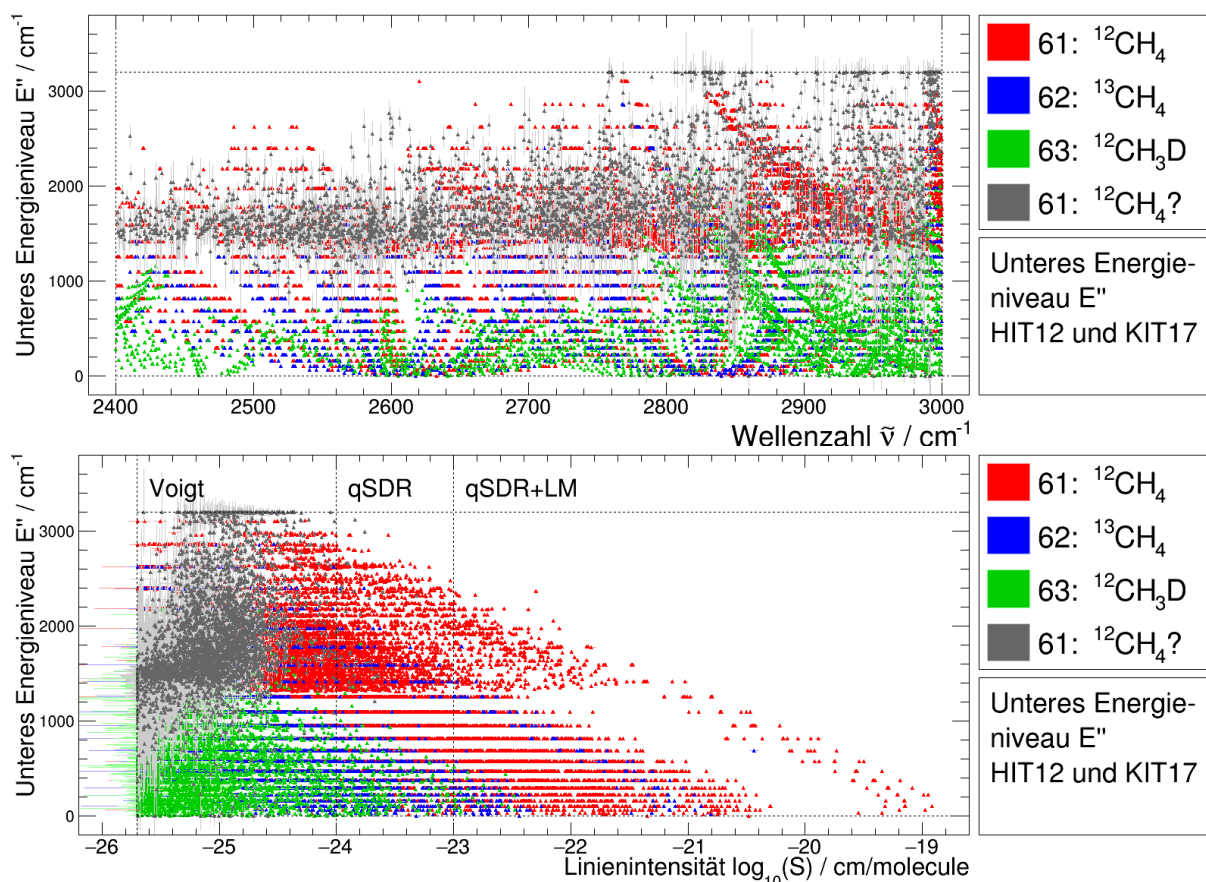


Abbildung 6.15: Untere Energieniveaus der drei häufigsten Methanisotopologe, die unverändert von der HITRAN-Linienliste übernommen wurden, als Funktion der gefitteten Linienposition (oben) bzw. der gefitteten Linienintensität (unten) ergänzt durch die gefitteten unteren Energieniveaus der neu hinzugefügten Linien, die keinen bestehenden Linien zugeordnet werden konnten.

6.3 Analyse der neuen Linienparameter

Die überwiegende Mehrzahl der Linienlisten der HITRAN-Datenbank bauen auf der Voigt-Profilfunktion auf. Für die Berechnung synthetischer Spektren werden insgesamt 7 Profilparameter zur Verfügung gestellt. Zu diesen zählen neben der Linienposition (Übergangsenergie zwischen unterem und oberem Energieniveau) und der Linienintensität auch die Druckverbreiterung in einer Methanatmosphäre sowie die Druckverbreiterung und -verschiebung in einer Luftatmosphäre. Ein zusätzlicher Parameter für die Temperaturabhängigkeit der druckinduzierten Linienverbreiterung in Luft ist ebenfalls enthalten. Ergänzt wird der Parametersatz durch das untere Energieniveau, das entweder aus gemessenen Spektren im niederenergetischen Spektralbereich gewonnen wurde oder theoretischen Berechnungen entstammt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die qSDR-Profilfunktion mit einem erweiterten Parametersatz eingesetzt. Zudem wurde die Anzahl der Parameter für die Temperaturabhängigkeit des Linienprofils erhöht, mit denen sich die beobachteten Profilverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen besser reproduzieren lassen. Eine konsequente Trennung zwischen Parametern für eine reine Methanatmosphäre, die im folgenden auch als Selbst-Parameter bezeichnet werden (self parameter), und Parametern einer Luftatmosphäre, auf die abkürzend mit Luft- oder Fremd-Parameter Bezug genommen wird (air parameter, foreign parameter), führt mit den zusätzlichen Parametern für die Tem-

peraturabhängigkeit zu insgesamt 29 Parametern. Einige dieser Parameter, die im Verlauf des Retrieval-Prozesses mitgefittet wurden, können allerdings gleich Null gesetzt werden, da sie im Wesentlichen unverändert blieben und bei den synthetischen Spektren keine Rolle spielen. Zu diesen Parametern zählen die Line-Mixing-Parameter zweiter Ordnung, die proportional zum quadratischen Druck sind und bei den Rein-Methan-Messungen vernachlässigt werden können, sowie die zugehörigen Parameter für die Temperaturabhängigkeit. Sämtliche Parameter der HITRAN-Linienliste sind allerdings in diesem Datensatz vorhanden. Bei den vorgenommenen Parametervergleichen sollte allerdings stets beachtet werden, dass unterschiedliche Profilkfunktionen zugrunde liegen und allein dadurch nach einer Parameteranpassung durch das Retrieval Unterschiede zu erwarten sind. Ein Vergleich zwischen den Parametern der HITRAN-Linienliste und der neuen Linienliste kann zudem nur für 6 Parameter der Voigt-Profilfunktion erfolgen, da das untere Energieniveau abgesehen von den neu hinzugefügten Linien als konstant betrachtet wurde. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse, die das untere Energieniveau betreffen, an dieser Stelle vorab präsentiert, bevor die ausgewerteten Linienpositionen und -intensitäten sowie die Selbst- und Fremd-Parameter vorgestellt werden.

Abbildung 6.15 stellt die unteren Energieniveaus dar, die unverändert von den HITRAN-Linienliste übernommen wurden. Diese wurden zum einen über die vom Retrieval angepassten Linienpositionen in Wellenzahlen aufgetragen (oben) und zum anderen in einer logarithmischen Skala über die gefitteten Linienintensitäten (unten). Ergänzt werden die Resultate mit den gefitteten unteren Energieniveaus der neu hinzugefügten Linien, die keiner vorhandenen Linie der HITRAN-Linienliste zugeordnet werden konnten. Betrachtet man zunächst die Verteilung der neu hinzugefügten Linien in der unteren Darstellung, so stellt man fest, dass die gefitteten unteren Energieniveaus offensichtlich die fehlenden Datenpunkte der heißen Banden unterhalb von 2×10^{-25} cm/molecule besetzen bzw. ergänzen. Abgedeckt wird hierbei der Bereich zwischen etwa 1400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} . Man erkennt zudem, dass der Parameter für das untere Energieniveau durch ein "hard constraint" nach oben hin bei 3200 cm^{-1} abgefangen wurde. Dieser Grenzwert wurde wahrscheinlich zu tief angesetzt und hätte auf 3400 bis 3600 cm^{-1} erweitert werden müssen. Die Auswirkungen dieser Parameterbeschränkung sind allerdings in Bezug auf die vorgestellten Ergebnisse des vorherigen Abschnitts (siehe Residuen und Standardabweichungen) als gering bis vernachlässigbar anzusehen, da die Linienintensitäten klein sind und die Anzahl der betroffenen Linien zudem gering ist. Unterhalb von etwa 5×10^{-26} cm/molecule sieht man zudem eine Verlagerung der gefitteten unteren Energieniveaus in Richtung niedrigerer Energien ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$). Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an dem vorgegeben Startwert von 1500 cm^{-1} und dem geringen Informationsgehalt innerhalb der gemessenen Spektren. Linien mit so geringen Intensitäten sind nur in wenigen Labormessungen mit den höchsten Drücken sichtbar (5 mbar bei den Rein-Methan-Messungen). Die durch das Retrieval ermittelten neuen Parameterwerte weisen dann nur kleine Änderungen pro Iterationsschritt auf. Zudem unterliegen die Ergebnisse zunehmend einem statistischen Fehler, der durch das Rauschen bzw. das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hervorgerufen wird. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Linienintensitäten der Methanisotopologe $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ in diesen Regionen um Größenordnungen daneben liegen und somit analog zu den heißen Banden keinen beobachteten Linien zugeordnet werden konnten. Eine Erklärung der vorgenommenen Einteilung der Intensitätsabschnitte, wie sie in dieser Darstellung zu sehen sind, folgt im weiteren Verlauf des Kapitels. In der oberen Hälfte der Abbildung 6.15 sieht man schließlich, wie sich die neu hinzugefügten Linien in das Schema der P-, Q- und R-Zweige der einzelnen Banden einfügen und den Verlauf der Zweige aufnehmen bzw. fortsetzen.

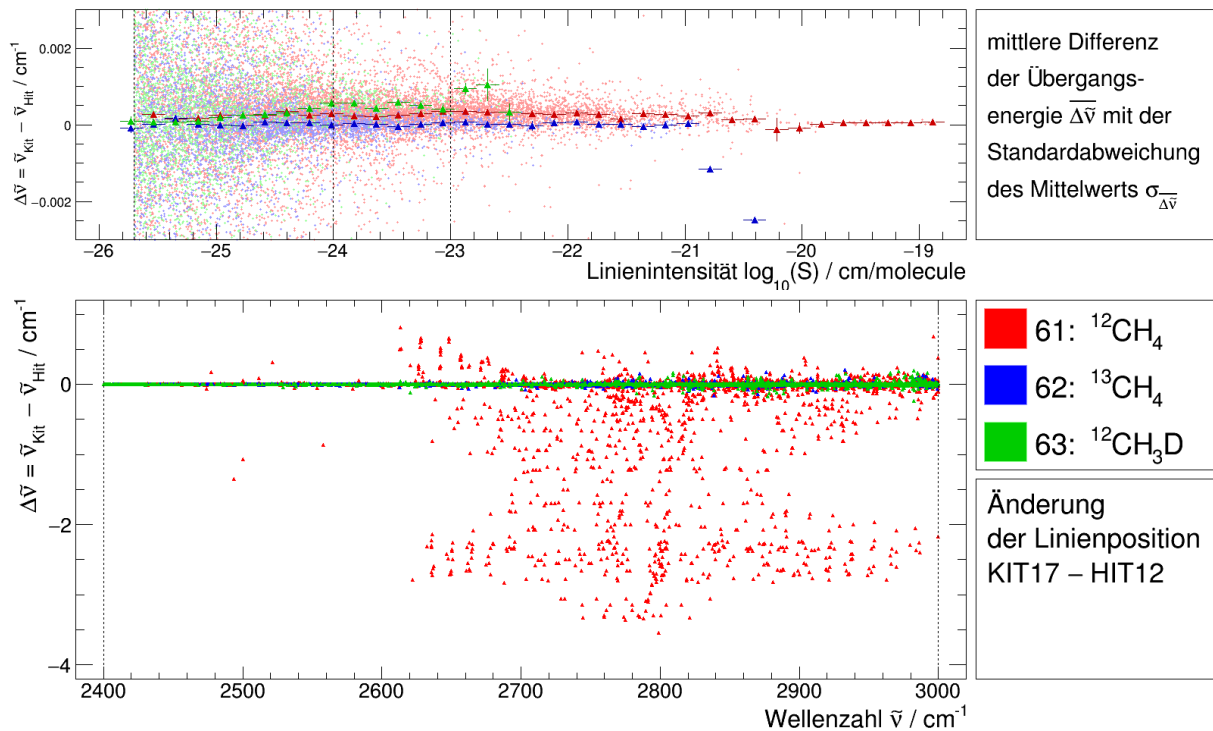


Abbildung 6.16: Mittlere Differenz der Übergangsenergie als Funktion der Linienintensität mit der Standardabweichung des Mittelwerts (oben). Absolute Änderung der Linienposition als Funktion der Wellenzahl bzw. der gefitteten Linienposition (unten).

6.3.1 Linienposition und Linienintensität

Die Linienpositionen und Linienintensitäten sind wohl die wichtigsten Profilparameter einer Linienliste und werden deshalb in diesem Abschnitt gesondert von den Selbst- und den Fremd-Parametern betrachtet. Anhand dieser Parameter kann man sich bereits ein qualitatives Bild von den zu erwartenden Absorptionen eines beliebigen Spektralbereichs machen. Abbildung 6.16 stellt in der unteren Hälfte die absolute Änderung der Linienposition über die Wellenzahl dar. Diese ist definiert als die Differenz zwischen den neu ermittelten Linienpositionen und den ursprünglichen HITRAN-Werten. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, mussten zahlreiche stark fehlerbehaftete Linienpositionen bestimmter Absorptionsbanden ersetzt werden. Mithilfe der Spektroskopiesoftware MIRS konnten die Startwerte dieser Rotations-Vibrations-Übergänge deutlich verbessert werden. Die Abweichungen zu den HITRAN-Werten betragen nach der Anpassung an die Laborspektren zum Teil mehrere Wellenzahlen. Die betroffenen Banden befinden sich vorwiegend im Bereich zwischen 2600 und 3000 cm^{-1} . In der oberen Hälfte der Abbildung 6.16 sind zunächst die absoluten Differenzen der Linienposition als Funktion der gefitteten Linienintensitäten in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Abgesehen von den bereits erwähnten problematischen Absorptionsbanden sind die Abweichungen der neuen Linienpositionen zu den ursprünglichen HITRAN-Werten für die hier betrachteten Intensitäten ($S \geq 2 \times 10^{-26} \text{ cm/molecule}$) durchweg geringer als 0.3 cm^{-1} . Für Linien mit Intensitäten größer als $10^{-24} \text{ cm/molecule}$ wiederum sinkt dieser Wert noch einmal auf etwa 0.03 cm^{-1} . Die Streuung der Differenzen nimmt zwar mit der Linienintensität ab, weist aber im Allgemeinen keine Gauß-Verteilung auf. In dieser Grafik wurde ebenfalls die mittlere Differenz der Übergangsenergien separat für die drei häufigsten Methanisotopologe eingefügt. Hierin sind ausschließlich

Linienparameter enthalten, die nicht den problematischen Rotations-Vibrations-Übergängen angehören und nicht neu hinzugefügt wurden. Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen hierbei der Standardabweichung des Mittelwerts. Diese Mittelwerte als Funktion der Linienintensität eignen sich besonders gut, um mögliche Fehler in der Kalibrierung der Abszisse aufzudecken. Ein falsch gewählter Skalierungsfaktor der Wellenzahlachse würde sich unmittelbar in einer systematischen Verschiebung der mittleren Änderung der Linienposition bemerkbar machen. Diese Annahme gilt allerdings nur insofern, als dass die Linienpositionen der HITRAN-Linienliste im Mittel als korrekt angenommen werden. Die Mittelwerte aller Isotopologe sind abgesehen von wenigen Ausreißern für alle Intensitäten betragsmäßig kleiner als 10^{-3} cm^{-1} . Für Linien mit Intensitäten größer als $10^{-20} \text{ cm/molecule}$, die zu dem Hauptisotopolog $^{12}\text{CH}_4$ gehören, sind die Mittelwerte nahezu konstant bei $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Betrachtet man nun die Mittelwerte der Linien des Hauptisotopologs mit Intensitäten kleiner als $10^{-20} \text{ cm/molecule}$, so stellt man fest, dass diese systematisch um etwa $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ abweichen. Die Mittelwerte des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ erreichen teilweise mit etwa $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ nahezu doppelt so hohe Werte, während sich diejenigen des Isotopologs $^{13}\text{CH}_4$ in einem Intervall zwischen $\pm 6 \times 10^{-6} \text{ cm/molecule}$ bewegen. Die Mittelwerte der Differenzen der Linienpositionen als Funktion der Intensität können sich durchaus unterscheiden, falls die Skalierungsfaktoren der am Retrieval-Prozess beteiligten Transmissionsspektren falsch gesetzt wurden. Während schwache Absorptionslinien mit kleinen Intensitäten nur in den Labormessungen mit den höchsten Drücken erscheinen, sind die starken Linien mit hohen Intensitäten in allen Messungen sichtbar. Der Informationsgehalt der Transmissionsspektren für die Anpassung der Profilparameter hängt somit von der Intensität der Spektrallinien ab. Dieser sollte jedoch nicht von der Zugehörigkeit eines bestimmten Isotopologs abhängen. Die Unterschiede zwischen den Methanisotopologen deuten somit darauf hin, dass die Methan-Linienliste der HITRAN-Datenbank einen vom Isotopolog abhängigen systematischen Skalierungsfehler aufweist. Aus dem Verlauf der Mittelwerte des Hauptisotopologs $^{12}\text{CH}_4$ lässt sich hingegen schließen, dass entweder die angenommenen Skalierungsfaktoren der Rein-Methan-Messungen nicht optimal gesetzt wurden oder aber dass die HITRAN-Linienliste auch in dieser Hinsicht Unstimmigkeiten aufweist. Zwei Mittelwerte des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ oberhalb von $10^{-21} \text{ cm/molecule}$ weichen schließlich noch deutlich von den restlichen ab. Hierbei handelt es sich genau genommen um einzelne Linien und nicht um ein Mittelwert. Diese Abweichungen können eventuell auf eine falsche Zuordnung der Linien zurückgeführt werden, d.h. die Linien wurden möglicherweise an eine falsche Position geschoben, sodass auch die durch das Retrieval ermittelte Intensität um Größenordnungen daneben liegen kann.

In Abbildung 6.17 wurde die relative Änderung der Linienintensität in einer logarithmischen Skala aufgetragen über die gefittete Linienintensität (oben) bzw. über die Wellenzahl (unten). Die relative Änderung der Linienintensität ist hier definiert als das Verhältnis der neu angepassten Linienintensität und der ursprünglichen HITRAN-Intensität. Wie man der oberen Hälfte der Abbildung entnehmen kann, fallen die Änderungen der Linienintensitäten oberhalb von $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ vergleichsweise gering aus. Für eine geringe Anzahl an Linien musste die Linienintensität um mehr als eine Größenordnung erhöht werden. Unterhalb von $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ nimmt die Anzahl solcher Linien jedoch deutlich zu. Zum Teil mussten Korrekturen in der Intensität vorgenommen werden, die sich um mehr als zwei Größenordnungen von den HITRAN-Intensitäten unterscheiden. Die untere Hälfte der Abbildung 6.17 zeigt zudem, dass derartige Korrekturen nicht auf bestimmte spektrale Bereiche beschränkt sind, sondern über den gesamten bearbeiteten Bereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} reichen. Des Weiteren sind Linien aller Methanisotopologe gleichermaßen von den Parameteränderungen betroffen. Beide Grafiken verdeutlichen erneut, wie schwierig sich eine Zuordnung der Linien an die beobachteten Absorptionslinien der Laborspektren gestaltete. Abweichungen in der Linienposition von meh-

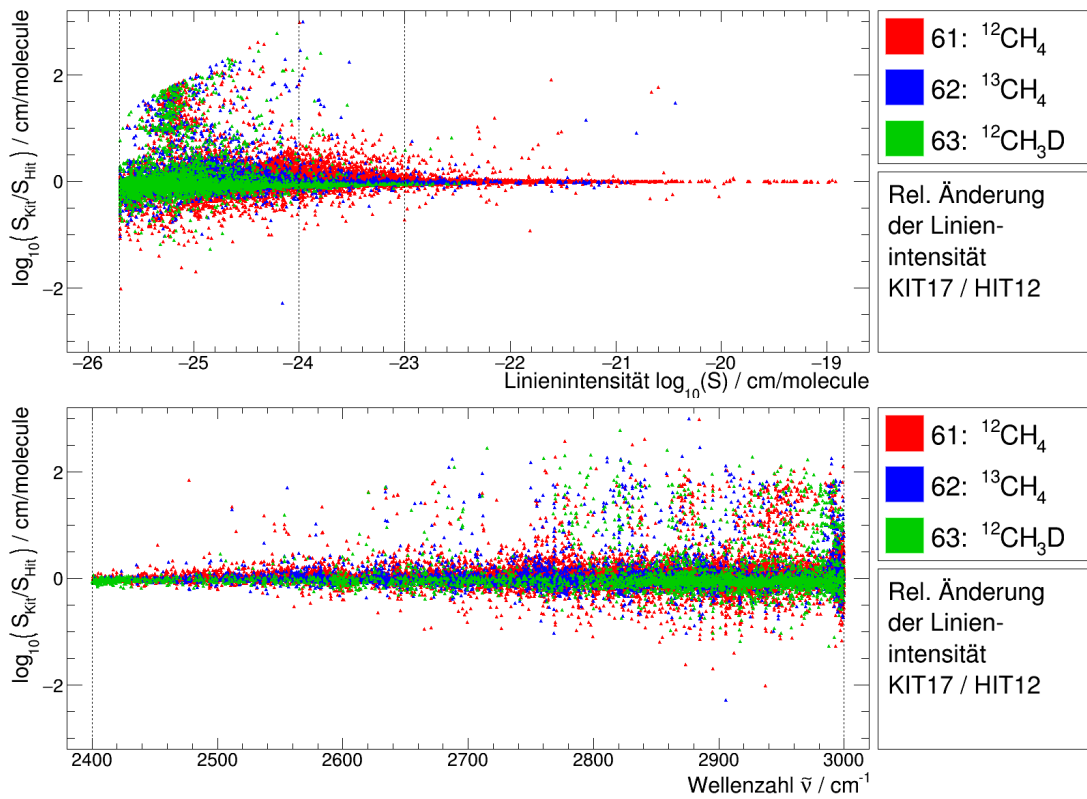


Abbildung 6.17: Relative Änderung der Linienposition (logarithmische Skala) als Funktion der angepassten Linienintensität (oben) bzw. der Wellenzahl (unten) für die drei häufigsten Methan-isotopologe. Die relative Positionsänderung ist definiert als Verhältnis der neuen Linienintensitäten S_{KIT} und der HITRAN-Intensitäten S_{Hit} .

renen Wellenzahlen sowie Unterschiede in der Intensität von mehreren Größenordnungen führen zwangsläufig auch zu Fehlern in der Zuordnung. Nichtsdestotrotz stellt die neue Linienliste eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu der HITRAN-Linienliste dar, die momentan als Referenz angesehen werden kann. Bei Auswertungen von Absorptionsspektren, die eine von der Erdatmosphäre abweichende Isotopologen-Häufigkeit voraussetzen, sollte allerdings beachtet werden, dass eine eindeutige Linienzuordnung bezüglich des Isotopologs nicht gewährleistet werden konnte, da solche Transmissionsspektren mit angereichertem Methan bei der Retrieval-Anpassung dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen.

6.3.2 Selbst-Parameter

Die bisher vorgestellten Ergebnisse für die Linienposition, -intensität und das untere Energieniveau konnten von den nun anschließenden Selbst- und Fremd-Parametern entkoppelt betrachtet werden, da sie weder zu den einen noch zu den anderen gezählt werden können. Selbst- und Fremd-Parameter unterscheiden sich in der Zusammensetzung der Atmosphäre, die den Absorber umgibt. Dieser Abschnitt deckt zunächst alle Parameter ab, die aus Laborspektren mit einer reinen Methanatmosphäre abgeleitet wurden. Zu diesen Parametern zählen die druckinduzierte Selbst-Verbreiterung Γ_0^S , die druckinduzierte Verjüngung des Linienprofils Γ_2^S , die Druckverschiebung Δ_0^S , die Verformung des Linienprofils Δ_2^S , der Parameter für die Geschwindigkeitsänderung des Absorbermoleküls N_{VC}^S (Dicke-Effekt) sowie der Line-Mixing-Parameter Y^S für die Näherung erster Ordnung (Rosenkranz [Ros75]). Die LM-Parameter der Näherung zweiter Ordnung

können bei den hier eingesetzten niedrigen Drücken bis zu 5 mbar vernachlässigt werden. Hinzu kommen sämtliche Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit.

Bei der nun folgenden Diskussion der Ergebnisse wurde die logarithmische Intensitätsachse (Abszisse) in drei Bereiche unterteilt. Linienprofile mit Intensitäten innerhalb des ersten Intervalls zwischen 2×10^{-26} und 10^{-24} cm/molecule wurden mit der gewöhnlichen Voigt-Funktion berechnet. Hierfür wurden die Parameter für das Line-Mixing sowie die zusätzlichen Parameter der HT-Profilfunktion konstant gleich Null gesetzt. Diese Linien fallen in den Transmissionsspektren so schwach aus, dass die Parameteranpassung zunehmend durch das Rauschsignal gestört wird. Zusätzliche Parameter würden bei derartigen Intensitäten lediglich dazu führen, dass das Linienprofil nicht nur an die beobachteten Absorptionen, sondern auch an das Rauschen selbst angepasst wird. Das zweite Intensitätsintervall reicht von 10^{-24} cm/molecule bis 10^{-23} cm/molecule und stellt einen Übergangsbereich dar, in dem ein ausreichend hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorherrscht, sodass zusätzliche Effekte im Profilverlauf unabhängig vom statistischen Einfluss des Rauschens zum Vorschein kommen. In diesem Intensitätsbereich wurde das qSDR-Profil verwendet (siehe hierzu Kapitel 3), wobei nur in Ausnahmefällen Line-Mixing-Parameter selektiv mitgefittet wurden. Der letzte Bereich für Linienintensitäten größer als 10^{-23} cm/molecule ist definiert durch die Anwendung der vollen Profilfunktion (d.h. qSDR-Funktion inkl. Line-Mixing). Obwohl Line-Mixing nicht für alle Linien dieses Intervalls in Frage kommt, wurden die Line-Mixing-Parameter trotzdem mitgefittet. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da die Parameter in Abwesenheit von Line-Mixing-Effekten in der Regel sehr gering ausfallen. Sind die LM-Parameter jedoch nach der Anpassung durch das Retrieval deutlich von Null verschieden, so kann man davon ausgehen, dass die Voraussetzungen für Line-Mixing zwischen mindestens zwei Linien gegeben waren. Dies konnte auch stichprobenartig für zahlreiche Liniencluster überprüft und bestätigt werden.

Abbildung 6.18 enthält im oberen Drittel den Parameter Γ_0^S für die druckinduzierte Linienverbreiterung in einer Methanatmosphäre als Funktion der gefitteten Linienintensität für die drei häufigsten Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ sowie für die neu hinzugefügten Linien, die keinem vorhandenen Energieübergang zugeordnet werden konnten. Die Parameterwerte wurden mit einem „hard constraint“ derart eingeschränkt, dass ein Verlassen des Intervalls zwischen 0.02 und $0.13 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ unterbunden wurde. Die unveränderten Parameterwerte der HITRAN-Linienliste 2012 für die druckinduzierte Selbst-Verbreiterung sind zum Vergleich in Abbildung 6.19 dargestellt. Aus der Streuung der Parameter kann man schließen, dass diese Verbreiterungsparameter zum Teil bereits an Messungen angepasst wurden (siehe z.B. Isotopolog $^{12}\text{CH}_3\text{D}$) und zum anderen Teil theoretischen Ursprungs sind. Parameter unterhalb von $0.09 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ können allesamt den kalten Banden sowie den heißen Banden mit einer Rotationssymmetrie E/F1/F2 zugeordnet werden, während die Parameter oberhalb dieser Grenze den heißen Banden mit der Rotationssymmetrie A1/A2 angehören. Für die kalten Banden nimmt die Selbst-Verbreiterung mit zunehmender Rotationsquantenzahl geringfügig ab, sodass in dieser Darstellung Linien kleinerer Intensität vorwiegend auch kleinere Verbreiterungsparameter aufweisen. Dies gilt auch für die heißen Banden mit der Rotationssymmetrie E/F1/F2. Ein entgegengesetzter Verlauf der Verbreiterungsparameter zeigt sich hingegen bei den Linien der heißen Banden mit der Rotationssymmetrie A1/A2, deren Werte mit zunehmender Rotationsquantenzahl ansteigen. Eine derartige Trennung der Parameterwerte ist in der Abbildung 6.18 (oben) nach der Retrieval-Anpassung in dieser Form nicht mehr zu erkennen. Aufgrund der Tatsache, dass die Verbreiterungsparameter der heißen Banden mit der Rotationssymmetrie A1/A2 durch das Retrieval nach unten korrigiert werden, kann daraus geschlossen werden, dass diese bereits in der HITRAN-Liste auf einem fehlerhaften theoretischen Ansatz beruhen. Man

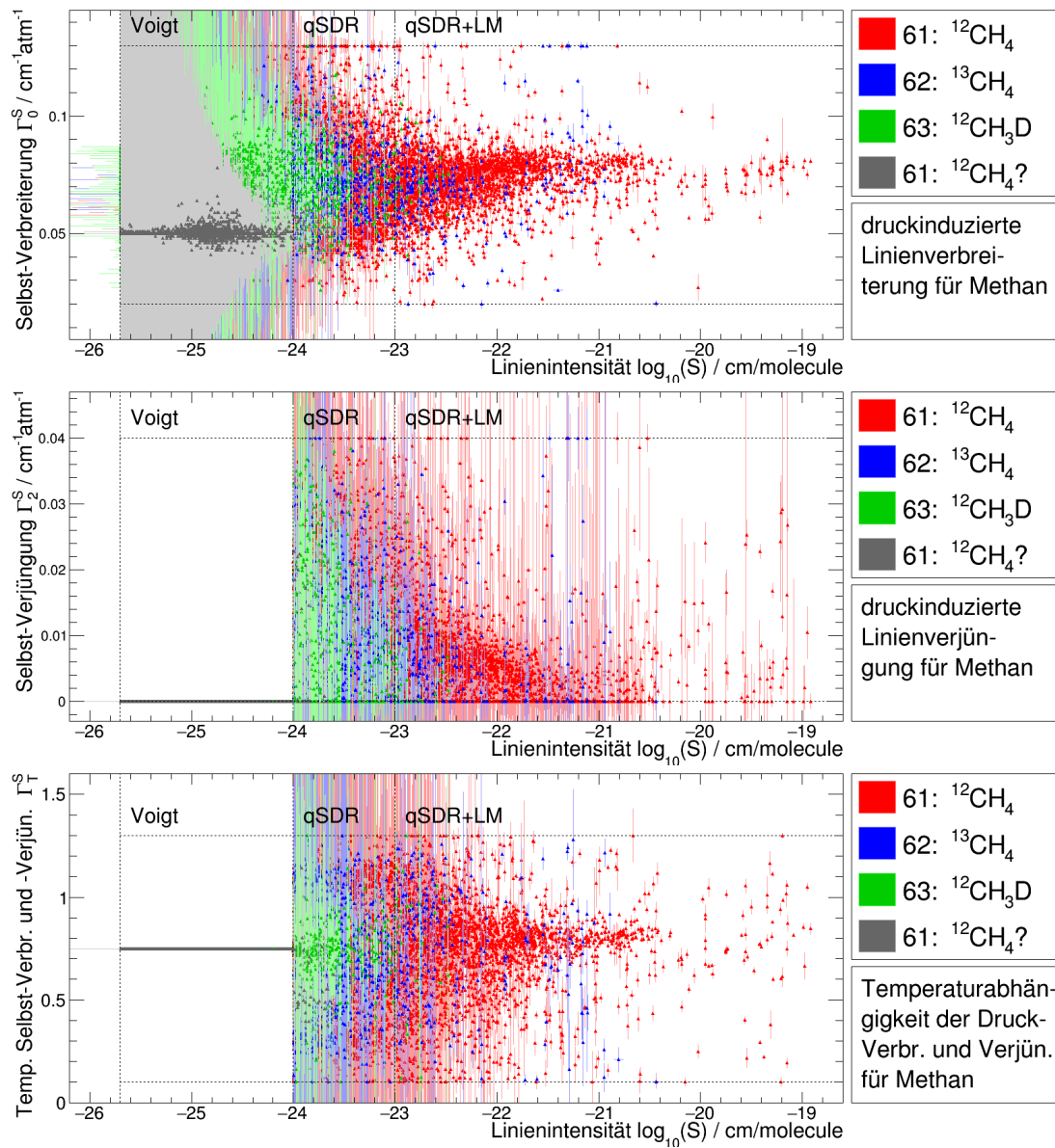


Abbildung 6.18: Druckinduzierte Selbst-Verbreiterung (oben), Selbst-Verjüngung (Mitte) sowie deren Temperaturparameter (unten) der neuen Linienliste als Funktion der gefitteten Linienintensität (logarithmische Skala) für die Methanisotopologe ¹²CH₄, ¹³CH₄ und ¹²CH₃D.

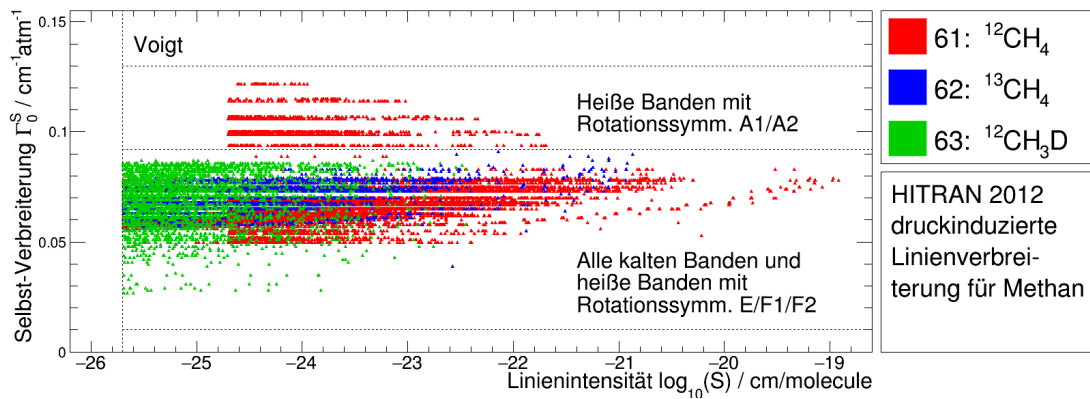


Abbildung 6.19: Druckinduzierte Selbst-Verbreiterung der ursprünglichen HITRAN-Linienliste 2012 als Funktion der Linienintensität (logarithmische Skala) für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Die untere Hälfte enthält die Parameter der kalten Banden sowie der heißen Banden mit einer Rotationssymmetrie E/F1/F2, die obere Hälfte die der heißen Banden mit einer Rotationssymmetrie A1/A2.

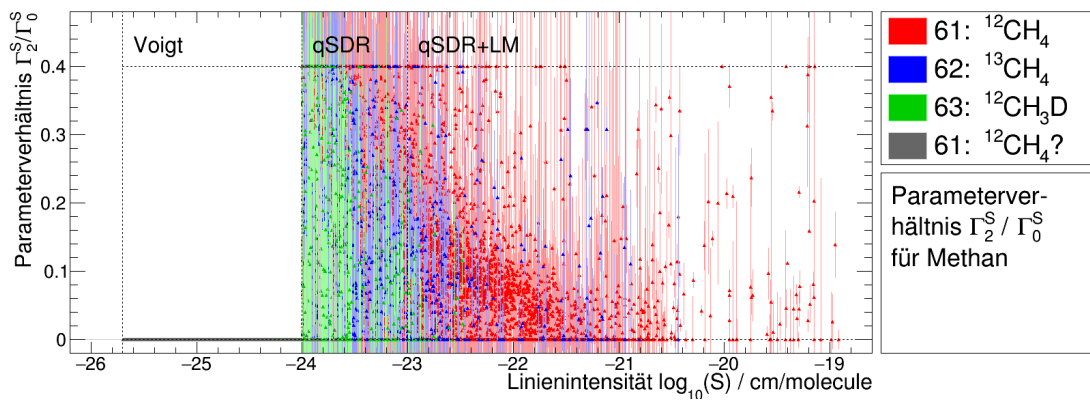


Abbildung 6.20: Verhältnis des druckinduzierten Selbst-Verjüngungsparameters Γ_2^S und des Selbst-Verbreiterungsparameters Γ_0^S als Funktion der Linienintensität mit den einschränkenden Bedingungen $\Gamma_2^S / \Gamma_0^S \leq 0.4$ sowie $0.02 \leq \Gamma_0^S \leq 0.13$ und $0.00 \leq \Gamma_2^S \leq 0.04$.

erkennt zudem, dass Linien mit Intensitäten kleiner als 10^{-24} cm/molecule eine kleinere Streuung des Verbreiterungsparameters aufweisen als diejenigen mit höheren Intensitäten. Dies liegt zum einen an den unterschiedlichen Profelfunktionen, die zu Grunde gelegt werden (Voigt- bzw. qSDR-Profil), und zum anderen an den „soft constraints“ des Retrievals, mit denen die Höhe der Parameteränderungen pro Iterationsschritt eingestellt werden kann. Im Mittel erhält man für den Selbst-Verbreiterungsparameter Werte zwischen 0.05 und $0.08 \text{ cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$.

In der Mitte der Abbildung 6.18 ist die druckinduzierte Profilverjüngung Γ_2^S über die logarithmische Intensität aufgetragen. Dieser Parameter gehört zu dem erweiterten Parametersatz der qSDR-Profilfunktion und muss demzufolge für Intensitäten kleiner 10^{-24} cm/molecule gleich Null gesetzt werden (Bereich der gewöhnlichen Voigt-Funktion). Im Allgemeinen ist die geschwindigkeitsabhängige Abklingrate per Definition größer gleich Null. Der Maximalwert des zulässigen Intervalls für den Verjüngungsparameter wurde für Intensitäten oberhalb von 10^{-24} cm/molecule über die „hard constraints“ auf $0.04 \text{ cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ gesetzt. Die Parameterwerte unterliegen im un-

teren Intensitätsbereich zwischen 10^{-24} und 10^{-21} cm/molecule einer starken Streuung mit ausgeprägten Fehlerbalken, die auf den geringen Zellendruck mit maximal 5 mbar zurückzuführen sind. Oberhalb von 10^{-21} cm/molecule steigen die Parameterwerte wieder leicht an und folgen somit dem Verlauf des Selbst-Verbreiterungsparameters. Um sicherzustellen, dass die Abklingrate $\hat{\Gamma} = \hat{\Gamma}_0 - 3/2 \hat{\Gamma}_2$ aus Gleichung 3.19 in der Summe in jedem Fall positiv bleibt, wurde der Selbst-Verjüngungsparameter mit einer weiteren Bedingung zusätzlich eingeschränkt. Diese Bedingung lautet: $\Gamma_2/\Gamma_0 \leq 2/3$. In dieser Arbeit wurde das maximale Parameterverhältnis Γ_2/Γ_0 allerdings auf 40 % herabgesetzt, um einen ausreichenden Abstand zum maximal zulässigen Wert zu gewährleisten (siehe Abbildung 6.20). Das Parameterverhältnis verläuft zunächst mit zunehmender Intensität leicht fallend und scheint nach einem Minimum bei etwa 10^{-21} cm/molecule wieder langsam anzusteigen. Genaueres lässt sich allerdings wegen der großen Unsicherheiten und starken Streuung der Parameter nicht ableiten.

Im unteren Drittel der Abbildung 6.18 ist schließlich der Parameterverlauf für die Temperaturabhängigkeit des Selbst-Verbreiterungs- bzw. Selbst-Verjüngungsparameters dargestellt. Das durch die „hard constraints“ vorgegebene zulässige Intervall reichte von 0.1 bis 1.3. Ein Temperaturparameter für eine reine Methanatmosphäre ist in der HITRAN-Linienliste nicht enthalten. Aus diesem Grund wurde dieser dimensionslose Parameter zunächst auf 0.75 gesetzt. Dies entspricht in etwa dem mittleren Parameterwert der Temperaturabhängigkeit der druckinduzierten Linienverbreiterung in Luft, wie sie in der HITRAN-Liste für Methan zu finden ist. Da der Temperaturparameter sowohl für die druckinduzierte Selbst-Verbreiterung als auch für die Selbst-Verjüngung des Linienprofils verwendet wurde und der Selbst-Verjüngungsparameter bei Anwendung der Voigt-Funktion unterhalb von 10^{-24} cm/molecule auf Null gesetzt wurde, sind die Parameterwerte in diesem Intensitätsbereich ebenfalls gleich Null. Oberhalb dieser Schwelle unterliegen die gefitteten Temperaturparameter einer starken Streuung und nehmen im Mittel Werte zwischen 0.7 und 0.9 an. Diese Ergebnisse wurden ausschließlich aus den vier Labormessungen gewonnen, die bei 198 K bzw. 333 K sowie bei 1 mbar bzw. 5 mbar durchgeführt wurden. Gemäß Gleichung 3.31 erhält man bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = \pm 100$ K und einem Parameterwert von 0.8 einen um etwa 39 % erhöhten bzw. einen um etwa 21 % verminderten Parameterwert (im Vergleich zum Verbreiterungs- bzw. Verjüngungsparameter bei der Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296$ K).

Die Parameter für die druckinduzierte Linienverschiebung Δ_0^S , Linienverformung Δ_2^S und deren Temperaturabhängigkeit Δ_T^S als Funktion der gefitteten Linienintensität wurden in dieser Reihenfolge in Abbildung 6.21 zusammengefasst. Die Retrieval-Startwerte des Selbst-Verschiebungsparameters wurden zunächst mit dem Fremd-Verschiebungsparameter der HITRAN-Linienliste gleich gesetzt. Diese haben über den gesamten Intensitätsbereich annähernd einen konstanten Verlauf in einem eng begrenzten Intervall zwischen -0.01 cm/molecule und -0.005 cm/molecule. An die Transmissionsspektren wurden jedoch lediglich die Verschiebungsparameter der Linien mit Intensitäten größer als 10^{-24} cm/molecule angepasst, wie man anhand der Streuung der Parameter sehen kann. In der obersten Abbildung erkennt man zudem eine erhöhte Streuung der druckinduzierten Linienverschiebung für Linienintensitäten größer als 10^{-21} cm/molecule. Ursächlich hierfür ist das Line-Mixing, das auch bei den hier vorherrschenden niedrigen Drücken bis 5 mbar innerhalb den Liniencluster beobachtet werden kann. Line-Mixing-Effekte höherer Ordnung werden vom Retrieval mitunter über diesen Verschiebungsparameter berücksichtigt, der im Gegensatz zum alternativ zur Verfügung stehenden Line-Mixing-Parameter zweiter Ordnung proportional zum Druck und nicht proportional zum quadratischen Druck ist. Dies kann sich allerdings auch negativ auf die gefitteten Linienpositionen auswirken, falls die betrachteten Linien des Clusters in allen Transmissionsspektren des Multi-Spektren-Fits in Sättigung gehen

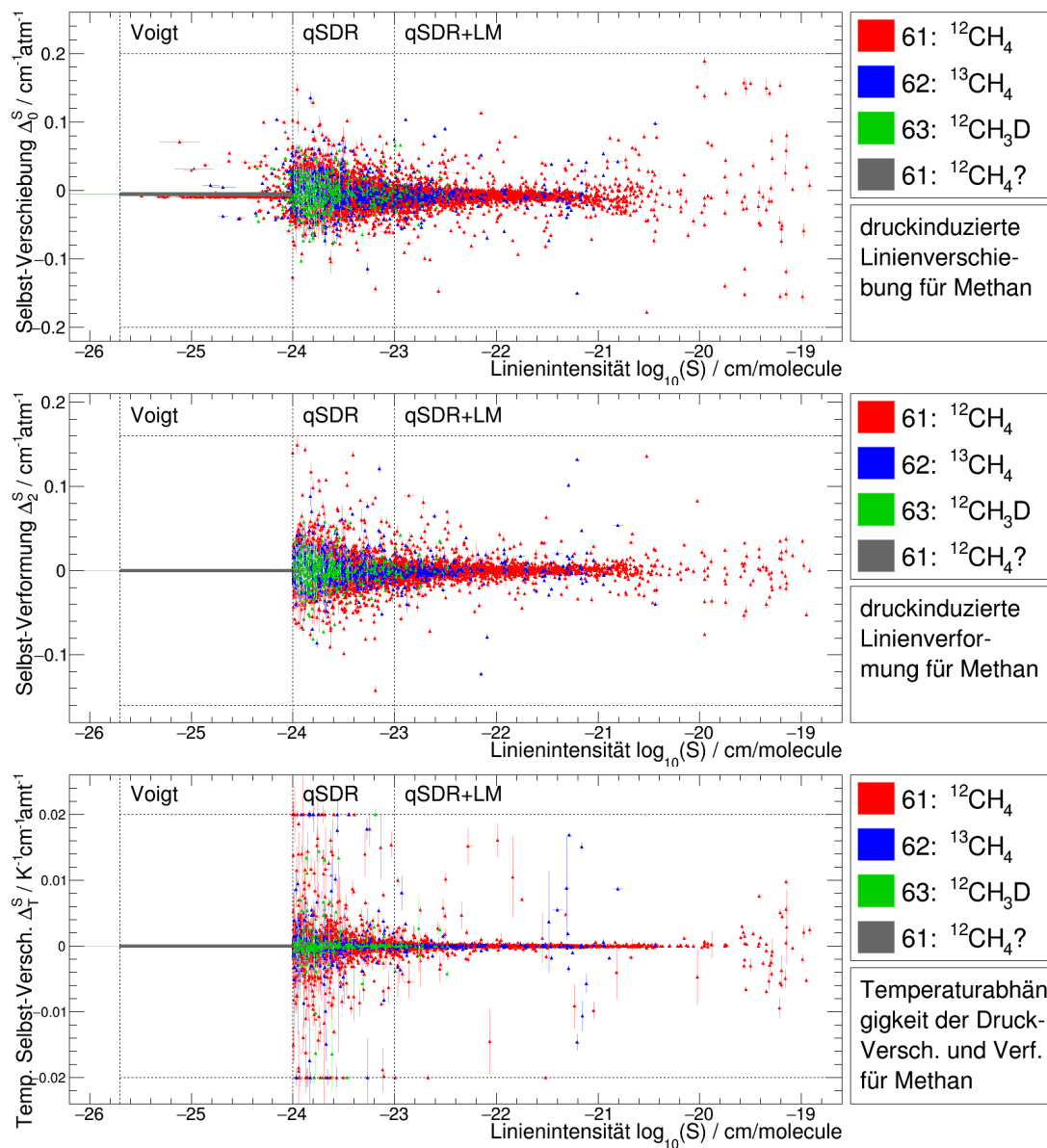


Abbildung 6.21: Druckinduzierte Linienverschiebung Δ_0^S (oben) und Linienverformung Δ_2^S (Mitte) für reines Methan sowie deren Temperaturabhängigkeit Δ_T^S (unten) als Funktion der logarithmischen Linienintensität. Separate Darstellung für die Methanisotopologie $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

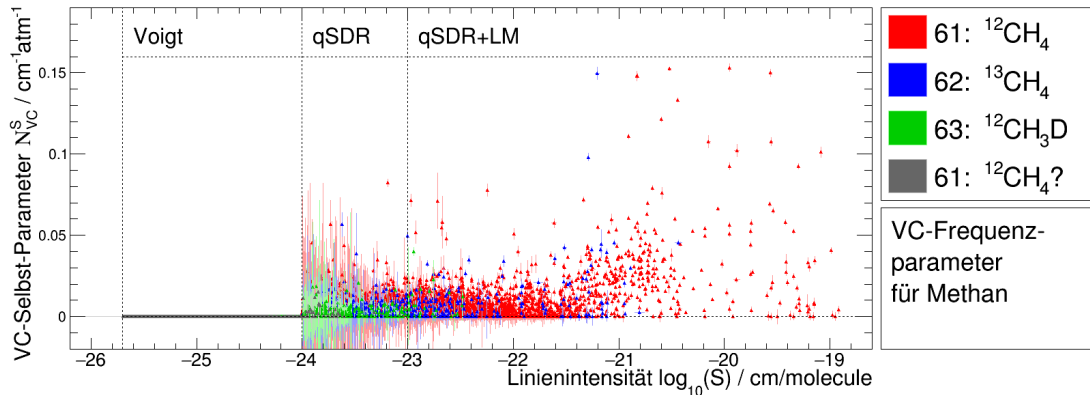


Abbildung 6.22: Frequenzparameter N_{VC}^S (Dicke-Narrowing) als Funktion der Linienintensität für reines Methan. Separate Darstellung für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

(d.h. sie sind an der Stelle nahezu opak), sodass Line-Mixing durchweg nicht vernachlässigt werden kann. Abgesehen von der zunehmenden Streuung nach der Parameteranpassung bleibt der Verlauf des Druckverschiebung über den gesamten Intensitätsbereich im Mittel konstant. Einzelne Parameterwerte unterhalb von 10^{-24} cm/molecule, die sich deutlich von den vorgegebenen Startwerten unterscheiden, wurden durch das Retrieval über eine Intensitätsreduzierung an die Stelle verschoben. Der bereits veränderte Parameterwert wurde dann allerdings nicht erneut auf den Startwert zurückgesetzt. Die gesetzten „hard constraints“ bei ± 0.2 cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ wurden bei der Retrieval-Anpassung dieses Parameters nicht erreicht.

Die Retrieval-Ergebnisse des Parameters Δ_2^S , der eine Verformung des Linienprofils bewirkt und Teil der qSDR-Profilfunktion ist, sind in der Mitte der Abbildung 6.18 über die logarithmische Linienintensität aufgetragen. Der Verlauf gleicht im Wesentlichen demjenigen des Verschiebungsparameters. Allerdings fällt die Streuung der Parameterwerte insbesondere für Intensitäten über 10^{-21} cm/molecule etwas geringer aus. Nur in einem sehr eingeschränkten Umfang können Line-Mixing-Effekte mit diesem Parameter wiedergegeben werden. Asymmetrische Profilformen, die durch das Apparateprofil zustande kommen (siehe Phasenverschiebung, Kapitel 4) und nicht zu stark ausgeprägt sind, können ebenfalls über diesen Parameter berücksichtigt werden. Der Wertebereich des Parameters, der wie zuvor über die „hard constraints“ eingestellt wurde, konnte mit $|\Delta_2^S| \leq 0.16$ cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ etwas stärker eingegrenzt werden. Für Linienintensitäten kleiner als 10^{-24} cm/molecule wurde der Selbst-Verformungsparameter gleich Null gesetzt, da dieser nicht Bestandteil der Voigt-Funktion ist. Das untere Drittel der Abbildung 6.21 zeigt schließlich den Parameter Δ_T^S für die Temperaturabhängigkeit der druckinduzierten Linienverschiebung bzw. -verformung in einer reinen Methanatmosphäre als Funktion der gefitteten Linienintensität. Im Intensitätsbereich zwischen 10^{-24} und 10^{-23} cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ weist der Temperaturparameter eine größere Streuung auf, die den vorgegebenen Wertebereich von ± 0.02 (cm atm K) $^{-1}$ voll ausschöpft. Oberhalb von 10^{-23} cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ verbleibt der Temperaturparameter nach der Retrieval-Anpassung auf einen sehr niedrigen Wert nahe Null. Ausnahmen bilden hierbei die stärksten Linien des Methanisotopologs $^{13}\text{CH}_4$ sowie die Linien mit Intensitäten größer als 10^{-20} cm/molecule, die analog zum Verschiebungs- und Verformungsparameter stärker streuen. Letztere resultieren erneut aus den sich überlappenden Linienprofilen innerhalb der Liniencluster und dem damit verbundenen Line-Mixing. Prinzipiell ließe sich die Temperaturabhängigkeit auch über den Temperaturparameter der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung berücksichtigen. Dieser kommt jedoch wegen der quadratischen Druckabhängigkeit des Line-

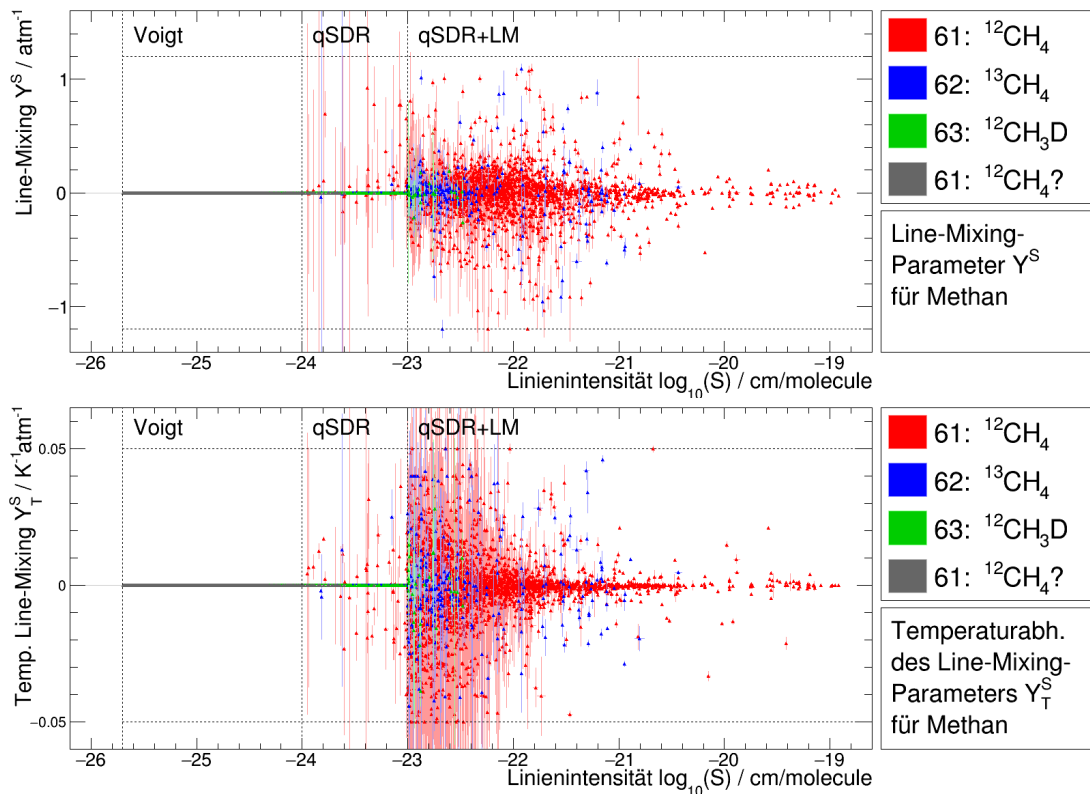


Abbildung 6.23: Line-Mixing-Parameter erster Ordnung Y^S (oben) sowie der Parameter Y_T^S (unten) für die Temperaturabhängigkeit des Line-Mixing-Parameters über die logarithmisch aufgetragene Linienintensität für reines Methan.

Mixing-Parameters zweiter Ordnung bei der Retrieval-Anpassung nicht zum Tragen. Auch hier gilt wie zuvor, dass die Parameterwerte unterhalb von $10^{-24} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ gleich Null gesetzt wurden (Voigt-Funktion). Ausgehend von Gleichung 3.32 erhält man bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = \pm 100 \text{ K}$, einem Gasdruck von 5 mbar und einem Temperaturparameter von $0.01 (\text{cm atm K})^{-1}$, wie er bei den Linien höchster Intensität vorkommen kann, eine zusätzliche Druckverschiebung von $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 6.22 ist der Frequenzparameter N_{VC}^S der HT-Profilfunktion enthalten, der zur Berücksichtigung des Dicke-Narrowings eingesetzt wird. Unterhalb von $10^{-22} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ nimmt dieser vorwiegend Werte zwischen Null und $0.03 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ an und erreicht erst bei Intensitäten über dieser Schwelle signifikante Werte von bis zu $0.15 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Der über die „hard constraints“ gesetzte maximal zulässige Wert von $0.16 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ wurde bei der Parameteranpassung nicht erreicht. Im oberen Intensitätsbereich steigen die Parameterwerte zudem mit zunehmender Intensität an, wobei die Parameterstreuung so groß wird, dass keine konkreteren Aussagen zum genauen Verlauf der Korrelation getroffen werden können. Die Ergebnisse des Line-Mixing-Parameters erster Ordnung Y^S sowie dessen Temperaturabhängigkeit Y_T^S sind in Abbildung 6.23 zusammengefasst. In der oberen Hälfte der Abbildung wurden die Werte des Line-Mixing-Parameters erster Ordnung wie zuvor über die Linienintensität aufgetragen. Die gesetzten Grenzen der „hard constraints“ bei $\pm 1.1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ waren nur in wenigen Fällen zu eng bemessen. Oberhalb von $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ ist eine starke Streuung der Parameterwerte bis etwa $10^{-21} \text{ cm/molecule}$ zu erkennen, die sich anschließend im obersten Intensitätsbereich

deutlich reduziert. Für Intensitäten größer als 10^{-21} cm/molecule liegen die Parameterwerte der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung zwischen ± 0.2 cm⁻¹atm⁻¹. Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erläutert wurde, erfolgte die Anpassung des Line-Mixing-Parameters für alle Linien mit Intensitäten größer als 10^{-21} cm/molecule. Für Linien, deren Intensität unter dieser Schwelle lag, wurde der Line-Mixing-Parameter in der Regel auf Null gesetzt. Line-Mixing-Parameter, die sich innerhalb des Intensitätsintervalls 10^{-24} – 10^{-23} cm/molecule befinden und ungleich Null sind, wurden selektiv ausgewählt und sind nicht das Ergebnis einer Intensitätsanpassung nach unten. Diese Linien befinden sich meist in der unmittelbaren Nähe von stark absorbierenden Linien mit weitreichenden Linienflügeln oder aber innerhalb der zahlreich vorhandenen Liniencluster. In der unteren Hälfte der Abbildung 6.23 ist der entsprechende Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung dargestellt. Dieser Parameter wurde ebenfalls für alle Linien mit Intensitäten größer 10^{-23} cm/molecule und selektiv ab 10^{-24} cm/molecule angepasst. Die Parametergrenzen wurden auf ± 0.05 (cm atm K)⁻¹ gesetzt. Wie bereits angemerkt wurde, können die Parameterwerte der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung für die hier betrachteten niedrigen Drücke gleich Null gesetzt werden, da diese proportional zum quadratischen Zellendruck sind. Auf eine gesonderte Darstellung der Ergebnisse dieser Parameter kann daher verzichtet werden. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Verwendung der Line-Mixing-Parameter erster Ordnung bestimmten Einschränkungen unterliegen, wie folgende Abschätzung zeigt. Mit einer maximalen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100$ K und einem Temperaturparameter von etwa 0.01 (cm atm K)⁻¹ erhält man einen zusätzlichen Line-Mixing-Beitrag von 5 atm⁻¹ (siehe Gleichung 3.33). Ein Parameterwert in dieser Größenordnung ist unrealistisch hoch, sodass von einer Extrapolation auf Atmosphärendrücke mit reinem Methan von mehr als 20 mbar abzurate ist. Nachdem nun alle Linienparameter aufgeführt wurden, die für eine reine Methanatmosphäre und geringe Drücke von Relevanz sind, enthält der folgende Abschnitt die Retrieval-Ergebnisse für eine Methan-Luft-Atmosphäre und hohe Drücke bis zu 1000 mbar.

6.3.3 Fremd-Parameter

Im Unterschied zu den Rein-Methan-Messungen, die vorwiegend die Verbesserung der Parameterwerte für die Linienposition und -intensität sowie für die druckinduzierte Selbst-Verbreiterung und -Verschiebung bei niedrigen Drücken zum Ziel hatten, wurden die Labormessungen mit einer Methan-Luft-Mischung in erster Hinsicht für die Anpassung der druckinduzierten Fremd-Verbreiterung und -Verschiebung sowie der Line-Mixing-Parameter erster und zweiter Ordnung für höhere Gesamtdrücke benötigt. In Abbildung 6.24 sind die Parameter der druckinduzierten Fremd-Verbreiterung (oben), der druckinduzierten Fremd-Verjüngung (Mitte) sowie deren Temperaturparameter (unten) zusammengefasst, die separat für die Methanisotopologe ¹²CH₄, ¹³CH₄ und ¹²CH₃D über die logarithmische Linienintensität aufgetragen wurden. Parameter mit Linienintensitäten kleiner als 10^{-24} cm/molecule wurden entweder auf dem Wert der unveränderten HITRAN-Linienliste belassen (Fremd-Verbreiterungsparameter und Temperaturparameter) oder aber auf Null gesetzt (Fremd-Verjüngungsparameter). Im Gegensatz zum Wertebereich des Selbst-Verbreiterungsparameters wurden die „hard constraints“ des Fremd-Verbreiterungsparameters in Erwartung geringerer Parameterwerte geringfügig herabgesetzt. Die gesetzten Intervallgrenzen liegen nun bei 0.01 cm⁻¹atm⁻¹ bzw. 0.12 cm⁻¹atm⁻¹. Der Verlauf des Fremd-Verbreiterungsparameters als Funktion der gefitteten Linienintensität stimmt im Wesentlichen mit demjenigen des Selbst-Verbreiterungsparameters aus Abbildung 6.18 überein. Nach wie vor ist die obere Kante der Parameterverteilung bei etwa 0.07 cm⁻¹atm⁻¹ zu erkennen, die allerdings durch die Retrieval-Anpassung des Fremd-Verbreiterung und die damit verbundene Zunahme der Parameterstreuung nicht mehr scharf abgegrenzt ist. Wie auch schon

bei Selbst-Verbreiterungsparametern festgestellt wurde, nehmen die Parameterwerte der Fremd-Verbreiterung mit zunehmender Rotationsquantenzahl geringfügig ab. Dies äußert sich in dieser Darstellung in einer Abnahme der Parameterwerte bei gleichzeitiger Reduzierung der Intensität. Insgesamt fällt die Parameterstreuung im Vergleich zu den Rein-Methan-Messungen etwas geringer aus, da die Linienprofile bedingt durch den höheren Gesamtdruck deutlich ausgeprägtere Profilflügel aufweisen. Eine Zunahme der Fremd-Verbreiterung mit steigender Rotationsquantenzahl, wie sie bei den Parametern für die Selbst-Verbreiterung vorgefunden wurde, konnte allerdings bei den heißen Banden mit der Rotationssymmetrie A1/A2 nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 6.19).

Im mittleren Teil der Abbildung 6.24, der die resultierenden Fremd-Verjüngungsparameter enthält, erkennt man zunächst einen mit der Intensität fallenden Verlauf der Parameterwerte, der bei etwa 10^{-21} cm/molecule mit ≈ 0.007 cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ im Mittel ein Minimum annimmt und danach wieder ansteigt. Darüber hinaus erwiesen sich die gesetzten Intervallgrenzen von Null bis 0.04 cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ als ausreichend dimensioniert. Für Intensitäten größer als 10^{-23} cm/molecule liegt das Parameterverhältnis Γ_2^F/Γ_0^F im Mittel zwischen 0.1 und 0.2. Das untere Drittel der Abbildung enthält schließlich den dimensionslosen Temperaturparameter der Fremd-Verbreiterung und -Verjüngung, dessen Wertebereich auf $0.05 - 1.40$ eingegrenzt wurde. Die Streuung der Parameterwerte unterhalb von 10^{-22} cm/molecule ist hierbei so groß, daß die Intervallgrenzen in zahlreichen Fällen erreicht werden. Insgesamt läßt sich eine mit der Intensität leicht ansteigende Tendenz der Parameterwerte bis 10^{-21} cm/molecule erkennen, wo sich ein Maximalwert von 0.80 im Mittel ausbildet und danach wieder auf Werte zwischen $0.60 - 0.70$ absinkt. Ausgehend von Gleichung (3.31) und einem Temperaturparameter von 0.7 erhält man mit einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100$ K Verbreiterungs- bzw. Verjüngungsparameter, die um ca. 34 % größer bzw. um ca. 19 % geringer ausfallen. Eine Auswertung bzw. Anpassung der bisher vorgestellten Fremd-Parameter unterhalb von 10^{-24} cm/molecule konnte nicht erfolgen, da die Druckverbreiterung mit den vorgenommenen Messeinstellungen zu ausgeprägt waren (dies gilt auch für die noch folgenden Parameter). Hierfür wären Labormessungen mit Gesamtdrücken kleiner als 30 mbar und besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ($> 2000 : 1$) nötig. Diese Parameter für den unteren Intensitätsbereich spielen allerdings in der atmosphärische Fernerkundung keine Rolle.

Die Parameter der neuen Linienliste für die druckinduzierten Linienverschiebung, die Linienverformung und die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter ist in Abbildung 6.26 in dieser Reihenfolge (von oben nach unten) dargestellt. Die „hard constraints“ der druckinduzierten Fremd-Verschiebung wurden im Gegensatz zu denjenigen des Selbst-Verschiebungsparameters auf ± 0.1 cm $^{-1}$ atm $^{-1}$ reduziert. Im Mittel bleiben die Verschiebungsparameter der Methanisotopologie über den gesamten Intensitätsbereich annähernd konstant (siehe erste Grafik in Abbildung 6.26 oder auch Abbildung 6.25). Lediglich im letzten Intensitätsabschnitt über 10^{-20} cm/molecule nimmt die Streuung der Parameter wieder leicht zu, fällt allerdings deutlich geringer aus als diejenige der Selbst-Verschiebung (siehe Abbildung 6.21). Hier muss allerdings beachtet werden, dass die Verschiebungsparameter der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung nicht vernachlässigbar sind. Beide Parameter müssen stets gemeinsam bei der Linienverschiebung betrachtet werden, wobei der linear vom Druck abhängige Parameter bei den niedrigen Drücken und der zum quadratischen Druck proportionale Verschiebungsparameter entsprechend bei den hohen Drücken dominiert. Der Anstieg der Streuung im oberen Intensitätsbereich ist auf Line-Mixing-Effekte innerhalb der Liniencluster zurückzuführen, die nicht nur in den Labormessungen mit den höchsten Drücken (300 und 1000 mbar) zu beobachten sind, sondern auch in den Messungen bei 30 und 100 mbar zum Vorschein kommen (siehe Abbildung 6.10). Ein ähnliches

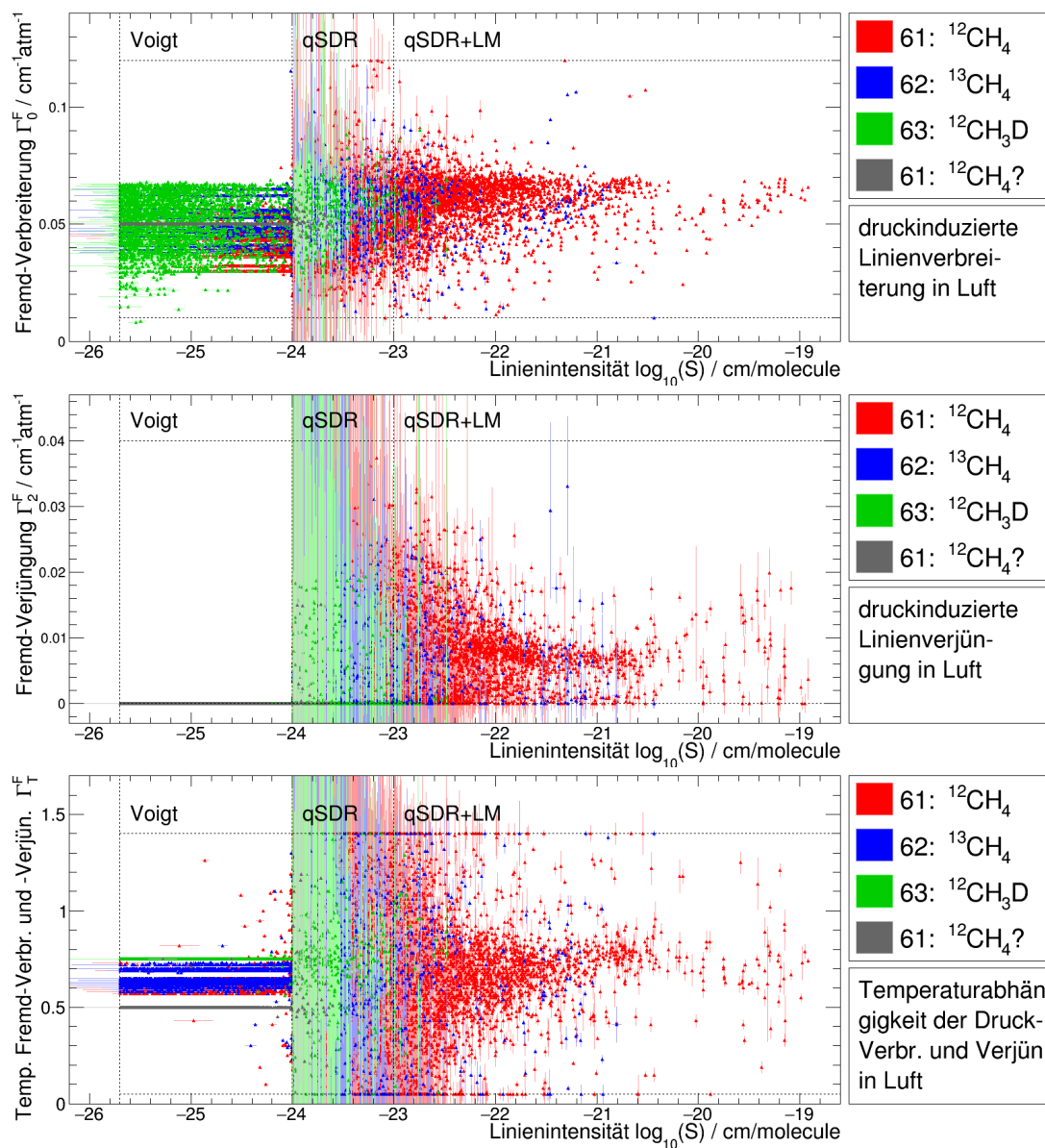


Abbildung 6.24: Druckinduzierter Fremd-Verbreiterungsparameter (oben), Fremd-Verjüngungsparameter (Mitte) sowie deren Temperaturparameter (unten) als Funktion der logarithmischen Linienintensität für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

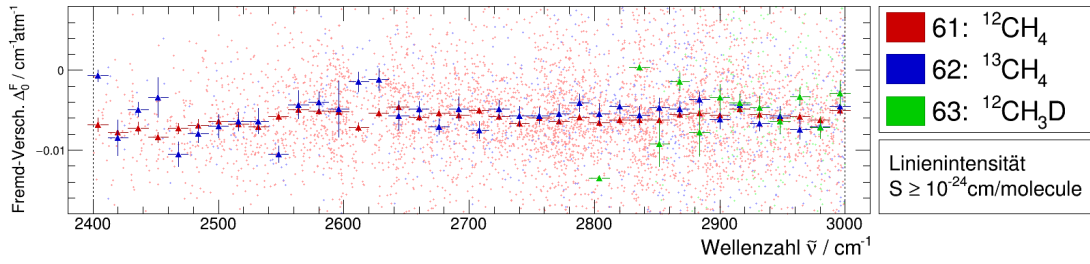


Abbildung 6.25: Druckinduzierte Fremd-Verschiebung Δ_0^F sowie die arithmetischen Mittelwerte mit der Standardabweichung des Mittelwerts als Funktion der Wellenzahl. Separate Darstellung der häufigsten Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ für Linienintensitäten größer als $10^{-24} \text{ cm/molecule}$.

Bild zeichnet sich bei dem Verlauf der druckinduzierten Linienverformung ab, die in der mittleren Grafik der Abbildung 6.26 enthalten ist. Im unteren Intensitätsintervall zwischen 10^{-24} und $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ ist die Unsicherheit der Parameterwerte vergleichsweise hoch. Die in den Laborspektren enthaltene Information, die zur Verbesserung des Verformungsparameters benötigt wird, reicht hier offensichtlich nicht aus, um die Streuung der Parameter stärker einzugrenzen und gleichzeitig die Fehlerbalken zu reduzieren. Weiterhin hängen die Ergebnisse der schwachen Linien insbesondere auch davon ab, ob sich in unmittelbarer Nähe Linien höherer Intensität befinden. Je nachdem, wie gut sich diese starken Linien an die beobachteten Transmissionsspektren anpassen lassen, wirken sich die Ergebnisse auf die benachbarten schwachen Linien mehr oder minder stark aus. Wie zuvor nimmt die Parameterstreuung zunächst mit zunehmender Linienintensität ab und steigt oberhalb von $10^{-20} \text{ cm/molecule}$ wieder an. Im unteren Drittel der Abbildung 6.27 ist schließlich der Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Fremd-Verschiebung und Verformung über die gefittete Linienintensität aufgeführt. Wie auch zuvor für den Fremd-Verschiebungsparameter gilt es hier zu beachten, dass die Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebung insbesondere bei vorhandenem Line-Mixing auch durch den Temperaturparameter der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung aufgefangen wird. Für Intensitäten unter $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ weisen die Parameterwerte eine Streuung bis an die gesetzten Parametergrenzen von $\pm 0.01 \text{ (cm atm K)}^{-1}$ auf. Bis auf wenige Ausnahmen fallen diese jedoch für höhere Intensitäten wesentlich geringer aus und weichen selbst für die höchsten Intensitäten nicht weit von Null ab. Hier zeigt sich deutlich, dass das Temperaturverhalten der Profilverschiebung vorwiegend durch den Line-Mixing-Parameter Δ_T^F bestimmt wird.

Abbildung 6.27 enthält schließlich den Frequenzparameter N_{VC}^F zur Berücksichtigung des Dicke-Effekts als Funktion der gefitteten Linienintensität. Obwohl der zulässige Maximalwert auf $0.1 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ herabgesetzt wurde, reichen die Parameterwerte nicht an diesen Grenzwert heran. Diese bewegen sich vorwiegend in einem Intervall zwischen Null und $0.03 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ auf niedrigem Niveau. Außerhalb des Dicke-Regimes (Gesamtdrücke zwischen 30 und 1000 mbar) sind höhere Parameterwerte auch nicht zu erwarten. Wie man zuvor sehen konnte (siehe Abbildung 6.22), nehmen die Parameter bei niedrigeren Drücken nahe oder innerhalb des Dicke-Regimes auch höhere Werte bis zu $0.15 \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ an. Es ist somit zulässig, solche Parameter mitzufitten, obwohl diese nicht immer für den jeweiligen Druck- oder Temperaturbereich als geeignet erscheinen. Das Retrieval zieht hier den Fremd-Verjüngungsparameter Γ_2^F vor (Abbildung 6.24, Mitte), der eine Profilverjüngung auch bei höheren Drücken abdeckt.

Die verbleibenden Line-Mixing-Parameter sind in Abbildung 6.28 zusammengefasst. Die ers-

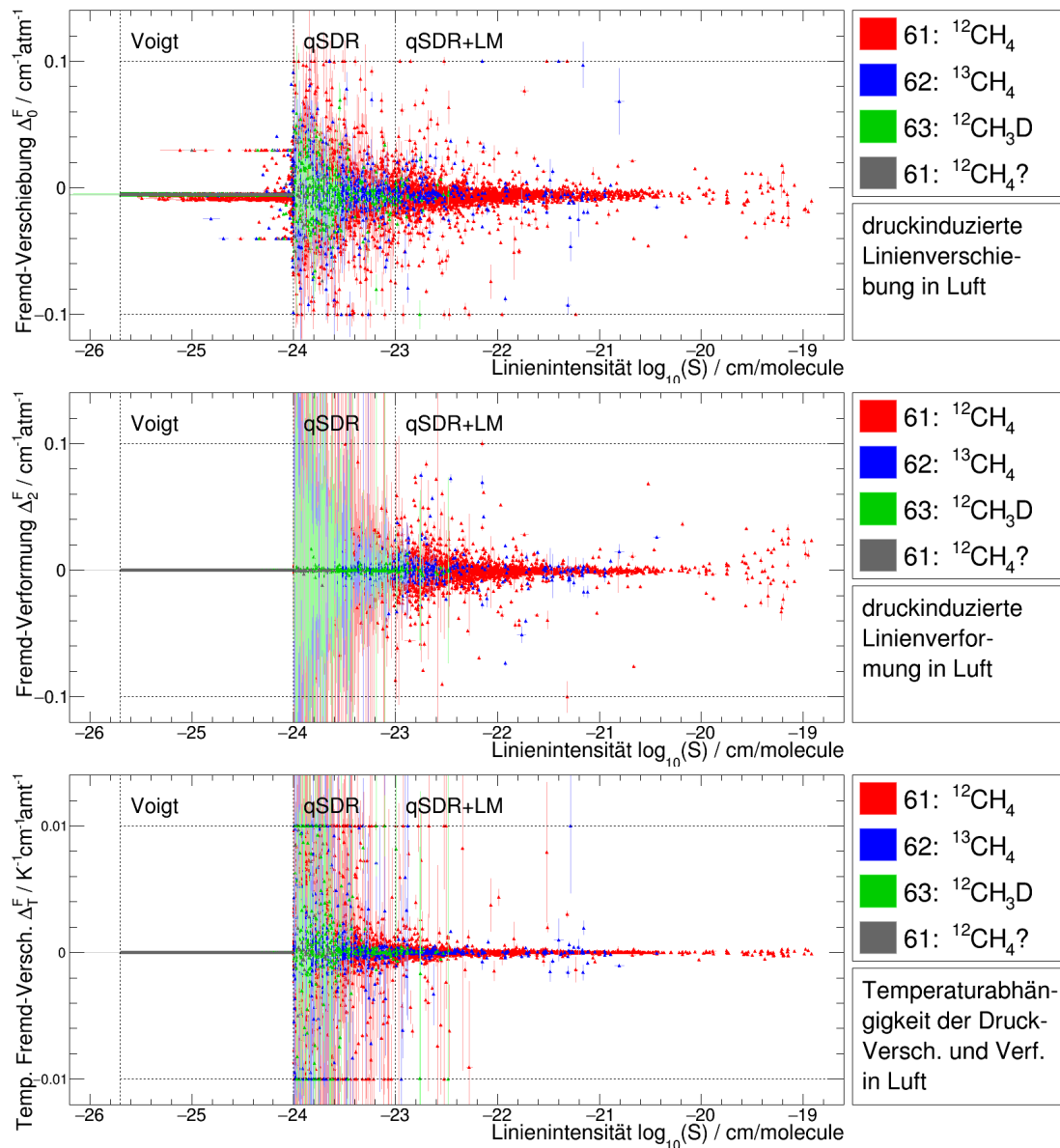


Abbildung 6.26: Druckinduzierte Linienverschiebung Δ_0^F (oben), Linienverformung Δ_2^F (Mitte) für eine Methan-Luft-Mischung sowie deren Parameter für die Temperaturabhängigkeit Δ_T^F über die logarithmische Linienintensität. Separate Darstellung für die häufigsten Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.

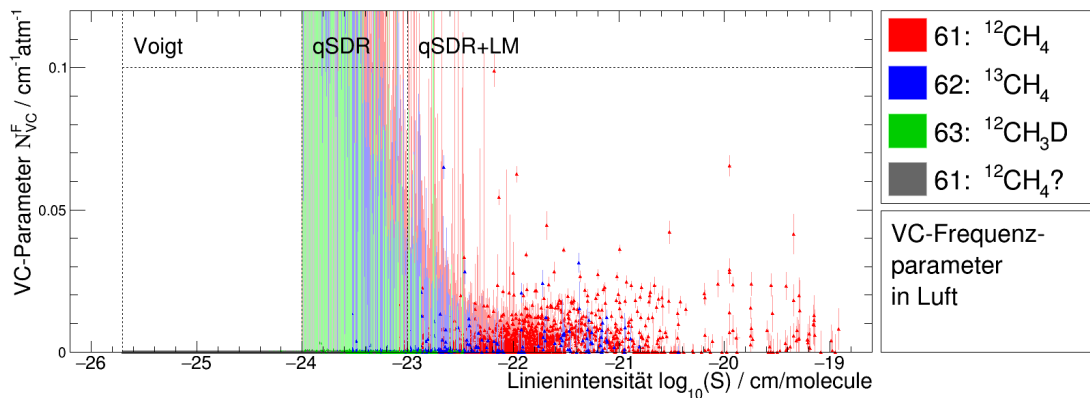


Abbildung 6.27: Frequenzparameter N_{VC}^F einer Methan-Luft-Mischung zur Berücksichtigung des Dicke-Effekts. Separate Darstellung der häufigsten Methan-Isotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ über die logarithmische Linienintensität.

te Grafik enthält den Dispersionsparameter Y^F der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung als Funktion der Linienintensität [Ros75]. Der Wertebereich dieses Parameters wurde auf $\pm 1.2 \text{ atm}^{-1}$ eingeschränkt. Unterhalb von $10^{-24} \text{ cm/molecule}$ wurden alle Line-Mixing-Parameter (inkl. der Temperaturparameter) gleich Null gesetzt. Im Übergangsbereich $10^{-24} - 10^{-23} \text{ cm/molecule}$ wurden Linien selektiv bei der Parameteranpassung mit hinzugenommen (und ansonsten ebenfalls gleich Null gesetzt). Hierbei handelte es sich meist um Linien, die sich innerhalb der Liniencluster mit starkem Line-Mixing befanden. Erwartungsgemäß nimmt die Streuung der Parameterwerte mit der Intensität aufgrund des zunehmenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ab. Zudem nimmt die Anzahl der Transmissionspektren, die zum Multi-Spektren-Fit beitragen, mit der Linienintensität zu, sodass ein immer stabilerer Verlauf des Retrieval-Prozesses zustande kommt. Für die höchsten Intensitäten nehmen die Dispersionsparameter Werte zwischen $\pm 0.2 \text{ atm}^{-1}$ an. Höhere Ausschläge von bis zu $\pm 1.0 \text{ atm}^{-1}$ sind im mittleren Intensitätsbereich zu beobachten. Den positiven Dispersionsparametern stehen in etwa ebenso viele Parameter mit negativem Vorzeichen gegenüber, wobei sie im Mittel über den gesamten Intensitätsbereich innerhalb der statistischen Fehler nahe bei Null liegen. Es ist allerdings außerordentlich schwierig, Linienpaare ausfindig zu machen, die zusammen genommen als isoliert von den übrigen Linien betrachtet werden können. Vielmehr handelt es in der Mehrzahl der Fälle um Line-Mixing mit mehr als zwei beteiligten Linien. Auch eine Bestätigung der detaillierten Balance wird hierdurch erschwert. Diese besagt, dass die Summe der Produkte aus Linienintensität und Dispersionsparameter aller am Line-Mixing beteiligten Linien gleich Null ist (siehe Kapitel 3).

Im mittleren Teil der Abbildung 6.28 ist der Parameter G^F zu sehen, dessen Wertebereich auf das Intervall von -0.5 bis $+1.0 \text{ atm}^{-2}$ beschränkt wurde. Dieser Parameter wird für Intensitätsänderungen des Realteils der Profildfunktion verwendet und ist Teil der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung (Smith [Smi81], siehe auch Kapitel 3 oder Gleichung 3.30). Es werden somit Änderungen zugelassen, die eine Verdoppelung bzw. Halbierung der Intensität des Realteils bei 1 atm bewirken. Dieser Spielraum wurde nur in wenigen Ausnahmefällen voll ausgeschöpft. Für die stärksten Linien mit Intensitäten größer als $10^{-20} \text{ cm/molecule}$ nehmen die Parameter Werte zwischen -0.5 und 0.5 atm^{-2} an und halten sich in etwa die Waage. Weiterhin reichen die arithmetischen Mittelwerte des Parameters selbst für die höchsten Intensitäten nicht über $\pm 0.002 \text{ atm}^{-2}$ hinaus. Betrachtet man alternativ dazu die arithmetischen Mittelwerte über die Wellenzahl bzw. Linienposition für Intensitäten größer als $10^{-24} \text{ cm/molecule}$ (siehe oberen Hälfte der Abbildung

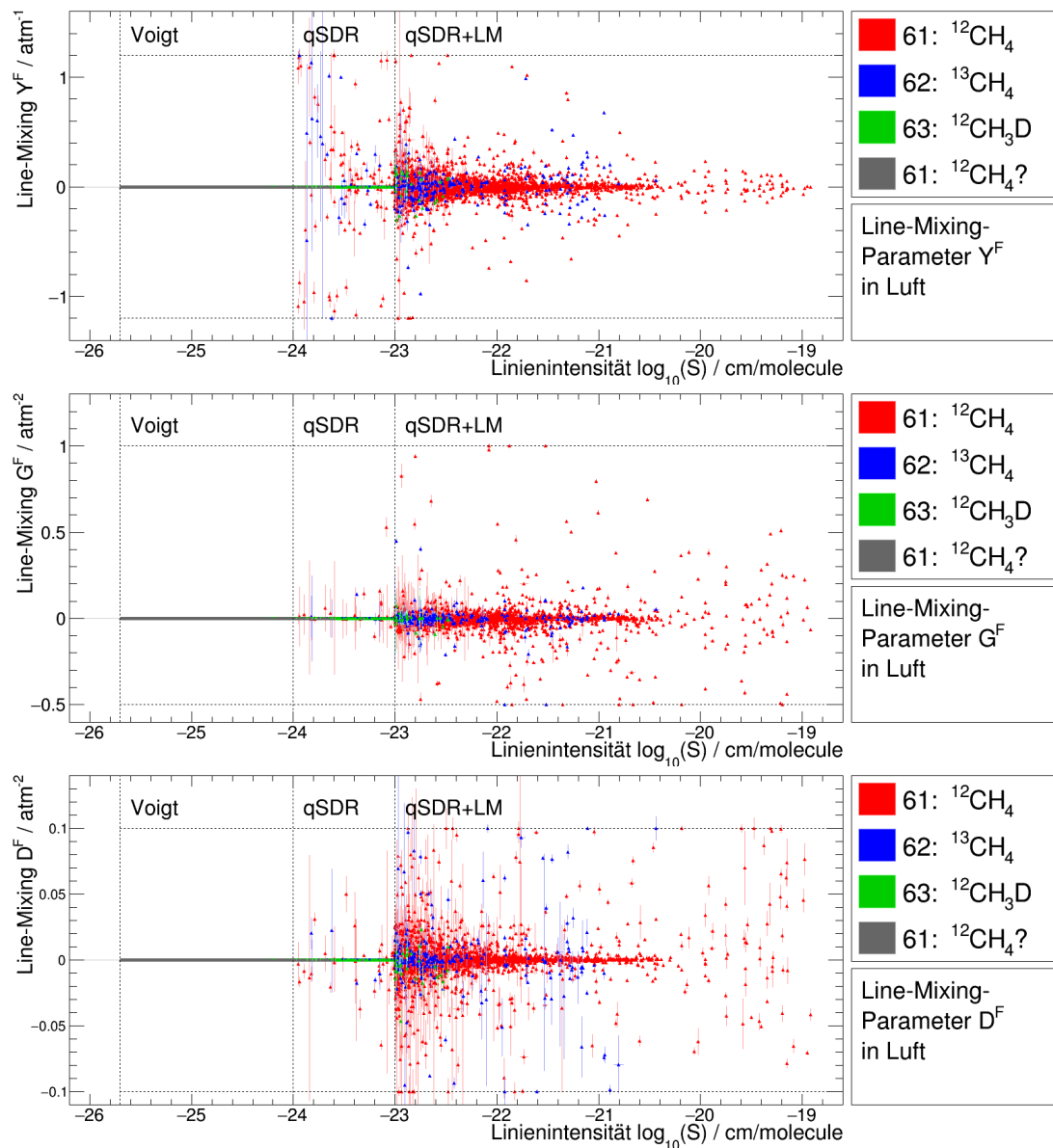


Abbildung 6.28: Dispersionsparameter Y^F (oben) der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung, Intensitätsänderungsparameter G^F (Mitte) und Verschiebungsparameter D^F (unten) der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung als Funktion der Linienintensität (logarithmische Skala) für ein Methan-Luft-Gasgemisch.

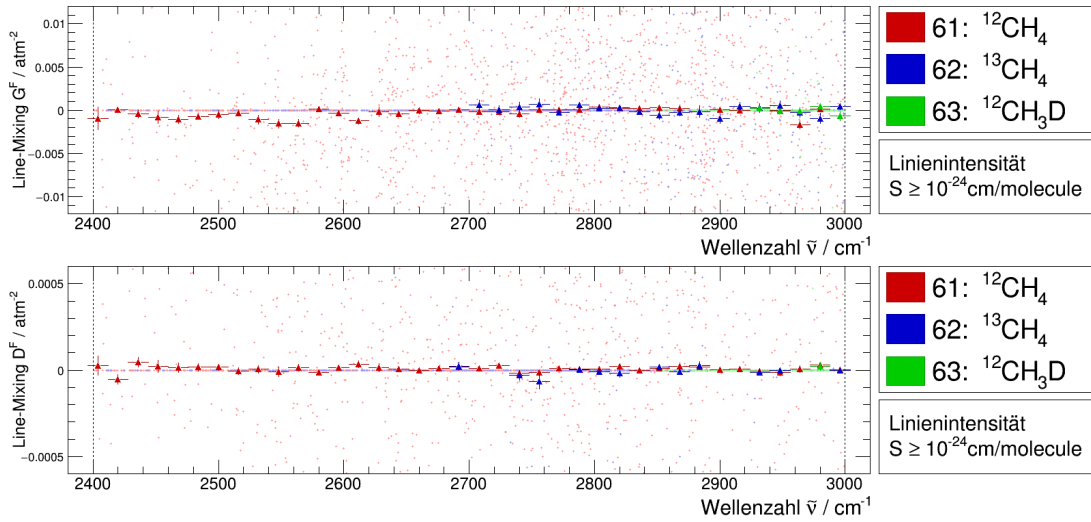


Abbildung 6.29: Parameter G_0^F der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung für die Intensitätsänderung des Realteils der Profildfunktion. Zusätzlich enthalten sind die arithmetischen Mittelwerte mit der Standardabweichung des Mittelwerts als Funktion der Wellenzahl. Separate Darstellung der häufigsten Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ für Linienintensitäten größer als 10^{-24} cm/molecule.

6.29), so weichen diese nicht mehr als $2 - 3 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ von Null ab. Hieraus kann man ableiten, dass die Grundlinien der Transmissionsspektren ausreichend gut bestimmt wurden, sodass eine Korrektur über die Linienintensitäten nur in geringem Maße erforderlich war. Das untere Drittel der Abbildung 6.28 enthält schließlich den Druck-Verschiebungsparameter der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung. Der Wertebereich des Parameters wurde über die „hard constraints“ auf $\pm 0.01 \text{ atm}^{-2}$ beschränkt. Für die meisten Linien reichten die gesetzten Parametergrenzen problemlos aus. Für einige Linien wurde der Verschiebungsparameter jedoch durch das Retrieval bis an die gesetzten Grenzen verschoben. Linien oberhalb von 10^{-20} cm/molecule neigen tendenziell zu höheren Parameterwerten, die im Mittel bei 0.01 bis 0.02 atm^{-1} liegen. Dies wird allerdings zum Teil durch den Fremd-Verschiebungsparameter Δ_0^F kompensiert. Die untere Hälfte der Abbildung 6.29 zeigt zudem, dass der Line-Mixing-Verschiebungsparameter über die Wellenzahl aufgetragen im Mittel für Intensitäten größer 10^{-24} cm/molecule weniger als 10^{-4} atm^{-2} von Null abweicht. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Skalierung der Wellenzahlachsen aus den genannten Gründen sinnvoll gewählt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit der Line-Mixing-Parameter ist schließlich in Abbildung 6.30 als Funktion der Linienintensität dargestellt. Die Parametergrenzen wurden wie folgt gesetzt:

$$|Y_T^F| \leq 0.01 (\text{K atm})^{-1}, \quad |Y_T^G| \leq 0.006 (\text{K atm})^{-1} \quad \text{und} \quad |Y_T^D| \leq 0.01 (\text{K atm})^{-1}.$$

Während die ersten beiden Parameter eine relativ große Streuung aufweisen und den Wertebereich nahezu voll ausschöpfen, verbleiben die Parameterwerte der Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebung Y_T^F auf einem niedrigen Niveau. Dies konnte über die Soft-Constraints (siehe Regularisierung der Auswerte-Software) erreicht werden. So konnte vermieden werden, dass die druckverschobenen Linien zu stark von der Position bei Raumtemperatur abweichen. Wegen der verbliebenen Methanolsignaturen in den Spektren bei tiefen Temperaturen wurden diese Parameterwerte vorsorglich stärker eingeschränkt. Insgesamt kann für alle drei Parameter festgestellt werden, dass die Parameterwerte in erster Näherung über den gesamten Intensitätsbereich im

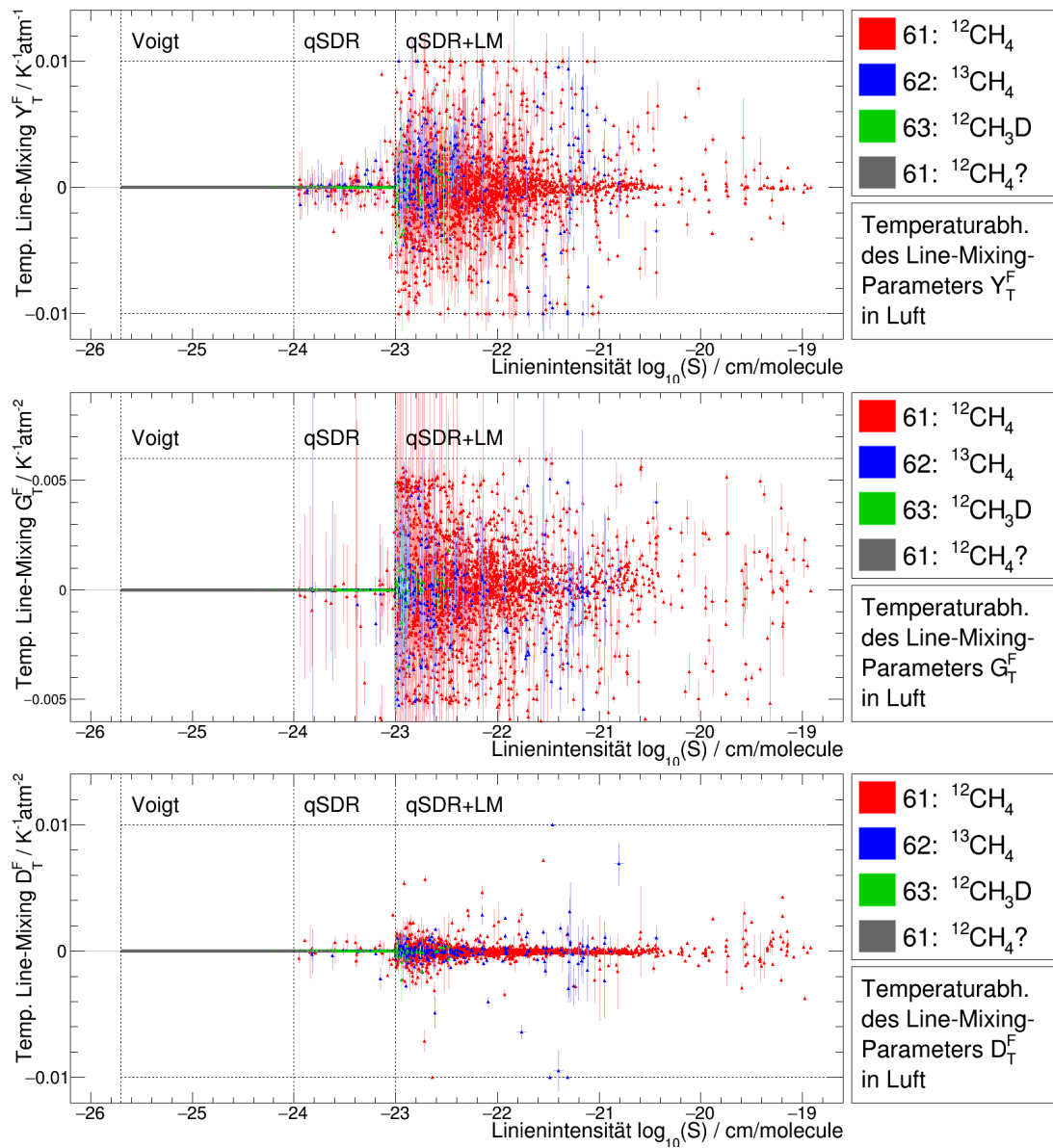


Abbildung 6.30: Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Dispersionsparameters Y_T^F (oben) der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung sowie der Änderung der Intensität G_T^F (Mitte) und des Verschiebungsparameters D_T^F (unten) der Line-Mixing-Näherung zweiter Ordnung.

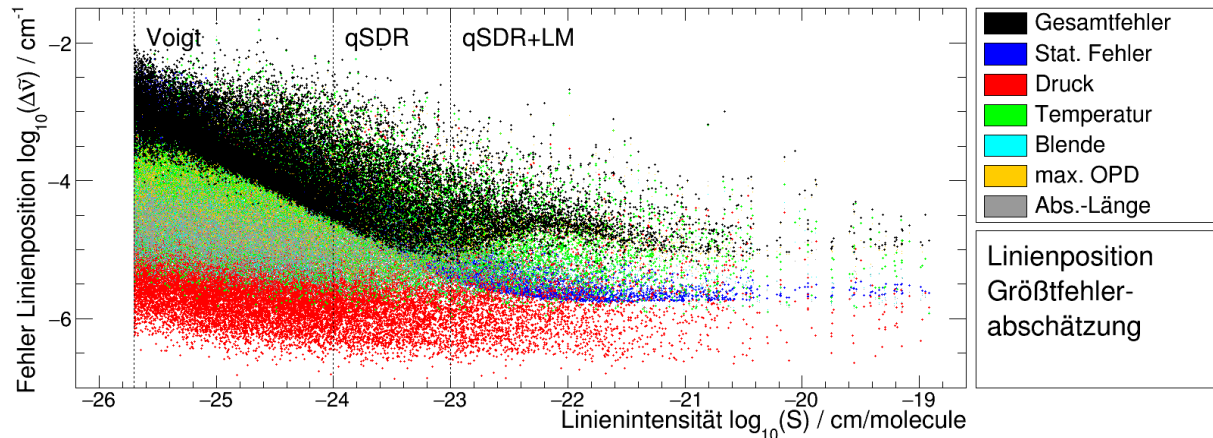


Abbildung 6.31: Relative Fehler der Linienposition als Funktion der gefitteten Linienintensität für verschiedene Komponenten von systematischen und statistischen Fehlerquellen sowie dem resultierenden Gesamtfehler (Größtfehlerabschätzung) in doppellogarithmischer Darstellung.

Mittel nahe Null liegen. Lediglich die Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebung weist eine höhere Streuung im Bereich hoher Linienintensitäten auf. Nachdem die Ergebnisse aller Profilparameter diskutiert wurden, widmet sich der letzte Abschnitt dieses Kapitels der Fehlerrechnung bzw. der Größtfehlerabschätzung.

6.4 Fehlerrechnung

Anhand zweier Beispiele werden im Folgenden die wichtigsten Fehlerquellen einzelner Profilparameter betrachtet, mit denen sich ein Gesamtfehler im Rahmen einer Größtfehlerabschätzung bestimmen lässt. Aufbauend auf diesen Erläuterungen werden die Grafiken zu den Fehlerbetrachtungen der restlichen Profilparameter im Anhang nachgereicht. In Abbildung 6.31 ist zunächst der absolute statistische Fehler der Linienposition $\Delta\tilde{\nu}$ (blau) als Funktion der gefitteten Linienintensität enthalten (doppellogarithmische Skala). Dieser wurde gemäß Gleichung (6.5) mit einer durchschnittlichen Standardabweichung von $\sigma_y = 2 \times 10^{-3}$ berechnet. Hierbei wird angenommen, dass das in den Transmissionsspektren enthaltene Rauschen näherungsweise einer Gauß-Verteilung folgt. Zudem wurde vorausgesetzt, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis über den gesamten spektralen Bereich zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} gleich ist. Jeder Messwert (bzw. jede Stützstelle) unterliegt in dieser vereinfachten Darstellung der gleichen Varianz σ_y^2 . Wie man gut erkennen kann, nimmt der absolute statistische Fehler der Linienposition zunächst linear mit der Linienintensität in der doppellogarithmischen Darstellung ab. Oberhalb von $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ ist der Verlauf zunehmend flacher und erreicht für Intensitäten größer als $10^{-22} \text{ cm/molecule}$ näherungsweise einen konstanten Parameterwert von mindestens $\Delta\tilde{\nu} \approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Die absoluten systematischen Fehler der Linienposition, die ebenfalls in die Grafik eingefügt wurden, werden wie folgt unterteilt: systematische Fehler des Zellendruckes (rot), der Zelltemperatur (grün), des Blendendurchmessers (cyan), der maximalen optischen Wegdifferenz (gelb) und der Absorptionslänge (grau). Der Gesamtfehler, der sich gemäß der Fehlerfortpflanzung durch Addition der einzelnen Fehlerbeiträge ergibt, wird unterhalb von $10^{-23} \text{ cm/molecule}$ von der statistischen Fehlerquelle (d.h. dem Rauschen) dominiert. Für höhere Intensitäten ist der systematische Fehler des Blendendurchmessers die Hauptfehlerquelle, sodass ein Gesamtfehler in der Linienintensität von mindestens 10^{-5} cm^{-1} zustande kommt. Für die Größtfehlerabschätzung

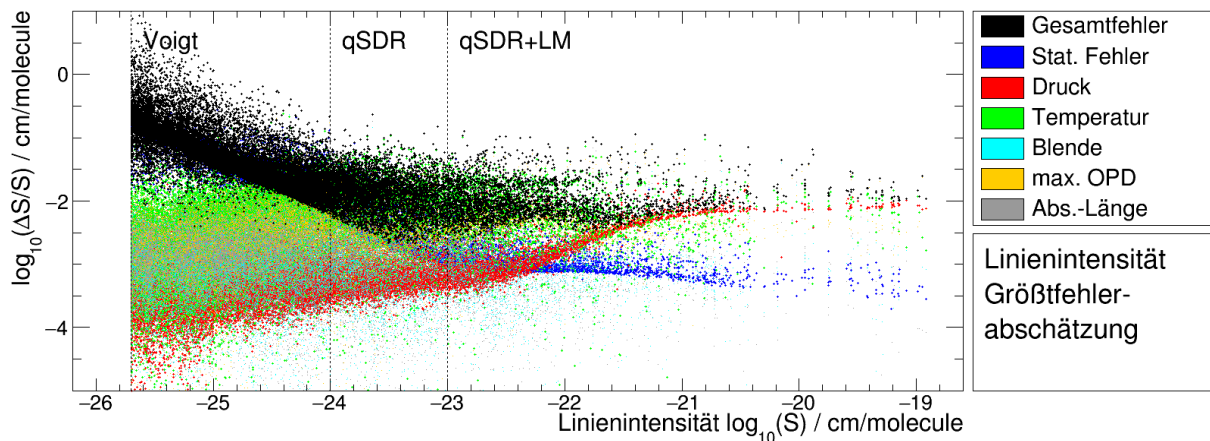


Abbildung 6.32: Relative Fehler der Linienintensität als Funktion der gefitteten Linienintensität für verschiedene Komponenten von systematischen und statistischen Fehlerquellen sowie dem resultierenden Gesamtfehler (Größtfehlerabschätzung) in doppellogarithmischer Darstellung.

wurde ein maximaler Fehler des Blendendurchmessers von 0.1 mm (oder $\approx 1\%$) angenommen. Die übrigen Fehlerquellen tragen nur noch geringfügig zum Gesamtfehler bei.

Abbildung 6.31 enthält den relativen Fehler der Linienintensität, der erneut in doppellogarithmischer Darstellung über die Intensität aufgetragen wurde. Die systematischen Fehlerbeiträge wurden wie zuvor für zahlreiche Fehlerquellen ausgewertet. Wie zuvor ist der Verlauf des Gesamtfehlers zu Beginn näherungsweise linear abfallend. Oberhalb von 10^{-23} cm/molecule nimmt der Verlauf mit ansteigender Linienintensität ab und verharrt auf einem Niveau von etwa 10^{-2} (d.h. im Bereich weniger Prozent). Bei niedrigen Intensitäten wird der Gesamtfehler vom statistischen Fehlerbeitrag des Rauschens bestimmt, während im oberen Intensitätsbereich die Fehlerbeiträge des Drucks und Temperatur dominieren. Im Übergangsbereich zwischen 10^{-24} und 10^{-22} cm/molecule ist der Fehler der Absorptionslänge ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Bei der Größtfehlerabschätzung der Linienintensität wurde ein maximaler Fehler von 0.01 mbar bei der Bestimmung des Zellendruckes sowie ein Maximalfehler von 0.2 K (Raumtemperatur) bzw. 1.0 K (hohe/tiefe Temperaturen) der Zelltemperatur angenommen. Bei der Absorptionslänge wurde der maximaler Fehler zudem auf 1 cm abgeschätzt. Bei diesem Parameter wie auch bei der Linienposition sind ausschließlich die Transmissionsspektren der Rein-Methan-Messungen bei Raumtemperatur sowie diejenigen bei hohen und tiefen Temperaturen relevant. Die verbleibenden Fehlerquellen der Linienintensität tragen nur unwesentlich zum Gesamtfehler bei.

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die hier vorgestellte Größtfehlerabschätzung der Profilparameter eine korrekte Zuordnung der Spektrallinien voraussetzt. Die Richtigkeit der Zuordnung kann aus verschiedenen Gründen insbesondere für Linien niedriger Intensität nicht gewährleistet werden. Hierfür fehlten unter anderem Labormessungen mit unterschiedlichen Isotopologenhäufigkeiten, die zur Unterscheidung von sich überlagernden Linienprofilen herangezogen werden könnten. Alternativ wären auch Labormessungen denkbar, die für jedes Methanisotopolog getrennt aufgezeichnet werden (Rein-Methan-Messungen der Isotopologe). Mit diesen Messungen ließe sich zumindest eine fehlerhafte Zuordnung unter den Methanisotopologen ausschließen. Der Aufwand für eine derartige Herangehensweise wäre allerdings um ein Vielfaches höher und hätte den finanziellen und zeitlichen Rahmen dieses Projektes gesprengt. Aus der falschen Zuordnung einer bestimmten Linie folgt unmittelbar, dass mindestens eine wei-

tere Linie betroffen sein muss, die sich nicht unbedingt in der unmittelbaren Umgebung der Linie befindet. Eine falsche Linienzuordnung wirkt sich allerdings auch auf direkt benachbarte Linien aus, die zwar richtig zugeordnet wurden, deren Parameter aber bei der Retrieval-Anpassung in eine falsche Richtung bewegt werden (Kompensation der ersten fehlerhaften Parameterwerte).

Es wurden zudem zahlreiche Annahmen getroffen, die zur Vereinfachung der Fehlerrechnung getroffen wurden. Zu diesen zählt z.B. die Annahme, dass das Rauschsignal einer Gauß-Verteilung gleichkommt und allen Messpunkten (d.h. bei allen Stützstellen des Transmissionsspektrums) zugrunde liegt. Weiterhin wurden die Fehler der unteren Energieniveaus, die indirekt in der HITRAN-Linienliste enthalten sind und sich vorwiegend auf die Linienintensität auswirken, bei der Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt. Die hier vorgestellte Größtfehlerabschätzung enthält somit neben den Hauptfehlerquellen, die sich direkt mithilfe des Retrievals ableiten lassen, einige zusätzliche Fehlerquellen, die nur bedingt quantifizierbar sind.

Kapitel 7

Atmosphärische Fernerkundung

7.1 Aufbau und Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Zusammensetzung der Erdatmosphäre, wie sie in Tabelle 7.1 aufgeführt wird, kann in drei Gruppen von Atmosphärengasen gegliedert werden: permanente Hauptbestandteile, permanente Spurengase sowie räumlich und zeitlich variable Spurengase [Klo08]. Zu den permanenten Hauptbestandteilen der Atmosphäre zählen der molekulare Stickstoff (N_2), der molekulare Sauerstoff (O_2) sowie das Edelgas Argon (Ar). Der molekulare Stickstoffanteil an der Erdatmosphäre beträgt etwa 78 Vol.%, der molekulare Sauerstoffanteil ungefähr 21 Vol.% und der Argonanteil ist knapp unter 1 Vol.%. Permanente Spurengase sind alle übrigen Edelgase (He, Ne, Kr, ...) mit Konzentrationen über 1 ppmv sowie weitere Spurengase mit Konzentrationen kleiner als 1 ppmv, wie z.B. molekularer Wasserstoff (H_2) oder Distickstoffoxid (N_2O). Die dritte Gruppe bilden räumlich und zeitlich stark variierende Spurengase, deren Quellen und Senken Schwankungen unterliegen und häufig einen anthropogenen Anteil enthalten. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Wasserdampf (H_2O) mit einem variablen Anteil zwischen einem und vier Volumenprozent, Kohlendioxid (CO_2) mit etwa 400 ppmv und Methan (CH_4) mit einem Volumenanteil von mittlerweile ≈ 1.8 ppmv. Für die Umrechnung der Konzentrationsangaben vom Volumenanteil zum Massenanteil wird die mittlere molare Masse der trockenen Atmosphärenluft M_{Luft} einer Standardatmosphäre sowie die molare Masse des Atmosphärengases M_{Gas} benötigt:

$$w_m = \rho_{\text{STP}} \cdot \frac{M_{\text{Gas}}}{M_{\text{Luft}}} \cdot w_v ,$$

mit der Dichte der Standardatmosphäre $\rho_{\text{STP}} = 1.225 \text{ kg/m}^3$, dem Volumenanteil w_v und dem Massenanteil w_m . Die Einheiten des Volumen- und Massenanteils müssen übereinstimmen und werden üblicherweise in Vol.%, in ppm oder in ppb¹ angegeben.

Trotz lokal auftretender Unterschiede hinsichtlich der Spurengaskonzentrationen, die sich aus den räumlich verteilten Quellen und Senken ergeben, ist die chemische Zusammensetzung der Erdatmosphäre aufgrund von horizontalen und vertikalen Austauschprozessen bis zu einer Höhe von etwa 100 km annähernd homogen. Diese bodennahe Schicht, die sich durch einen hohen Durchmischungsgrad auszeichnet und über 99% der Atmosphärenmasse beinhaltet, wird als Homosphäre bezeichnet. Begrenzt wird sie durch die Homopause (bzw. Turbopause), die den Übergang zur anschließenden Heterosphäre einleitet. Im Gegensatz zur Homosphäre ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle in der Heterosphäre größer als die Verschiebungslänge, die durch Turbulenzen hervorgerufen wird. Aufgrund von unterschiedlichen molaren Massen kommt es zu

¹ppm: parts per million (1 ppm = 10^{-6}), ppb: parts per billion (1 ppb = 10^{-9})

einer Entmischung der oberen Atmosphärenschicht, sodass im Grenzbereich der Erdatmosphäre nur noch atomare Gase wie Sauerstoff, Helium oder Wasserstoff vorzufinden sind. Atomarer Sauerstoff, der in Höhen zwischen etwa 200 und 500 km den größten Anteil des Gasgemisches ausmacht, entsteht vorwiegend durch Photodissotiation [Klo08].

Eine genauere Einteilung der unteren Atmosphäre in Schichten mit unterschiedlichen Temperaturgradienten folgt unmittelbar aus dem vertikalen Verlauf des Temperaturprofils. Abbildung 7.1 stellt den Profilverlauf des Druckes und der Temperatur der US-Standardatmosphäre, die 1976 von der internationalen Zivilluftfahrtorganisation (ICAO²) definiert wurde, als Funktion der Höhe dar. Auf Meereshöhe liegt der Druck per Definition bei 1013.25 hPa, die Temperatur bei 288.15 K, die Dichte bei 1.225 kg/m³, die Gravitation bei 9.80665 m/s² und die Luftfeuchtigkeit bei 0.0 rel.%. Die unterste Atmosphärenschicht, die als Troposphäre bezeichnet wird und durch die Tropopause begrenzt wird, reicht bis zu einer Höhe von etwa 12 km (an den Polen ca. 7 km und am Äquator bis zu 18 km). Sie macht etwa 90 % der Erdatmosphäre aus und enthält annähernd den gesamten Wasserdampf. Die Temperatur der Troposphäre beginnt bei ca. 15 °C, nimmt mit einer Rate von typischerweise 6.5 K/km ab und fällt bis zur Tropopause auf ungefähr −60 °C. Die vom bestrahlten Erdboden aufgenommene Energie wird in dieser Schicht durch vertikale Luftströme (Konvektion) nach oben transportiert. Die darüber liegende Stratosphäre reicht bis zu einer Höhe von etwa 50 km und hat einen positiven Temperaturgradienten. Die Absorption des UV-Lichts der Sonne durch die Ozonschicht bewirkt in dieser austauscharmen Schicht einen kontinuierlichen Anstieg der Temperatur bis hin zur Stratopause auf knapp unter 0 °C. Im Gegensatz zur Troposphäre, in der die Luftkonvektion dominiert, steht in der Stratosphäre das Strahlungsgleichgewicht im Vordergrund. Die anschließende Mesosphäre verläuft bis zu einer Höhe von 80 bis 85 km und zeichnet sich durch eine negative Anstiegsrate der Temperatur aus. In diesem Bereich nimmt die Strahlungsabsorption durch die schwindende Ozonschicht immer weiter ab, sodass die Temperatur bis zur Mesopause auf unter 200 Kelvin abfällt. Der Temperaturgradient der nachfolgenden Thermosphäre ist wiederum positiv. Die Absorption kurzwelliger Strahlung durch den molekularen Stickstoff und Sauerstoff führt zu einem Temperaturanstieg auf über 1000 K (in einer Höhe von etwa 200 km). Energiereiche Strahlung solaren Ursprungs führt zudem zu einer Erhöhung der Ionendichte oberhalb von 75 km. Ein Energieaustausch zwischen den Atomen und Ionen kann vernachlässigt werden, da die mittlere freie Weglänge der Teilchen mehrere Kilometer beträgt. Diese Atmosphärenschicht zählt bereits zur Heterosphäre und überlappt sich zum Teil mit der Ionosphäre [Sal12].

Für die Herleitung des atmosphärischen Druckprofils wird zunächst angenommen, dass die vertikalen Beschleunigungen von Luftpaketen durch Konvektion vernachlässigbar sind gegenüber der Gravitationsbeschleunigung. Der Druckunterschied zwischen einer Luftschicht mit dem Druck p und einer geringfügig höheren Schicht mit dem Druck $p + dp$ führt Newton's zweitem Gesetz zufolge im hydrostatischen Gleichgewicht zu [Sal12]:

$$\rho g dV = p dA - (p + dp) dA \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dz} = -\rho g ,$$

mit dem Volumenelement dV , dem Flächenelement dA und der Gravitationskonstanten g . Die Gravitationskraft bewirkt eine rasche vertikale Abnahme der Atmosphärendichte, die als Funktion der Höhe z in der Homosphäre einen näherungsweise exponentiellen Verlauf aufweist. Die Dichte der Luftschichten ist allerdings nicht konstant. Aufgrund der Komprimierbarkeit von Gasen und der Höhenabhängigkeit der Temperatur unterliegt sie in guter Näherung dem idealen

²ICAO: International Civil Aviation Organization

Gase und Spurengase	Chemisches Symbol	Molmasse (g/mol)	Volumenanteil (ppmv)	Massenanteil (ppmw)
trockene Luft	–	28.965	$1.000 \cdot 10^6$	$1.000 \cdot 10^6$
Stickstoff	N ₂	28.013	$7.808 \cdot 10^5$	$7.552 \cdot 10^5$
Sauerstoff	O ₂	31.999	$2.094 \cdot 10^5$	$2.314 \cdot 10^5$
Argon	Ar	39.948	$9.340 \cdot 10^3$	$1.288 \cdot 10^4$
Neon	Ne	20.183	18.20	18.20
Helium	He	4.003	5.240	5.240
Krypton	Kr	83.800	1.140	1.140
Wasserdampf	H ₂ O	18.015	$\approx 2.0 \cdot 10^4$	$\approx 2.0 \cdot 10^4$
Kohlendioxid	CO ₂	44.010	$3.800 \cdot 10^2$	$5.800 \cdot 10^2$
Methan	CH ₄	16.043	1.760	$9.700 \cdot 10^{-1}$
Kohlenmonoxid	CO	28.011	$\approx 1.0 \cdot 10^{-1}$	$\approx 1.0 \cdot 10^{-1}$
Ozon	O ₃	47.995	$\approx 5.0 \cdot 10^{-2}$	$\approx 5.0 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7.1: Zusammensetzung der Erdatmosphäre mit Angaben zur molaren Masse, zum Volumen- und Massenanteil [Klo08]. Bei den aufgeführten Werten für trockene Luft und Wasserdampf handelt es sich um Mittelwerte. $1 \text{ ppmv} = 10^{-4} \text{ Vol.}\% = 10^{-6}$.

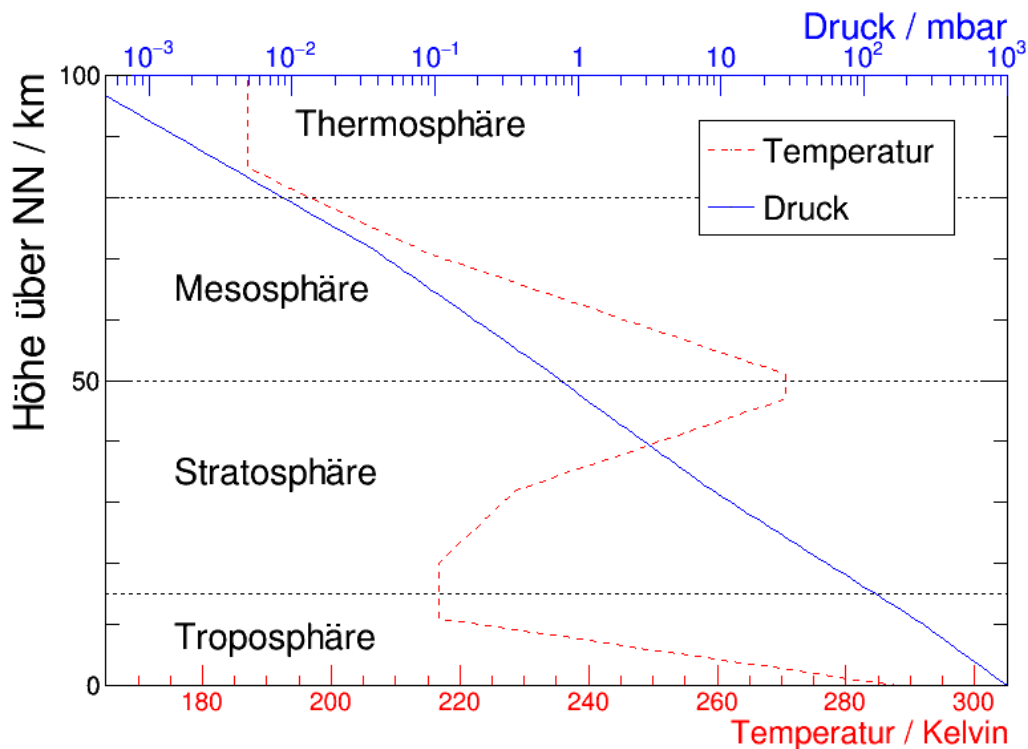


Abbildung 7.1: Darstellung des Temperatur- und Druckprofils der Erdatmosphäre bis zu einer Höhe von 100 km über N.N. (Homosphäre). Folgenden Atmosphärenschichten sind über den Temperaturgradienten definiert: Troposphäre und Mesosphäre mit einem negativen sowie die Stratosphäre und Thermosphäre mit einem positiven Gradienten. Der Verlauf der Profildfunktionen geht aus den Definitionen der US-Standardatmosphäre des Jahres 1976 hervor.

Gasgesetz:

$$pV = nRT = Nk_B T \quad (\text{mit } N = nN_A \text{ und } R = N_A k_B),$$

mit der Teilchenzahl N , der Stoffmenge n , der Avogadrozahl N_A , der universellen Gaskonstante R , der Boltzmann-Konstanten k_B , der absoluten Temperatur T , dem Volumen V und dem Druck p . Durch Einsetzen der Dichte als Funktion der Temperatur

$$\rho(T(z)) = \frac{m}{n} \frac{p}{RT(z)} = \frac{m}{N} \frac{p}{k_B T(z)},$$

die wiederum eine Funktion der Höhe z ist, erhält man die barometrische Höhenformel [Sal12]:

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\int_0^z \frac{1}{H(z')} dz'\right),$$

mit der Skalenhöhe [Has00][Sal12]:

$$H(z) = \frac{n}{m} \frac{R}{g} T(z) = \frac{N}{m} \frac{k_B}{g} T(z) = \frac{k_B}{\mu g} T(z) \quad (\mu = 28.965 \text{ amu}).$$

Hierin enthalten ist die mittlere molare Masse μ eines Teilchens in trockener Luft.

7.2 Messungen von atmosphärischem Methan

7.2.1 Atmosphärisches Methan

Im Vergleich zu den vorindustriellen Werten von 700 ppbv hat sich die Konzentration des atmosphärischen Methans bis zum heutigen Zeitpunkt auf 1800 bis 1850 ppbv mehr als verdoppelt. Messungen aus Eiskernbohrungen in den Polargebieten haben ergeben, dass die Methankonzentrationen, die aus den Lufteinschlüssen im Eis gewonnen werden, in den vergangenen 420 000 Jahren während der Eiszeiten zwischen 300 und 400 ppbv lagen und in den Warmphasen niemals über 800 ppbv angestiegen sind. In den Eisschichten sind zusätzliche Informationen über die relative Temperaturveränderung enthalten, die aus dem Verhältnis des Wasserisotopologs HDO (schweres Wasser) zum Hauptisotopolog H₂O relativ zum Referenzwert der Ozeane folgen [Dlu11]:

$$\delta D = \left(\frac{(\text{HDO}/\text{H}_2\text{O})_{\text{Messung}}}{(\text{HDO}/\text{H}_2\text{O})_{\text{Ozean}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{‰}.$$

Hier konnte eine starke Korrelation zwischen den Methankonzentrationen und den Temperaturen über alle Eiszeitperioden hinweg festgestellt werden. Die relative Temperaturänderung während der Eiszeiten lag bei -9 bis -4 Kelvin und stieg im Warmklima auf $+2$ Kelvin an. Weiterhin bleibt offen, ob der Klimawandel mitunter durch den Anstieg der Methankonzentration eingeleitet wurde, oder ob der Anstieg Folge des Klimawandels ist [Wue02]. Aus dem Verhältnis der Kohlenstoffisotope können zudem weitere Schlussfolgerungen gezogen werden, die sich z.B. auf Veränderungen der Methanquellen und Senken beziehen:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Messung}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Referenz}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{‰}.$$

Hier deutet sich an, dass Veränderungen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der Emissionseite und nicht bei den Senken zu finden sind [Dlu97]. Während der jährliche Anstieg der Methankonzentration in den 1980er Jahren noch bei $10 - 20$ ppbv lag, konnte in den nachfolgenden Jahrzehnten ein deutlicher Abwertstrend beobachtet werden. Der Konzentrationsanstieg in den

Reaktionsebene	Edukt	Produkt
Startreaktion:	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
1. Reaktionskette:	$\text{CH}_3 + \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
	$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. Reaktionskette:	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$
	$\text{CHO} + \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$
	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}$
Kettenverzweigung:	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\longrightarrow 2\text{OH} + \text{M}$
3. Reaktionskette:	$\text{OH} + \text{CO}$	$\longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\longrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$
	$\text{HO}_2 + \text{CO}$	$\longrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$
Abbruchreaktion:	$\text{OH} + \text{HO}_2$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
Verlust von H_2O_2 und HO_2 an Oberflächen		
Summenreaktion:	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	$\longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der chemischen Reaktionen einer thermischen Oxidation von Methan mit drei Reaktionsketten und einer Kettenverzweigung [Tuc05].

letzten Jahren hat ein Niveau unter 10 ppbv erreicht und befand sich zeitweise im negativen Bereich. Höhere Schwankungsbreiten wurden z.B. durch den Vulkanausbruch des Mt. Pinatubo und dem ökonomischen Zusammenbruch der Sowjetunion 1991/92 sowie durch ausgeprägte El Niño 1997 – 98 bzw. 2007 – 2009 hervorgerufen [Dlu11].

Methan ist das häufigste organische Spurengas der Atmosphäre und zählt nach Wasserdampf (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2) zu den häufigsten Treibhausgasen in der Troposphäre. Mit etwa 8 – 12 Jahren hat das atmosphärische Methan momentan eine vergleichsweise kurze Lebenszeit (diese ist von der Zusammensetzung der Atmosphäre sowie von der Art und der Häufigkeit der chemischen Reaktionen abhängig), sodass sich eine Reduzierung der Emissionen unmittelbar bemerkbar machen würde (CO_2 besitzt eine Lebenszeit von 50 – 200 Jahren) [Lel98] [I13]. Die Treibhauswirkung des atmosphärischen Methans pro Molekül bzw. pro Molekülmasse ist etwa 30 Mal stärker als diejenige des Kohlendioxids (bezogen auf einen Zeithorizont von 100 Jahren [I13]). Zudem spielt die Reaktionsfreudigkeit des Gases eine wichtige Rolle in der Troposphären- und Stratosphärenchemie. Oxidationsprozesse mit dem Hydroxyl-Radikal OH tragen in der Troposphäre in Anwesenheit von Stickoxiden (NO_x) zur Bildung von Formaldehyd (CH_2O), Kohlenmonoxid (CO) und Ozon (O_3) bei. Stellvertretend für die zahlreichen komplexen Zusammenhänge in der Atmosphärenphysik sind sämtliche Reaktionsketten in Tabelle 7.2 aufgeführt, die aus der thermischen Oxidation des Methangases hervorgehen. Aus der Summenreaktion sind die Endprodukte Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) ersichtlich. Der Reaktionsmechanismus der atmosphärischen Oxidation von Methan, der durch das Hydroxyl-Radikal OH eingeleitet wird, ist in Tabelle 7.3 enthalten. Endprodukte der Reaktionskette sind neben Wasser und Stickoxiden das Formaldehyd CH_2O . Neben dem atmosphärischen Kohlenmonoxid reguliert Methan durch diese chemischen Reaktionen die Hydroxyl-Menge in der Atmosphäre. In der Stratosphäre wiederum beeinflusst Methan die Konzentration des Wasserdampfs sowie des Ozons und ermöglicht die Umwandlung des reaktiven Chlors zum Chlorwasserstoff, das eine geringere Reaktionsfreudigkeit aufweist [Wue02].

Die Einteilung der Methanquellen erfolgt anhand der natürlichen und anthropogenen Emis-

Reaktionsebene	Edukt		Produkt
Startreaktion:	$\text{CH}_4 + \text{OH}$	\longrightarrow	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Reaktionskette:	$\text{CH}_3 + \text{O}_2$	\xrightarrow{M}	CH_3O_2
	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$
	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
	$\text{HO}_2 + \text{NO}$	\longrightarrow	$\text{NO}_2 + \text{OH}$
Abbruchreaktion:	$\text{OH} + \text{NO}_2$	\xrightarrow{M}	HONO_2
	2HO_2	\xrightarrow{M}	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
Summenreaktion:	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{NO}$	\longrightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 7.3: Reaktionsmechanismus der atmosphärischen Oxidation von Methan (CH_4) durch das Hydroxyl-Radikal (OH) in Gegenwart von Stickoxiden (NO). Die Bezeichnung M weist auf ein Molekül als Stoßpartner hin, das für die Energie- und Impulserhaltung benötigt wird [Tuc05].

sionen. Zu den natürlichen Quellen zählen Feuchtgebiete (mit einem Anteil von über 75%), Termiten ($\approx 12\%$), Ozeane ($\approx 10\%$), wildlebende Wiederkäuer und Hydrate. Anthropogene Quellen gehen aus biogenen und nichtbiogenen Emissionen hervor. Biogene Quellen finden sich in der Landwirtschaft und Abfallentsorgung wieder. Hierin enthalten sind Emissionen durch enterische Fermentierung (Gärungsprozesse bei Nutztieren/Wiederkäuern, $\approx 27\%$), Verbrennung von Biomasse ($\approx 15\%$), tierische und menschliche Ausscheidungen sowie Deponien ($\approx 16\%$) und Reisfelder ($\approx 9\%$). Ein weiterer Teil entsteht durch die Förderung und den Transport von fossilen Brennstoffen wie Gas, Kohle und Erdöl (nichtbiogene Emissionen, $\approx 33\%$). Senken des troposphärischen Methans bestehen aus lediglich einer Hauptsenke und zwei weiteren kleineren Senken. Der größte Anteil der Senken wird mit fast 90% durch die chemische Reaktion des Methans mit dem Hydroxyl-Radikal OH abgedeckt. Die kleineren Senken sind zum einen Oxidationsprozesse mit trockenem Erdreich ($\approx 4\%$) und zum anderen Transportmechanismen in die darüber liegende Stratosphäre ($\approx 7\%$) [Dlu11] [Wue02] [I13]. Aufgrund der großen Anzahl an anthropogenen Methanquellen sind die absoluten Emissionswerte mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Zahlreiche Faktoren wie z.B. der Energieverbrauch, die globale Bevölkerungsentwicklung und die landwirtschaftlichen Methoden beeinflussen maßgeblich die Emissionsraten. Einem Top-Down-Modell aus dem Jahr 2011 zufolge belief sich die atmosphärische Methanreduktion durch die Senken auf $542 \pm 56 \text{ Tg CH}_4/\text{yr}$, während eine Methanerhöhung durch die Quellen von $556 \pm 56 \text{ Tg CH}_4/\text{yr}$ ermittelt wurde, sodass eine Netto-Methanerhöhung von $14 \pm 3 \text{ Tg CH}_4/\text{yr}$ resultiert [I13]. Der anthropogene Ausstoß wurde mit $354 \pm 45 \text{ Tg CH}_4$ pro Jahr beziffert. Der natürliche Anteil mit $202 \pm 35 \text{ Tg CH}_4/\text{yr}$ macht somit nur 36% der gesamten Methanemissionen aus.

Die über mehrere Jahre gemittelten vertikalen Methanprofile dreier Messstationen sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Messstation in Kiruna ist im nördlichen Teil Schwedens (N 67.84° , E 20.41°) auf einer Höhe von 419 m über dem Meeresspiegel gelegen. Die Karlsruher Messstation im Südwesten Deutschlands mit den Koordinaten 49.1° nördlicher Breite und 8.4° östlicher Länge befindet sich auf einer Höhe von 111 m. Die Messstation Izaña auf der Insel Teneriffa wurde auf einer Höhe von 2367 m positioniert (N 28.30° und W 16.48°). Durch die isolierte Insellage und die Höhe wird die Messstation Izañas kaum durch lokale Verschmutzungen beeinträchtigt. Das höchste Mischungsverhältnis zeigt sich für alle drei Stationen in der Troposphäre. Durch die zuvor beschriebenen chemischen Prozesse in der Troposphäre und Stratosphäre fällt das Mischungsverhältnis bis zur Stratopause auf weniger als 0.5 ppmv ab. In der Mesosphäre kommt es schließlich zur Entmischung der Atmosphäre, sodass das Mischungsverhältnis des atmosphäri-

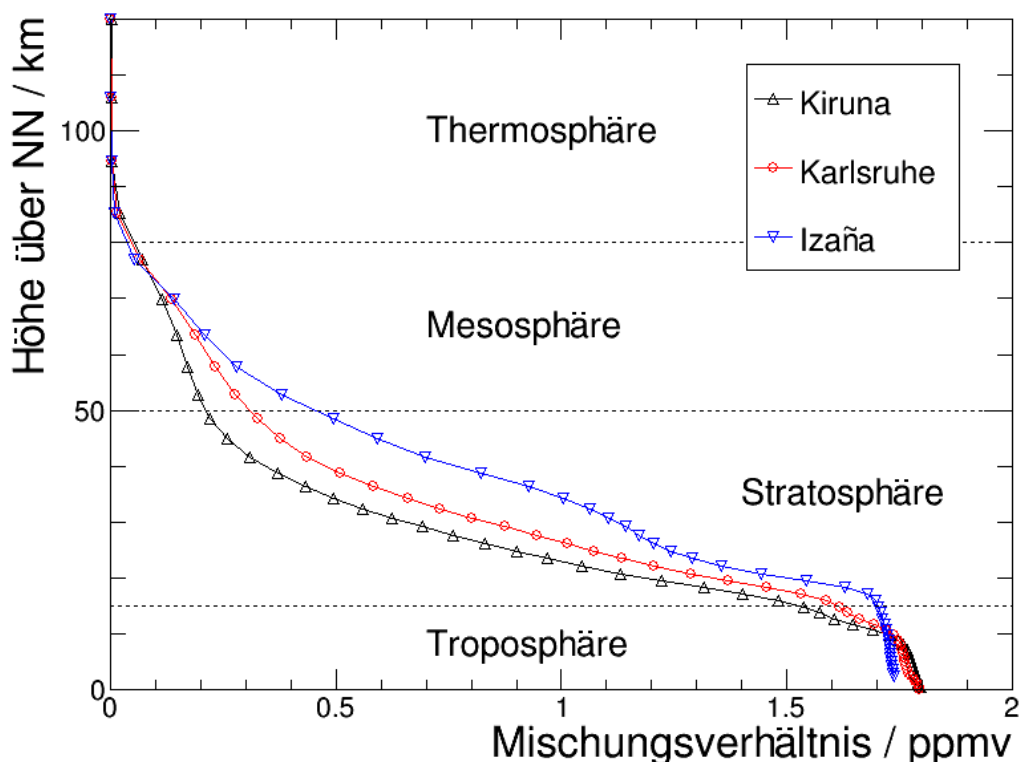


Abbildung 7.2: Mehrjährig gemittelte Methanprofile der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña. Für die Auswertung der Atmosphärenspektren der FTIR-Messungen wurde die Auswertesoftware Proffit verwendet [Has04].

schen Methans bis zur Mesopause einen vernachlässigbaren Wert annimmt. Die Berechnung der Gesamtsäule erfolgt durch Integration der mit dem Volumenmischungsverhältnis gewichteten Teilchendichte über die gesamte Atmosphärenhöhe:

$$C_{\text{Säule}} = \int_0^{\infty} \frac{p(z) x_{\text{vmr}}(z)}{k_{\text{B}}T(z)} dz .$$

Die Teilchendichte setzt sich in der Näherung des idealen Gases aus dem Quotienten des Drucks und der Temperatur als Funktion der Höhe zusammen.

7.2.2 NDACC Netzwerk

Für die Messung und Erforschung der Zusammensetzung der Atmosphäre und deren Veränderung wurde das NDACC³ Netzwerk ins Leben gerufen, das nach mehrjähriger Instrumentenentwicklung und Planung seit Januar 1991 kontinuierlich Messdaten aufzeichnet. Das internationale Netzwerk setzt sich mittlerweile aus über 70 global verteilten Bodenstationen zusammen, die eine Fernerkundung der atmosphärischen Spurengase ermöglichen und zum Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge in der Troposphäre und Stratosphäre beitragen. Zudem sollen die Auswirkungen von Veränderungen bezüglich der Zusammensetzung der Stratosphäre auf das globale Klima sowie auf die unterliegende Troposphäre festgestellt werden. Die Aufgaben des NDACC Netzwerks beschränken sich nicht nur auf die Beobachtung der Stratosphäre mit dem Schwerpunkt der langfristigen Entwicklung der Ozonschicht. Vielmehr sind mit der

³NDACC: Network for the Detection of Atmospheric Composition Change

Micro-window	Altes Fensterintervall in cm^{-1}		Neues Fensterintervall in cm^{-1}	
MW ₀			2611.60	– 2613.35
MW ₁	2613.70	– 2615.40	2613.70	– 2615.40
MW ₂	2650.60	– 2651.30	2835.55	– 2835.80
MW ₃	2835.50	– 2835.80	2903.82	– 2903.925
MW ₄	2903.60	– 2904.025	2914.70	– 2915.15
MW ₅	2921.00	– 2921.60	2941.51	– 2942.22

Tabelle 7.4: Alte und neue NDACC-Fensterintervalle (Microwindows) für das Spurengas Methan. Das Fenster MW₀ ist ein Kontrollfenster und enthält keine atmosphärisch relevanten Methanlinien [IRW14][Sus11].

Zeit neue Gebiete hinzugekommen, zu denen eine umfassende Messung und Auswertung der Trends vieler Spurengase der gesamten Atmosphäre sowie deren Einfluss auf die Stratosphäre und Troposphäre zählen. Aus den Messungen gehen die Gesamtsäulen der Spurengase und die vertikalen Profile hervor, die den Ausgangspunkt weiterer Analysen bilden. Die Interpretation der Messdaten soll zu neuen Erkenntnissen führen, mit denen sich Verknüpfungen zwischen den Veränderungen der atmosphärischen Zusammensetzung und dem Klimawandel herstellen lassen.

Das NDACC Netzwerk setzt sich aus zahlreichen Gruppen zusammen, deren Aufgabenstellung sich im spektralen Bereich, im Messprinzip und in der Art des Spurengases unterscheidet. Der Mikrowellen- und Infrarotbereich wird ebenso abgedeckt wie der sichtbare und ultraviolette Spektralabschnitt. Die Infrarot-Arbeitsgruppe (IRWG⁴) als fester Bestandteil des Netzwerks setzt hochauflösende Fourier-Transformations-Spektrometer für die Messung von Absorptionsspektren diverser Spurengase im nahen bis mittleren Infrarotbereich ein. Als Strahlungsquelle dient bei diesem Messverfahren die Sonne, deren Strahlungsspektrum durch die Erdatmosphäre zum Teil absorbiert wird. Aus den Signaturen der Spurengase in den gemessenen Spektren lassen sich die Gesamtsäulen sowie die Profilverläufe ableiten. Die Mitglieder der IRWG-Arbeitsgruppe betreiben über 20 weltweit verteilte Spektrometer, zeichnen regelmäßig Absorptionsspektren auf und werten diese aus. Zu den Spurengasen zählen folgende atmosphärisch relevanten gasförmigen Komponenten: O₃, HNO₃, HCl, HF, CO, N₂O, CH₄, HCN, C₂H₆ und ClONO₂. Aus den gemessenen Spektren lassen sich für jede Spezies Gesamtsäulen und vertikale Profile ableiten. Hierfür benötigt man nicht den gesamten aufgenommenen Spektralbereich. Stattdessen beschränkt man sich bei der Auswertung auf eine kleine Anzahl an Fenstern mit geringer Bandbreite (sog. Microwindows), in denen nur wenige Linien enthalten sind. Bei der Auswahl der Fenster ist es besonders wichtig, dass die zu untersuchende Spektrallinie einer Spezies nicht von Spektrallinien anderer Spezies gestört bzw. überlagert werden. Bei der NDACC-Auswertung für Methan hat sich zwischenzeitlich die Position und die Anzahl der Fenster geändert. Tabelle 7.4 enthält sowohl die Intervalle der alten Fenster, die von wenigen Anwendern immer noch verwendet werden, als auch die der neuen Fenster. Das erste Fenster (MW₀) der neuen Definition enthält keine atmosphärisch relevanten Methanlinien und dient lediglich als Kontrollfenster, in der eine Spektrallinie des Wassermoleküls erscheinen sollte.

In den Abbildungen 7.3 und 7.4 sind verschiedene Bereiche eines Atmosphärenspektrums dargestellt, das mit dem FTIR-Spektrometer der Karlsruher Messstation aufgenommen wurde. Das erste Spektrum enthält eine Gesamtübersicht, in der zwei CO₂-Banden zwischen 2400 und 2600 cm^{-1} , Methanbanden zwischen 2600 und 3000 cm^{-1} und Wasserdampfbanden über

⁴IRWG: Infrared Working Group

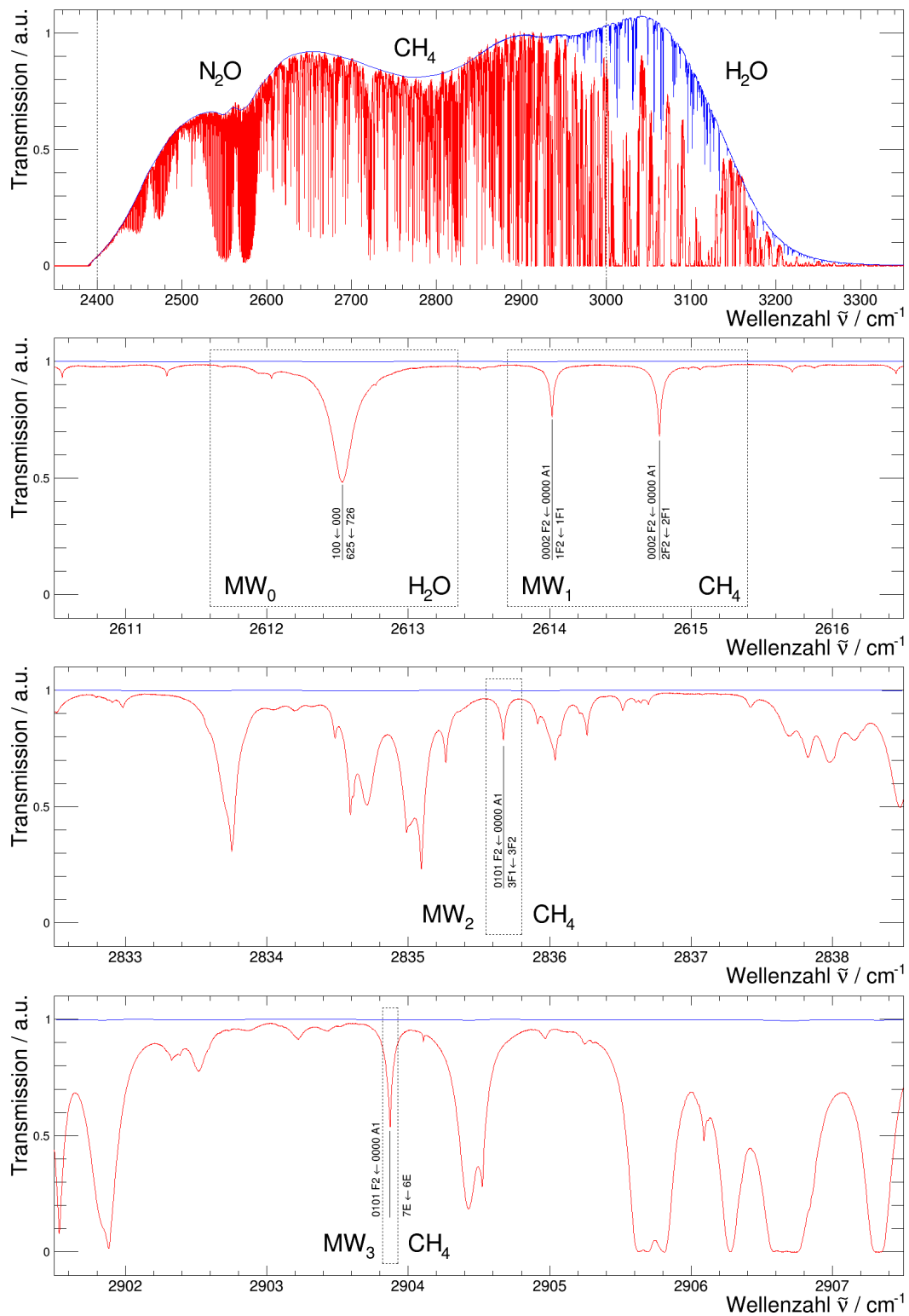


Abbildung 7.3: Ein Atmosphärenspektrum der Messstation aus Karlsruhe (oben) sowie vier Fenster des NDACC-Netzwerks (microwindows), von denen das erste für Wasser (MW₀) und die übrigen drei für Methan (MW₁, MW₂, MW₃) vorgesehen sind.

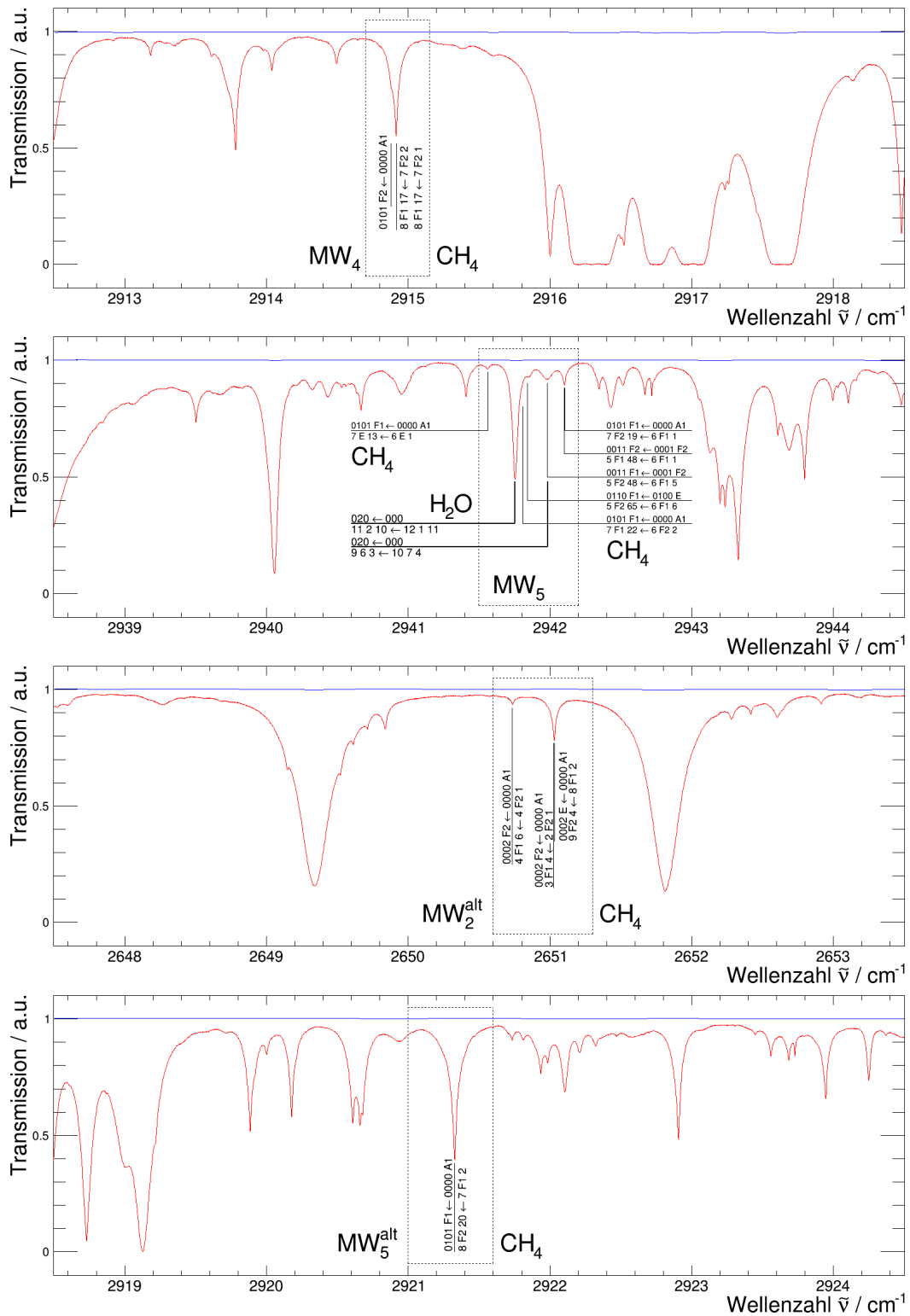


Abbildung 7.4: Vier weitere Fenster des NDACC-Netzwerks, von denen das erste für die Auswertung von Methan (MW₄, das zweite für Wasser (MW₅) verwendet werden. Die letzten beiden Fenster können alternativ bei der Methanauswertung eingesetzt werden (MW₂^{alt}, MW₅^{alt}).

3000 cm^{-1} zu erkennen sind. In den anschließenden spektralen Ausschnitten sind sowohl die neuen als auch die alten NDACC-Fenster abgebildet. Die Positionen der wichtigsten Spektrallinien innerhalb der Fenster wurden mitsamt den Rotations-Vibrationsübergängen in der HITRAN-Notation eingefügt. In sämtlichen spektralen Ausschnitten ist gut zu erkennen, dass die Linienprofile nahe der Resonanzfrequenz häufig sehr schmal sind, weit auslaufende Flügel besitzen und somit einer Lorentz-Verteilung ähneln. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das gemessene Transmissionsspektrum im Wesentlichen von den unteren Atmosphärenschichten dominiert wird, in denen ein hoher Druck vorherrscht. Jedes Linienprofil enthält allerdings auch zusätzliche Informationen aus höheren Schichten. Im Doppler-Regime bei niedrigen Drücken kann der Absorptionsbeitrag zum Spektrum jedoch auf den ersten Blick kaum wahrgenommen werden.

7.3 Gesamtsäulen, Profile und Jahresgänge

Zur Analyse der solaren Absorptionsspektren aus FTIR-Messungen⁵ der bodengebundenen Fernerkundung wurde die Retrieval-Software Proffit⁶ eingesetzt, mit der sich unter anderem auch Gesamtsäulen und vertikale Profile bestimmen lassen. Da die neuen Parameter bisher lediglich an Labormessungen angepasst wurden, steht eine Validierung der neuen Linienliste anhand von Atmosphärenspektren noch aus. Im Folgenden werden die Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung gegenübergestellt, die sich aus der Anwendung der unveränderten HITRAN-Linienliste für Methan und der neuen Linienliste ergeben. Betrachtet werden ausgewählte Einzelbeispiele sowie Jahresgänge der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña, die stellvertretend für die atmosphärischen Bedingungen der Polarregion, der mittleren Breite sowie der Tropen anzusehen sind.

Für alle drei Messstationen sind in Abbildung 7.5 die sechs NDACC-Fenster einer Einzelmessung dargestellt, die neben den gemessenen Atmosphärenspektren auch die synthetischen Spektren aus der HITRAN-Linienliste (rot) sowie diejenigen der neuen Parameterliste für Methan (blau) nach dem Retrieval-Durchlauf enthalten. Direkt unter den solaren Absorptionsspektren sind zudem die jeweiligen Residuen abgebildet, aus denen die aufgeführten Standardabweichungen hervorgehen. Das obere Drittel weist das Retrieval-Ergebnis einer Messung der Messstation in Kiruna aus. In der Mitte sind die Spektren einer Messung aus Karlsruhe aufgeführt, während das untere Drittel das Ergebnis einer Beispielmessung aus Izaña zeigt. Das erste und das letzte spektrale Fenster sind der Auswertung des Wasserdampfs in der Atmosphäre vorbehalten und werden daher nicht weiter betrachtet. Die Residuen dieser exemplarischen Atmosphärenmessungen sind mit der neuen Linienliste abgesehen vom dritten Fenster für die restlichen NDACC-Fenster durchweg gesunken. Im vorletzten Fenster ist mitunter eine deutliche Verbesserung der Residuen zu erkennen, wohingegen die Residuen des dritten Fensters von links mal besser mal schlechter ausfallen. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der noch folgenden Betrachtungen des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, das über ein gesamtes Jahr hinweg ausgewertet wurde. In diesem Zusammenhang sollte noch hervorgehoben werden, dass alle sechs NDACC-Fenster gemeinsam und nicht isoliert voneinander angepasst werden. Einzelne Fenster können somit in Bezug auf die Residuen schlechter ausfallen, obwohl die Residuen aller NDACC-Fenster zusammen genommen reduziert wurden.

Um die Auswirkungen einer Retrieval-Anpassung unabhängig von den zuvor betrachteten schmalbandigen Fenstern beurteilen zu können, wurden drei breitbandige Spektralfenster ausgewählt,

⁵FTIR: Fourier-Transform Infrarotspektrometer

⁶Proffit: <https://www.imk-asf.kit.edu/english/898.php>

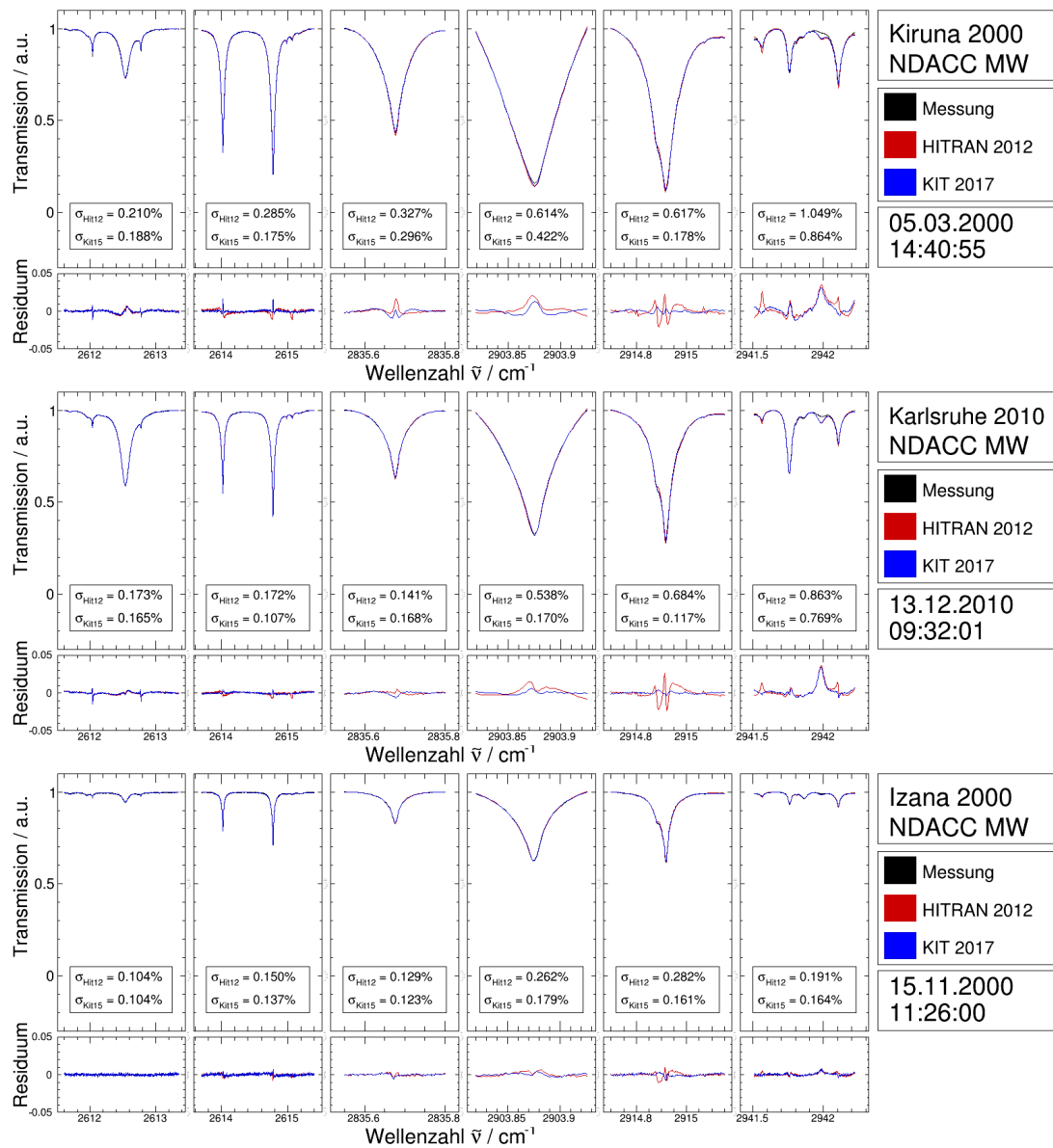


Abbildung 7.5: Gegenüberstellung der sechs spektralen Fenster des NDACC-Netzwerkes mitsamt den Residuen unter Verwendung der HITRAN-Linienliste (rot) und der neuen Methan-Linienliste (blau) für die Messstation in Kiruna (oben), in Karlsruhe (Mitte) und in Izaña (unten).

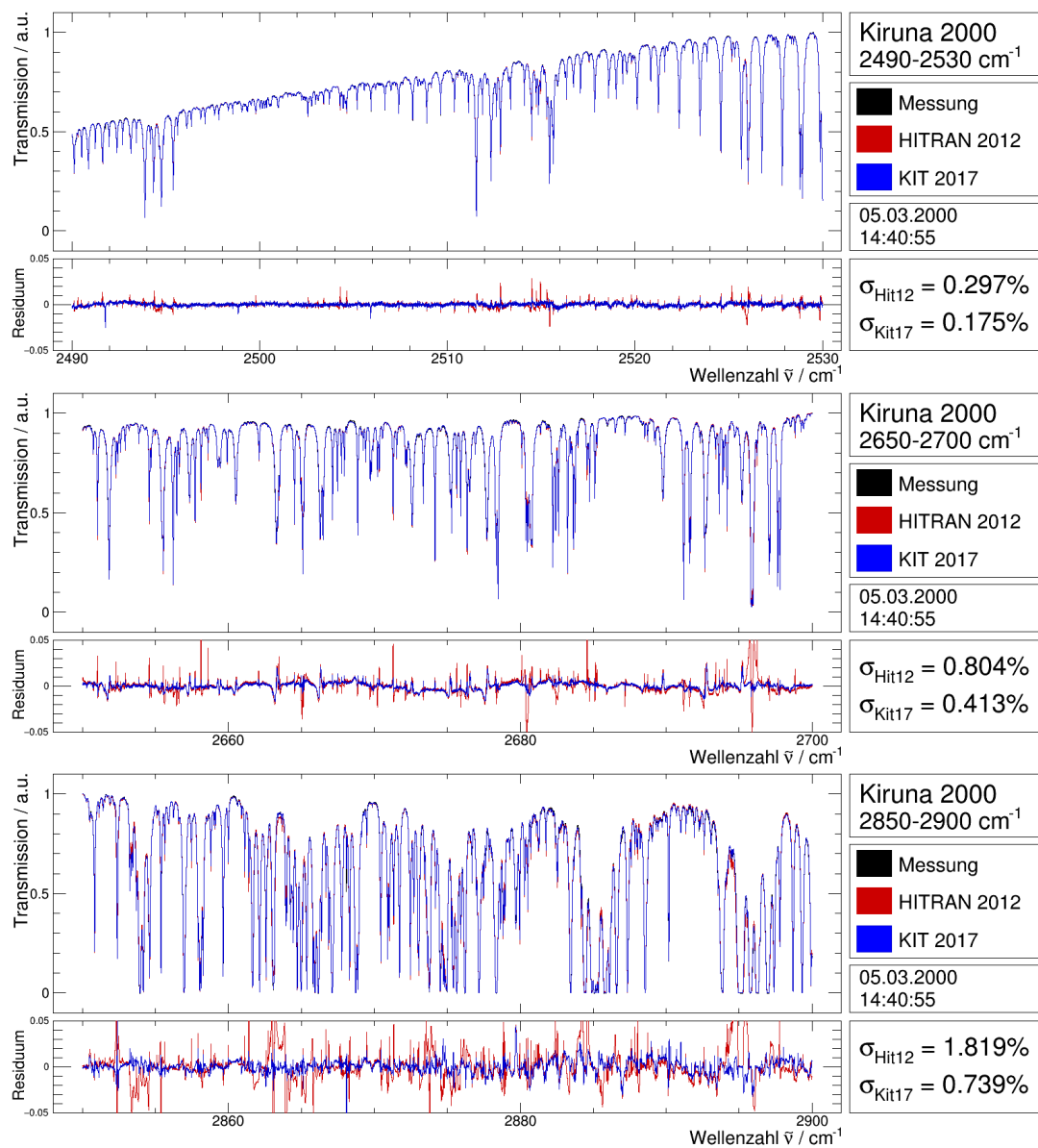


Abbildung 7.6: Breitbandiger Vergleich eines Atmosphärenspektrums der Messstation Kiruna sowie der Residuen unter Verwendung der HITRAN-Linienliste (rot) und der neuen Methan-Linienliste (blau). Die Standardabweichungen der Spektralbereiche 2490 – 2530 cm^{-1} (oben), 2650 – 2700 cm^{-1} (Mitte) und 2850 – 2900 cm^{-1} (unten) sind jeweils auf der rechten Seite der Residuen aufgeführt.

die in Abbildung 7.6 zu sehen sind. Hierfür wurde eine Atmosphärenmessung der Messstation in Kiruna vom März 2000 ausgewählt. Das erste Intervall, das von beiden Seiten von einer N_2O -Bande umschlossen wird (siehe auch Gesamtansicht Abbildung 7.3 oder Labormessung Abbildung 5.5), reicht von 2490 bis 2530 cm^{-1} . Die Standardabweichung des nicht normierten Spektrums wurde von $\sigma_{\text{HIT}} = 0.297\%$ auf $\sigma_{\text{KIT}} = 0.175\%$ gesenkt. Aus den Signal-zu-Rausch-Verhältnissen eines Jahres geht hervor, dass die Standardabweichungen der Messstationen Kiruna für das Jahr 2000 und Karlsruhe für das Jahr 2010 mit der neuen Linienliste um etwa 5% im Sommer und um bis zu 40% im Winter geringer ausfallen als mit der HITRAN-Linienliste. Die Standardabweichungen der Messstation Izaña zeigen hingegen nur einen geringen Jahresgang auf und verbessern sich für das Jahr 2000 nur um wenige Prozent. Hieraus kann geschlossen werden, dass der Wasserdampfanteil in der Atmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die Residuen und infolgedessen auch auf die Gesamtsäulen und vertikalen Profile einer Retrieval-Auswertung hat. Die Anwendung der neuen Methan-Linienliste auf Atmosphärenspektren, die in den Wintermonaten der nördlichen Breiten bei geringen Temperaturen und hohen relativen Luftfeuchtigkeiten aufgezeichnet wurden, führten zu der beschriebenen deutlichen Reduzierung der Residuen, während die Atmosphärenmessungen bei ganzjährig stabilen milden Temperaturen und geringen relativen Luftfeuchtigkeiten, wie sie bei der Messstation Izaña auf Teneriffa vorzufinden sind, nur eine geringe Verminderung der Residuen ergaben.

Das zweite breitbandige Fenster beginnt bei 2650 cm^{-1} und endet bei 2700 cm^{-1} . Im unteren Wellenzahlbereich befindet sich eine schwächere CO_2 -Bande, während im oberen Bereich störende HDO-Banden zum Vorschein kommen. Die Residuen konnten mit der neuen Linienliste in der vorgestellten Beispielmessung von 0.804% auf 0.413% in etwa halbiert werden. Über ein gesamtes Jahr hinweg gesehen beträgt die Verringerung der Residuen für die Messstationen Kiruna und Karlsruhe etwa 10% im Sommer bzw. 40% im Winter. Die Residuen der Atmosphärenspektren der Messstation Izaña konnten im Gegensatz zum ersten breitbandigen Fenster um 15 – 25% deutlich reduziert werden. Hier können die Wasserlinien höherer Intensität, die im betrachteten Spektralbereich der Messungen Izañas enthalten sind, nicht mehr vernachlässigt werden. Insgesamt fällt der Jahresgang der Residuen jedoch im Vergleich zu Kiruna und Karlsruhe etwas geringer aus.

Das letzte breitbandige Intervall von $2850 - 2900\text{ cm}^{-1}$ wird von unten durch eine N_2O -Bande und von oben durch zunehmenden Wassersignaturen begrenzt. Die Absorptionslinien dieses Intervalls gehen zum Teil bereits in die Sättigung. Hier sinkt die Standardabweichung jedoch von 1.819% (HITRAN-Linienliste) auf 0.739% (neue Methanparameter) noch deutlicher als zuvor (siehe Abbildung 7.6 unten). Entsprechendes kann aus den Signal-zu-Rausch-Verhältnissen abgeleitet werden. Diese fallen unter Verwendung der neuen Linienliste um 10 – 50% für die Messungen aus Karlsruhe sowie um 20 – 60% für Kiruna. Für Izaña kann eine Reduzierung um 5 – 25% festgestellt werden. In diesem Spektralbereich sind Wassersignaturen des Isotopologs HDO vorhanden, die für alle drei Messstationen ein noch ausgeprägteren Jahresgang bewirken.

Eine Auswertung der Atmosphärenspektren mit den vom NDACC-Netzwerk empfohlenen schmalbandigen Fenstern⁷ (siehe Tabelle 7.4) lässt eine ähnliche Schlussfolgerung zu. Betrachtet man zunächst das inverse Signal-zu-Rausch-Verhältnis der verschiedenen Linienlisten und setzt diese dann ins Verhältnis zueinander, so erhält man ein Maß für die Reduzierung der Residuen. Die Verhältnisse des inversen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR, NSR⁸) eines gesamten Jahres

⁷https://www.acom.ucar.edu/irwg/IRWG_Uniform_RP_Summary-3.pdf

⁸SNR: Signal-to-Noise Ratio, $1/\text{SNR} = \text{NSR}$: Noise-to-Signal Ratio

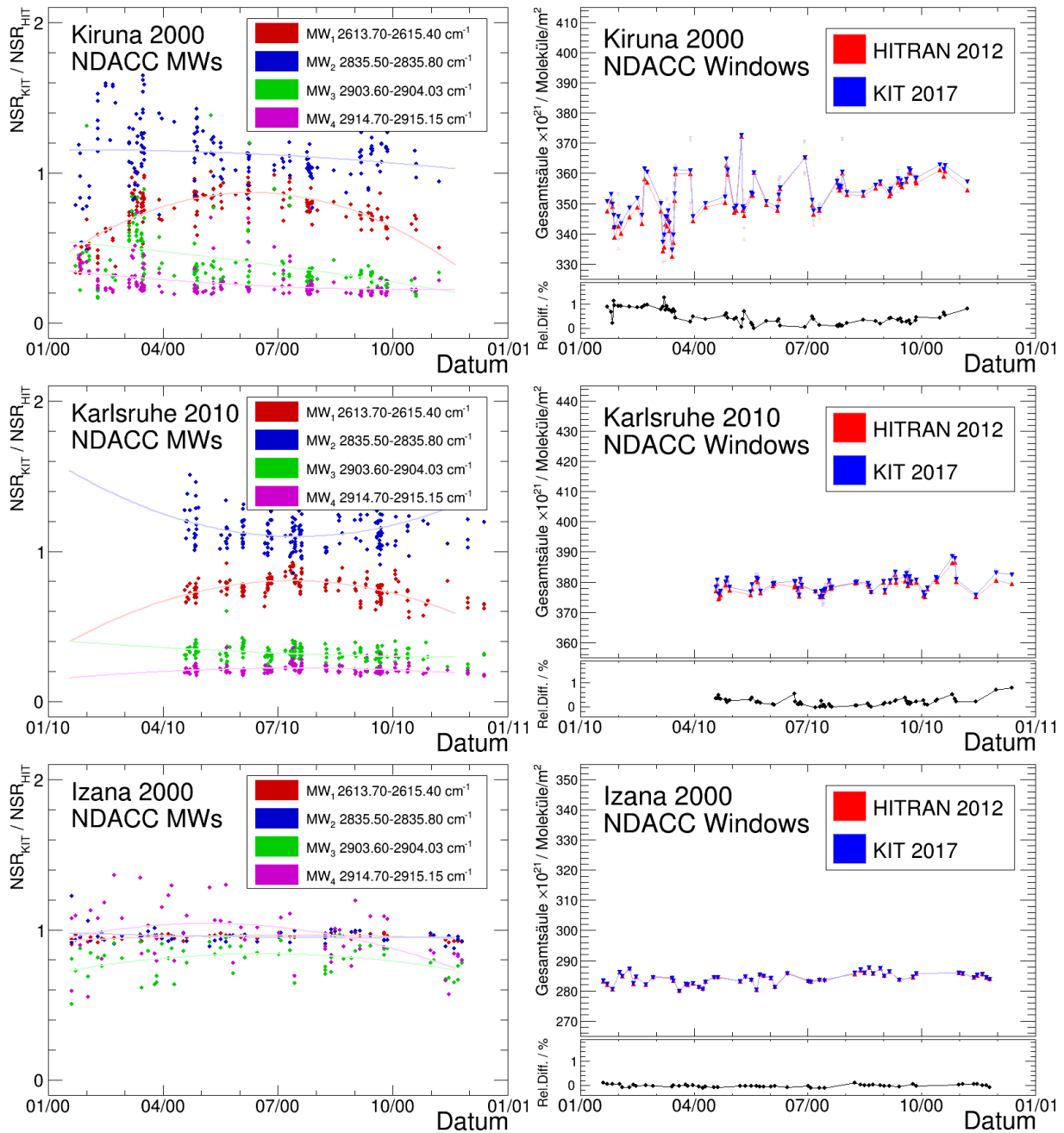


Abbildung 7.7: Verhältnis des inversen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (Noise-to-Signal-Ratio) der HITRAN-Liniendatei (rot) sowie der neuen Liniendatei (blau) für Methan (jeweils links) sowie die Gesamtsäulen eines gesamten Jahres (jeweils rechts, oben) mit der relativen Abweichung (jeweils rechts, unten) für die Messstation Kiruna (oben), Karlsruhe (Mitte) und Izaña (unten).

sind in Abbildung 7.7 auf der linken Seite für alle drei Messstationen dargestellt. Abgebildet sind die ermittelten Verhältnisse der Methanfenster sowie ein an die Datenpunkte angepasstes Polynom zweiter Ordnung. Während die Residuen der einzelnen Fenster für die Messstationen Kiruna und Karlsruhe untereinander erhebliche Unterschiede aufweisen, verbleiben diese für Izaña auf einem Niveau (im Mittel zwischen 80 und 100%). Sowohl für Kiruna als auch für Karlsruhe verbessern sich die Residuen der Fenster MW₃ (grün) und MW₄ (lila) signifikant auf 20% im Vergleich zu den Ergebnissen der HITRAN-Linienliste. Des Weiteren ist für das erste Fenster MW₁ ein Jahresgang erkennbar, der mit den breitbandigen Ergebnissen vergleichbar ist. Dieser nimmt für beide Messstationen im Sommer ein Maximalwert von etwa 80% an und sinkt im Winter auf bis zu 50% ab. Die Residuen des zweiten Fensters MW₂ scheinen sich hingegen für beide Messstationen eher zu verschlechtern. Dieses Fenster enthält lediglich eine vergleichsweise schwache Methanlinie und wird bei der gleichzeitigen Auswertung aller Spektralfenster von den Anderen dominiert. Zudem muss bei dieser Betrachtungsweise beachtet werden, dass das beschriebene Verhältnis der inversen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse sehr leicht hohe Werte annehmen kann, wenn die Residuen bereits sehr klein sind. Legt man z.B. die Residuen der Messstation Karlsruhe aus Abbildung 7.5 (drittes Spektrum von links) zu Grunde, so erhöht sich das Verhältnis der Standardabweichungen um etwa 20%⁹, obwohl keine gravierende Verschlechterung im Spektrum zu erkennen ist. Der Einfluss der einzelnen Fenster auf das Retrieval-Ergebnis und somit auch deren Gewichtung sind zwar unbekannt, dennoch kann man davon ausgehen, dass auch hier die Residuen aller NDACC-Fenster zusammen genommen reduziert werden.

Auf der rechten Seite der Abbildung 7.7 sind schließlich die resultierenden Gesamtsäulen der Messstationen Kiruna (oben), Karlsruhe (Mitte) und Izaña (unten) zu sehen. Direkt unter dem Jahresgang der Gesamtsäulen, die mit der HITRAN-Linienliste (rot) und der neuen Methan-Linienliste (blau) berechnet wurden, ist die relative Differenz in Prozent aufgetragen. Für die Messstationen Kiruna und Karlsruhe ist ein Jahresgang zu erkennen. In den Sommermonaten ist eine Erhöhung der Gesamtsäule im Bereich weniger Promille zu erkennen. In den Wintermonaten hingegen sind die Gesamtsäulen mit der neuen Linienliste um bis zu ein Prozent höher und somit nicht zu vernachlässigen. Izaña hingegen zeigt auch hier einen eher konstanten Wert, der nur selten auf wenige Promille ansteigt und ansonsten nahezu unverändert verläuft.

Abschließend sind in Abbildung 7.8 die vertikalen Profile der Messstationen separat zusammengestellt. Neben dem ganzjährigen Mittel sind auch die vertikalen Profile der einzelnen Messungen in einem helleren Farbton im Hintergrund dargestellt. Die Gegenüberstellung der mittleren vertikalen Profile, die aus der Verwendung der HITRAN-Linienliste (rot) und der neuen Parameterliste (blau) hervorgehen, zeigt Folgendes: Die Unterschiede zwischen den vertikalen Profilen sind für die Messstationen Kiruna und Karlsruhe nur marginal. In der Troposphäre ist ein geringfügig höherer Gradient auszumachen. In der Stratosphäre ist keine Änderung des Profilverlaufs, wohl aber eine geringe Verschiebung zu höheren Volumenmischungsverhältnissen zu erkennen. Dies deckt sich wiederum mit den Ergebnissen der Gesamtsäulen, die sich mit der neuen Linienliste um bis zu ein Prozent erhöhen. Für Izaña fallen die Volumenmischungsverhältnisse der Stratosphäre ebenfalls höher aus, zeigen aber in der Troposphäre ein über die Höhe nahezu konstanten Verlauf, sodass es zu einer Kompensation kommt. Der Gradient ist bis zu einer Höhe von etwa 12 km nahezu Null und ändert sich schlagartig bei 16 km. Dies spricht für ein schnelleres Aufsteigen der Luftmassen in den südlichen Breitengraden, die einem bodennahen chemischen Zersetzungsprozess zuvorkommen. Die grundsätzlichen Unterschiede zwischen den Messstationen, wie sie in Abbildung 7.2 anschaulich zu erkennen sind, bleiben auch mit der

⁹ $\sigma_{KIT}/\sigma_{HIT} = 0.168/0.141 \approx 1.2$

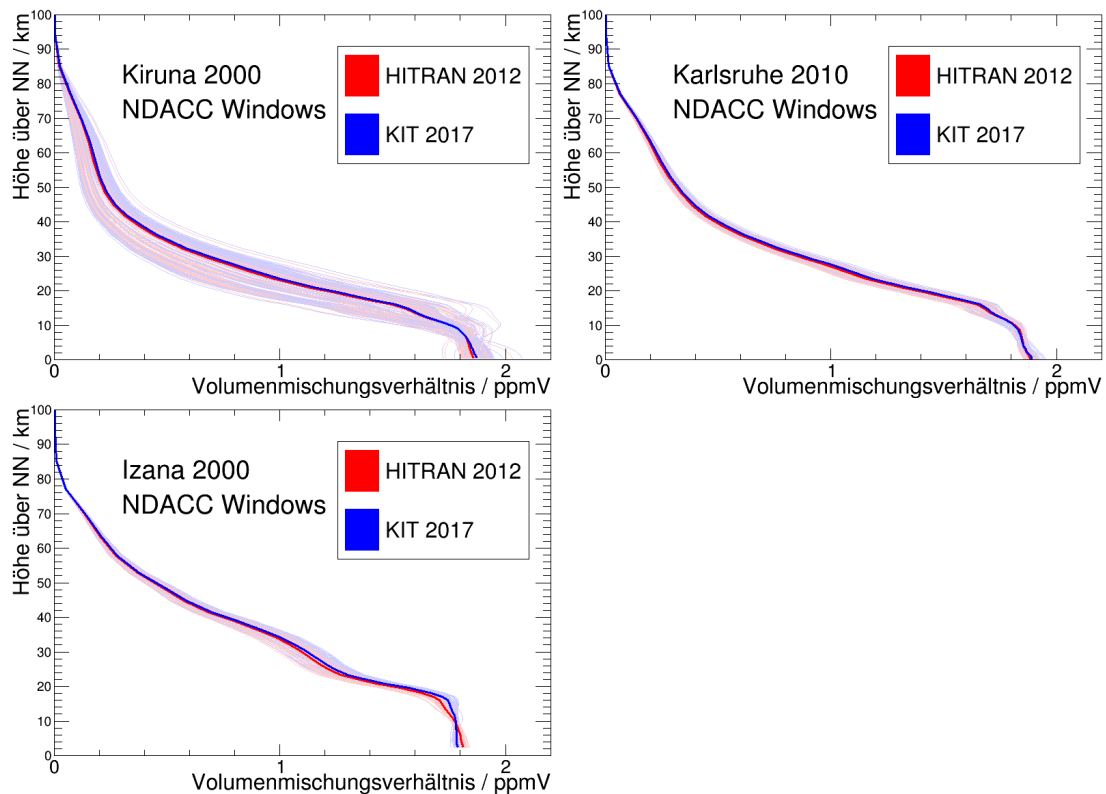


Abbildung 7.8: Vertikale Profile der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña unter Verwendung der HITRAN-Linienliste (Einzelmessung in hellrot, ganzjähriges Mittel in rot) sowie der neuen Methan-Linienliste (Einzelmessung in hellblau, ganzjähriges Mittel in blau).

neuen Methan-Linienliste erhalten.

Zusammenfassend hat die Auswertung der Atmosphärenspektren unterschiedlicher Messstationen gezeigt, dass sich nicht nur die Wahl der Fenster (ein breitbandiges oder mehrere schmalbandige Fenster) sondern auch die Methan-Linienlisten selbst auf die Gesamtsäulen und vertikalen Profile sichtbar auswirken. Zudem ist der Einfluss der in den Fenstern vorhandenen Wassersignaturen mitunter erheblich. Unterschiedliche Linienlisten für Wasser führten in einer vorläufigen Auswertung wieder zu neuen Residuen-Verhältnissen, Gesamtsäulen und vertikalen Profilen. Eine Interpretation der Ergebnisse gestaltete sich daher als schwierig. Die komplexen Zusammenhänge, die sich hieraus ergeben, müssen folglich in einer gesonderten Arbeit eingehender untersucht werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Verbesserung der spektroskopischen Parameter von Methan im mittleren Infrarotbereich, um den gestiegenen Anforderungen der bodengebundenen Fernerkundung in der Messgenauigkeit gerecht zu werden. Die hierfür benötigten hochaufgelösten Labormessungen wurden am Institut für Methodik der Fernerkundung (IMF) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen durchgeführt. Eingesetzt wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer der Firma Bruker Optics (Bruker IFS125HR) in Kombination mit einer direkt am Spektrometer angebrachten Multireflexionszelle, die nicht nur eine variable Einstellung des Absorptionsweges sondern auch eine Temperatureinstellung des Zellengases über einen geregelten Kühl- bzw. Heizkreislauf ermöglichte [Bir12][Loo17].

Zu Beginn des Projektes wurden hochaufgelöste Absorptionsspektren mit reinem Methan bei Raumtemperatur aufgezeichnet, die einen Druckbereich von 0.02 bis 5 mbar abdeckten. Im Anschluss daran wurden Zellenmessungen mit einer definierten Methan-Luft-Mischung von 0.5 % aufgenommen, die Gesamtdrücke zwischen 30 und 1000 mbar bei Raumtemperatur aufwiesen. In einer weiteren Messreihe wurden zudem Absorptionsmessungen bei hohen und tiefen Gastemperaturen durchgeführt, die zur Analyse des Temperaturverhaltens der Profilparameter eingesetzt wurden. Insgesamt standen somit mehr als 30 normierte Transmissionsspektren zur Verfügung, die durch Division aus den gemessenen Hintergrund- und Absorptionsspektren hervorgingen. Eine zusätzliche Nachbearbeitung dieser Transmissionsspektren zur Beseitigung des Channelings sowie der Signaturen von Störgasen war für die anschließende Auswertung unumgänglich.

Aufbauend auf den aktuellen Parameterwerten der HITRAN-Linienliste¹ für Methan [Rot13] wurde eine vorläufige Linienliste kreiert, die sich in zwei wichtigen Punkten vom Original unterschied: Zum einen mussten die Linienpositionen und Intensitäten bestimmter Vibrationsübergänge und Rotationsquantenzahlen korrigiert werden, die deutliche Abweichungen zu den beobachteten Spektrallinien aufwiesen. Diese Parameterwerte wurden teils manuell verändert und teils durch die vorausgesagten Werte der Spektroskopiesoftware MIRS² [Nik03] ersetzt. Zum anderen enthielten die Labormessungen eine große Anzahl von Absorptionslinien, die keiner vorhandenen Linie entsprachen, sodass die Linienliste entsprechend erweitert werden musste. Die neu erstellte Parameterliste mit möglichst guten Anfangswerten bildete schließlich den Ausgangspunkt für die Auswertung der Transmissionsspektren.

Hierfür wurde eine Retrieval-Software auf Basis der Methode der kleinsten Quadrate entwi-

¹HITRAN: high resolution transmission molecular absorption database, <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>

²MIRS: <http://www.iao.ru/mirs/>

ckelt. Zum Einsatz kam eine von Hartmann und Tran veröffentlichte Profilfunktion³ [Tra13], die im Grenzfall neben zahlreichen weiteren Funktionen auch die qSDR-Profilfunktion⁴ sowie die gewöhnliche Voigt-Funktion enthält. Erweitert wurde die Profilfunktion nicht nur um eine Line-Mixing-Näherung erster und zweiter Ordnung [Ros75][Smi81] sondern auch um die Temperaturabhängigkeit aller Parameter. Die Retrieval-Software erlaubte zudem in einem iterativen Prozess die simultane Bearbeitung mehrerer Spektren (Multi-Spektren-Fit) bei gleichzeitiger Anpassung diverser Profilparameter und Spektrallinien. Der Wertebereich der Parameter konnte sowohl über fest vorgegebene Grenzwerte (hard constraints) als auch über einen Strafterm mit absoluten oder relativen Abweichungen zum Ausgangswert (soft constraints) eingeschränkt werden.

In einem Intervall zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} wurden zunächst die Linienpositionen und Intensitäten sowie die Selbst-Parameter mitsamt der Line-Mixing-Näherung erster Ordnung und deren Temperaturabhängigkeiten an die normierten Transmissionsspektren der Rein-Methan-Messungen angepasst. Zu den Selbst-Parametern zählten die druckinduzierte Verbreiterung, Verschiebung, Verjüngung, Verformung sowie der Dicke-Parameter. In diesem Durchlauf wurde zudem der Parameter für das untere Energieniveau der neu hinzugefügten Linien korrigiert. Danach wurden alle Fremd-Parameter anhand der Messungen mit einem Gasgemisch aus Methan und Luft bei Raumtemperatur bearbeitet. Bei den Fremd-Parametern handelte es sich abgesehen von den zuvor Genannten insbesondere auch um die Line-Mixing-Parameter erster und zweiter Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der Fremd-Parameter wurde zu guter Letzt mit den Transmissionsspektren ausgewertet, die den Labormessungen bei hohen und tiefen Temperaturen entstammten. Neben der Linienposition und der Intensität wurden somit in der Summe 9 Selbst-Parameter und 13 Fremd-Parameter für die Anpassung der synthetischen Spektren an die gemessenen Transmissionsspektren eingesetzt.

Über den gesamten Spektralbereich hinweg erlaubte diese Vorgehensweise die Bearbeitung und Verbesserung der Positionen und Intensitäten sowie der Selbst-Parameter von über 30 000 Absorptionslinien, zu denen auch etwa 3 500 neu hinzugefügte Linien zählten, die keinem quantenmechanischen Rotations-Vibrations-Übergang zugeordnet werden konnten. Die Spektrallinien wiesen zudem eine Intensität von mindestens 2×10^{-26} $\text{cm}/\text{molecule}$ auf und konnten daher in mindestens einem der Spektren deutlich vom Rauschen unterschieden werden. Aufgrund der starken Druckverbreiterung des Linienprofils bei den Methan-Luft-Messungen musste die minimale Linienintensität auf 10^{-24} $\text{cm}/\text{molecule}$ angehoben werden, sodass sich die Anzahl der betrachteten Spektrallinien für die Anpassung der Fremd-Parameter auf ungefähr 8 700 reduzierte. Der Anteil der Linien, der für die Auswertung der Line-Mixing-Parameter erster und zweiter Ordnung in Betracht kam und Intensitäten von mindestens 10^{-23} $\text{cm}/\text{molecule}$ erforderte, fiel mit etwa 3 200 entsprechend geringer aus.

Aus einem Vergleich der neuen Profilparameter mit den ursprünglichen HITRAN-Werten geht hervor, dass sich einige Linienpositionen und Intensitäten erwartungsgemäß deutlich voneinander unterscheiden. Die Differenzen in der Linienposition betragen mitunter mehrere Wellenzahlen (siehe MIRS-Software), während sich die Linienintensitäten in einigen Fällen um bis zu zwei Größenordnungen unterscheiden können. Die Annahme, dass die neu hinzugefügten Linien den heißen Banden des betrachteten spektralen Abschnitts angehören, kann nach Auswertung der gefitteten unteren Energieniveaus noch einmal bekräftigt werden. Nach der Anpassung der druckin-

³pCqSDRP: partially Correlated quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

⁴qSDRP: quadratic Speed-Dependent Rautian-Profile

duzierten Selbst-Verbreiterung konnte zudem festgestellt werden, dass die neuen Parameterwerte der heißen Banden einer bestimmte Vibrationssymmetrie mit der Rotationsquantenzahl abnehmen (und nicht wie zuvor zunehmen). Dies entspricht auch dem zu erwartenden Verlauf, wie er bei den kalten Banden oder aber bei den heißen Banden der übrigen Vibrationssymmetrien zu beobachten ist, und kann daher als Korrektur der theoretischen Annahmen in der HITRAN-Liste angesehen werden. Bei den Parametern, die über die Voigt-Funktion hinausgehen, kann folgendes festgehalten werden: Die Verjüngung des Linienprofils bei den Rein-Methan-Messungen mit niedrigen Drücken (Doppler- und Dicke-Regime) wird dem Dicke-Effekt entsprechend vorwiegend vom Frequenzparameter geschwindigkeitsändernder Stöße abgefangen (Dicke-Parameter), während bei den Methan-Luft-Messungen mit hohen Drücken (Lorentz-Regime) der Parameter für die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckverbreiterung dominiert.

In Bezug auf die Residuen konnte mit den zusätzlich zur Verfügung stehenden Parametern der erweiterten Profilkfunktion für alle Labormessungen über den gesamten Spektralbereich eine mitunter deutliche Reduzierung erreicht werden. Obwohl sich die Residuen innerhalb diverser Liniencluster mit erheblichem Line-Mixing nicht immer optimal beseitigen ließen, weisen sie dennoch auch in diesen anspruchsvollen Bereichen eine signifikante Verbesserung auf. Vorläufige Anwendungen der neuen Methan-Linienliste auf Atmosphärenmessungen, die von drei unterschiedlichen Messstationen der bodengebundenen Fernerkundung aufgenommen wurden, haben bereits gezeigt, dass sich die Residuen innerhalb der eng bemessenen NDACC-Fenster sowie in ausgewählten breitbandigen Fenstern ebenfalls reduzieren. Weiterhin wurden Gesamtsäulen, vertikale Profile und Jahresgänge der Linienlisten miteinander verglichen, die jeweils mit den NDACC-Fenstern ausgewertet wurden. Die Gesamtsäulen unterscheiden sich hierbei um bis zu ein Prozent, während die vertikalen Profile mit der neuen Linienliste in bodennahen Regionen im Mittel einen kleineren Gradienten aufweisen. Mit dem Ergebnis dieser Arbeit wird der bodengebundenen Fernerkundung somit eine neue verbesserte Linienliste für Methan bereit gestellt, mit der sich die Genauigkeit der Auswertung atmosphärischer Absorptionsspektren den gestiegen Anforderungen entsprechend steigern lässt.

Für zukünftige Arbeiten sollten falls möglich alternative Line-Mixing-Näherungen aus neuen theoretischen Modellen in Betracht gezogen werden, mit denen sich die problematischen Bereiche innerhalb der Liniencluster besser in den Griff bekommen lassen. Eine derartige Profilkfunktion sollte zudem möglichst einfach gestaltet sein und darf aufgrund der hohen Anzahl an Spektrallinien nicht allzu viele zusätzliche Parameter in Anspruch nehmen. Eine Matrixform, wie sie in der Theorie des Line-Mixings in Form der Relaxationsmatrix vorkommt, sollte in der Regel vermieden werden, da sie sich nur bedingt in einer iterativ aufgebauten Retrieval-Software einsetzen lässt. Für den Endanwender gilt zudem, dass die Implementierung der Profilkfunktion für andere Softwareanwendungen ohne großen Aufwand bewerkstelligt werden kann (z.B. für die atmosphärische Fernerkundung).

Offen bleibt jedoch auch, ob die linearen Ansätze für die Temperaturabhängigkeit einiger Profilparameter gerechtfertigt sind, oder ob stattdessen genauere Temperaturmodelle verwendet werden sollten. Vorausgesagte Linienpositionen und Intensitäten aus neuen theoretischen Berechnungen könnten schließlich dazu beitragen, die Fehler einiger problematischer Vibrationsübergänge und Rotationsquantenzahlen zu reduzieren und die fehlenden Linien der heißen Banden zu ergänzen. Eine fehlerhafte Zuordnung der Absorptionslinien ließe sich zudem mit Labormessungen vermeiden oder zumindest einschränken, die nicht nur mit reinem Methan sondern auch separat für die einzelnen Methanisotopologe aufgenommen werden. Weiterhin sind Messungen mit einer höheren Auflösung, einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis oder einer feineren

Abstufung der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen denkbar. Die Auswertung von Absorptionslinien mit noch geringerer Intensität wäre allerdings eher von theoretischem Interesse als von der praktischen Nutzbarkeit in der Atmosphärenphysik. Die Umsetzbarkeit dieser Punkte bleibt letztendlich aber auch eine Frage der Rechnerkapazität und -geschwindigkeit sowie der zur Verfügung stehenden Projektmittel und Zeit.

Anhang A

Ergänzungen zur Spektroskopie

A.1 Wirkungsquerschnitt, Dipolmoment und Oszillatorstärke

Ausgangspunkt für die Herleitung des Wirkungsquerschnitts als Funktion des Dipolmoments soll wie zu Beginn des Kapitels 2 ein nicht-entartetes Zwei-Niveau-System mit N Molekülen pro Volumeneinheit sein. Sei N_0 die Molekülkonzentration im Grundzustand, N_1 die entsprechende Moleküldichte im angeregten Zustand und σ der Wirkungsquerschnitt für diesen Übergang, dann ist der lineare Absorptionskoeffizient α aus (2.13) proportional zum Wirkungsquerschnitt σ und zur Differenz der Molekülkonzentrationen [Ber05]:

$$\alpha = \sigma(N_0 - N_1) . \quad (\text{A.1})$$

Der Wirkungsquerschnitt hat somit die Einheit einer Fläche und wird üblicherweise in cm^2 angegeben. Gemäß Gleichung (2.13) sowie Gleichung (A.1) lässt sich der spektrale Wirkungsquerschnitt σ_ν unter Angabe des Atmosphärendrucks P und der absoluten Temperatur T durch Messung der Intensitäten I_0 bzw. I vor und nach einer Gaszellenprobe der Schichtdicke d wie folgt berechnen [Orp03]:

$$\sigma_\nu(T, P) = \frac{1}{N(T, P) d} \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu, T, P)} \right) .$$

Die Molekülkonzentration N kann dann näherungsweise über das ideale Gasgesetz ermittelt werden:

$$N(T, P) = \frac{P}{k_B T} .$$

Bei dieser Methode bleibt allerdings der Einfluss des Messinstrumentes auf das Spektrum unberücksichtigt (siehe Kapitel 4).

Betrachtet man nun ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment, das sich in einem zeitabhängigen elektrischen Feld befindet. Die Komponenten des elektrischen Dipolmoments $\vec{\mu}_e$ mit den Ladungen q_i der einzelnen Molekülatome entlang der Hauptachsen x , y und z seien:

$$\mu_x = \sum_j x_j q_j , \quad \mu_y = \sum_j y_j q_j , \quad \mu_z = \sum_j z_j q_j .$$

Die potentielle Energie des Moleküls entspricht dann dem Produkt aus elektrischem Dipolmoment $\vec{\mu}_e$ und elektrischer Feldstärke \vec{E} . Gesucht wird die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(t) .$$

Der hier verwendete zeitabhängige Hamilton-Operator \hat{H} setzt sich wiederum aus einem zeitunabhängigen Term \hat{H}_0 und einem zeitabhängigen Störungsterm \hat{H}' zusammen:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) .$$

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n , \quad \hat{H}_0 = \sum_j \frac{1}{2m_j} (-\hbar^2\nabla_j^2 + V)$$

mit den Energieeigenwerten E_0 und E_1 sei gegeben durch die Wellenfunktion des unteren und des oberen Zustands ψ_0 bzw. ψ_1 . Der zeitabhängige Störungsterm der Schrödinger-Gleichung entspricht dann der zeitabhängigen potentiellen Energie des Moleküls [Ber05][Pen59]:

$$\hat{H}'(t) = -\vec{\mu}_e \vec{E}(t) = \sum_j \frac{ie\hbar}{m_j c} \vec{A}_j \cdot \nabla_j ,$$

mit dem Nabla-Operator ∇ und dem Vektorpotential \vec{A} . Hierin enthalten sind bereits diverse Näherungen bezüglich des elektrischen Feldes, die eine vereinfachte Fortsetzung der Rechnung ermöglichen. Es wurde z.B. angenommen, dass die Wellenlänge des oszillierenden elektrischen Feldes groß ist gegenüber den Dimensionen des Moleküls, sodass abweichende Feldstärken an verschiedenen Orten des Moleküls vermieden werden. Die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung lautet dann:

$$\Psi(t) = \sum_n c_n(t)\psi_n \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) ,$$

mit einem zeitabhängigen Koeffizienten c_n . Die Wahrscheinlichkeit dafür, das Molekül nach einer Zeit t in einem bestimmten Zustand vorzufinden, lässt sich aus diesen Koeffizienten ableiten. Nach ausgiebiger Rechnung folgt [Pen59]:

$$c_m^* c_m = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \mu_{mn}^2 \rho_\nu t \stackrel{!}{=} B_{n \rightarrow m} \rho_\nu t , \quad \text{mit} \quad \mu_{mn} = \langle \Psi_n | \vec{\mu}_e | \Psi_m \rangle .$$

Die Einsteinkoeffizienten A und B aus Gleichung (2.7) bzw. (2.11) können dann als Funktion des Übergangsdipolmoments formuliert werden:

$$A_{1 \rightarrow 0} = \frac{16\pi^3 \nu_{10}^3}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \mu_{10}^2 , \quad B_{1 \rightarrow 0} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 , \quad B_{1 \leftarrow 0} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 .$$

Für das hier angenommene elektrische Feld ist der Wirkungsquerschnitt in der Näherung eines elektrischen Dipols definitionsgemäß proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments μ_{10} und zur Frequenz ν_{10} [Ber05]:

$$\sigma_{10} = \frac{h\nu_{10}}{c} B_{n \leftarrow m} = \frac{2\pi^2 \nu_{10}}{3\epsilon_0 \hbar c} \mu_{10}^2 .$$

Erweitert man nun die Anzahl der möglichen Energieniveaus, die einen Entartungsgrad g_n bzw. g_m für den oberen bzw. unteren Zustand aufweisen, und lässt beliebige Rotations-Vibrationsübergänge zu, so erhält man unter Berücksichtigung des Linienprofils g einen spektralen bzw. totalen Wirkungsquerschnitt der Form [Ber05]:

$$\sigma_\nu = \frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2 \nu_{nm}}{3\epsilon_0 \hbar c} \mu_{nm}^2 g(\nu - \nu_{nm}) , \quad \sigma_{nm} = \int \sigma_\nu d\nu = \frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2 \nu_{nm}}{3\epsilon_0 \hbar c} \mu_{nm}^2 ,$$

	$A_{n \rightarrow m}$	$B_{n \rightarrow m}$	$B_{n \leftarrow m}$	σ_{nm}	μ_{nm}^2	f_{nm}
$A_{n \rightarrow m}$	1	$\frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{8\pi \nu_{nm}^2}{c^2}$	$\frac{16\pi^3 \nu_{nm}^3}{3\varepsilon_0 h c^3}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{2\pi e^2 \nu_{nm}^2}{\varepsilon_0 m_e c^3}$
$B_{n \rightarrow m}$	$\frac{c^3}{8\pi h \nu_{nm}^3}$	1	$\frac{g_m}{g_n}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{c}{h \nu_{nm}}$	$\frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{nm}}$
$B_{n \leftarrow m}$	$\frac{g_n}{g_m} \frac{c^3}{8\pi h \nu_{nm}^3}$	$\frac{g_n}{g_m}$	1	$\frac{c}{h \nu_{nm}}$	$\frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2}$	$\frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{nm}}$
σ_{nm}	$\frac{g_n}{g_m} \frac{c^2}{8\pi \nu_{nm}^2}$	$\frac{g_n}{g_m} \frac{h \nu_{nm}}{c}$	$\frac{h \nu_{nm}}{c}$	1	$\frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2 \nu_{nm}}{3\varepsilon_0 h c}$	$\frac{e^2}{4\varepsilon_0 m c}$
μ_{nm}^2	$\frac{3\varepsilon_0 h c^3}{16\pi^3 \nu_{nm}^3}$	$\frac{3\varepsilon_0 h^2}{2\pi^2}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{3\varepsilon_0 h^2}{2\pi^2}$	$\frac{g_m}{g_n} \frac{3\varepsilon_0 h c}{2\pi^2 \nu_{nm}}$	1	$\frac{g_m}{g_n} \frac{3he^2}{8\pi^2 m_e \nu_{nm}}$
f_{nm}	$\frac{g_n}{g_m} \frac{\varepsilon_0 m_e c^3}{2\pi e^2 \nu_{nm}^2}$	$\frac{g_n}{g_m} \frac{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{nm}}{e^2}$	$\frac{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{nm}}{e^2}$	$\frac{4\varepsilon_0 m c}{e^2}$	$\frac{g_n}{g_m} \frac{8\pi^2 m_e \nu_{nm}}{3he^2}$	1

Tabelle A.1: Übersicht aller Relationen zwischen den Einsteinkoeffizienten $A_{n \rightarrow m}$ für die spontane Emission, $B_{n \rightarrow m}$ für die induzierte Emission, $B_{n \leftarrow m}$ für die Absorption, dem Wirkungsquerschnitt σ_{nm} , dem quadratischen Übergangsdipolmoment μ_{nm}^2 und der Oszillatorstärke f_{nm} . Ein Parameter der linken Spalte ist gleich dem Produkt aus einem Parameter der oberen Zeile und dem entsprechenden Feld beider Parameter in der Tabelle.

mit dem Übergangsdipolmoment μ_{nm} , der Resonanzfrequenz ν_{nm} , dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Dielektrizitätskonstanten ε_0 im Vakuum. Die spektralen Einsteinkoeffizienten A und B sind dann ebenfalls proportional zum quadratischen Übergangsdipolmoment. Für den Einsteinkoeffizienten B der induzierten Emission erhält man [Hil82]:

$$(B_{n \leftarrow m})_\nu = \frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \mu_{nm}^2 g(\nu - \nu_{nm}) .$$

Mit den Gleichungen aus (2.11) können die Einsteinkoeffizienten für die Absorption und die spontane Emission bestimmt werden:

$$(A_{n \rightarrow m})_\nu = \frac{16\pi^3 \nu_{nm}^3}{3\varepsilon_0 h c^3} \mu_{nm}^2 g(\nu - \nu_{nm}) , \quad (B_{n \rightarrow m})_\nu = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \mu_{nm}^2 g(\nu - \nu_{nm}) .$$

Die über den gesamten Spektralbereich integrierten Einsteinkoeffizienten sind dann [Rot06]:

$$A_{n \rightarrow m} = \frac{16\pi^3 \nu_{nm}^3}{3\varepsilon_0 h c^3} \mu_{nm}^2 , \quad B_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \mu_{nm}^2 , \quad B_{n \leftarrow m} = \frac{g_n}{g_m} \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \mu_{nm}^2 . \quad (\text{A.2})$$

Die dimensionslose Größe der Oszillatorstärke f stellt schließlich ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen und der elektromagnetischen Strahlung dar. Die Definition der Oszillatorstärke erfolgt über den Einsteinkoeffizienten A bzw. über das quadratische Übergangsdipolmoment [Hak06][Rot06]:

$$f_{nm} = \frac{g_n}{g_m} \frac{8\pi^2}{3} \frac{m_e}{h e^2} \nu_{nm} \mu_{nm}^2 = \frac{g_n}{g_m} \frac{\varepsilon_0 m_e}{2\pi e^2} \frac{c^3}{\nu_{nm}^2} A_{n \rightarrow m} ,$$

mit der Resonanzfrequenz ν_{nm} , der Elementarladung e , der Elektronenmasse m_e , der Lichtgeschwindigkeit c und der elektrischen Feldkonstante ε_0 im Vakuum. Eine Übersicht über die zahlreichen Umrechnungsmöglichkeiten zwischen den Einsteinkoeffizienten, dem Wirkungsquerschnitt, dem quadratischen Übergangsdipolmoment und der Linienintensität ist in Tabelle A.1

enthalten. Ein Parameter der linken Spalte ist gleich dem Produkt aus einem Parameter der oberen Zeile und dem entsprechenden Feld beider Parameter in der Tabelle.

A.2 Statistisches Gewicht

Die Stabilität von Atomkernen lässt sich mit der halbempirischen Massenformel (Bethe-Weizsäcker-Formel) über die Bindungsenergie der Nukleonen bestimmen (Tröpfchenmodell) [Pov06]. Ist die Anzahl der Nukleonen eines Atomkerns gerade, so ist die Kernspinquantenzahl ganzzahlig. Ist die Anzahl der Protonen und die der Neutronen zudem gerade (gg-Kern), so ist der Kernspin gleich Null. Kerne mit einer geraden Protonen- und Neutronenzahl sind durch Bildung von Proton-Proton- bzw. Neutron-Neutron-Paaren mit antiparallelen Drehimpulsen energetisch am stabilsten und besitzen daher kein magnetisches Moment. Für das Hauptisotop des Kohlenstoffatoms erhält man demzufolge $I_x({}^{12}_6\text{C}) = 0$. Bei einer ungeraden Protonen- und Neutronenzahl (uu-Kerne) ist es nicht mehr möglich, gleichartige Nukleonen paarweise mit entgegengesetztem Drehimpuls anzuordnen, sodass häufig ein Gesamtspin größer Null im Grundzustand zustande kommt. Deuterium hat folglich die Kernspinquantenzahl $I_x({}^2_1\text{H}) = 1$. Bei einer ungeraden Anzahl an Nukleonen ist die Kernspinquantenzahl halbzahlig (gu- und ug-Kerne). Ein Wasserstoffatom im Grundzustand hat somit die Kernspinquantenzahl $I_x({}^1_1\text{H}) = 1/2$. Die Kernspinquantenzahl des Kohlenstoffisotops ${}^{13}_6\text{C}$ lautet dann $I_x({}^{13}_6\text{C}) = 2$. Der Entartungsgrad eines Molekülzustands hängt unter anderem von den Kernspinquantenzahlen der Molekülisotope ab und wird z.B. bei der Berechnung der inneren Zustandssumme benötigt, die im weiteren Verlauf des Abschnitts genauer betrachtet wird.

Die Entartung eines quantenmechanischen Zustands wird durch das statistische Gewicht g berücksichtigt, das sich aus dem Produkt dreier Faktoren zusammensetzt: dem statistischen Gewicht des Elektronenzustands g_e , des Vibrationszustands g_{vib} und des Rotationszustands g_{rot} :

$$g = g_e g_{\text{vib}} g_{\text{rot}} .$$

In der HITRAN-Datenbank wird das statistische Gewicht g eines bestimmten Energiezustands, dessen Elektronen-, Vibrations- und Rotationszustände vollständig zugeordnet werden können, gleichgesetzt mit dem statistischen Gewicht des Rotationsübergangs, das als Funktion der Rotationsquantenzahl J dargestellt werden kann. Wenn für eine bestimmte Spezies keine Hyperfeinstruktur in der entsprechenden Linienliste aufgeführt wurde (z.B. für Methan), dann ist das gesamte statistische Gewicht gegeben durch [Rot06]:

$$g = g_{\text{rot}} = g_J = (2J + 1) g_s g_i ,$$

mit dem vom Zustand des Kernspins unabhängigen statistischen Gewicht g_i und dem vom Zustand des Kernspins abhängigen statistischen Gewicht g_s in Abwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes. Zustandsabhängige Faktoren treten bei Systemen auf, in denen die Rotationswellenfunktion mit einigen Kernwellenfunktionen des Moleküls koppelt. Derartige Kopplungen treten üblicherweise bei Spezies auf, die bestimmte Symmetriebedingungen erfüllen. Geeignete Symmetrien der Gesamtfunktion sind nur für wenige Produkte aus Rotations- und Kernwellenfunktionen gegeben. Für einige Molekülspezies ergeben sich so unterschiedliche Gewichte für gerade und ungerade Symmetriezustände [Gam03].

Das zustandsunabhängige Gewicht g_i entsteht durch den Spin der Atomkerne eines Moleküls, die durch die Symmetrioperationen der Punktgruppe nicht vertauscht werden können. Berechnet

wird es als Produkt über die Anzahl n solcher Atomkerne, dessen Terme aus dem doppelten Kernspin I_n plus Eins bestehen, d.h. [Her45]:

$$g_i = \prod_n (2I_n + 1) .$$

Bei den Methanisotopologen $^{12}_6\text{CH}_4$ und $^{13}_6\text{CH}_4$ bleibt lediglich das Kohlenstoffatom, das sich im Zentrum des Moleküls befindet, durch die Symmetrioperationen unverändert. Das zustandsunabhängige Gewicht des Hauptisotopologs $^{12}_6\text{CH}_4$ ist somit $g_i(I_x = 0) = 1$, während das Gewicht des Isotopologs $^{12}_6\text{CH}_4$ mit $g_i(I_x = 1/2) = 2$ aufgrund des positiven halbzahligen Kernspins doppelt so groß ist. Das dritthäufigste Methanisotopolog $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ hat neben dem Kohlenstoffatom ein weiteres Atom, das unverändert bleibt: das Wasserstoffisotop ^2_1H (Deuterium). Das Wasserstoffisotop für sich genommen hat ein vom Zustand des Kernspins unabhängiges Gewicht von $g_i(^2_1\text{H}) = 3$. Das Produkt, das aus den Termen für den Kohlenstoffkern und für den Wasserstoffkern besteht, führt zum statistischen Gesamtgewicht von $g_i(^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = 1 \cdot 3 = 3$. Zusammenfassend lassen sich die Entartungsgrade der Methanisotopologe wie folgt formulieren:

$$g(^{12}_6\text{CH}_4) = (2J + 1) g_s , \quad g(^{13}_6\text{CH}_4) = 2(2J + 1) g_s , \quad g(^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = 3(2J + 1) g_s .$$

Das zustandsabhängige Gewicht g_s , das in diesen Gleichungen noch fehlt, hängt vom Kernspin identischer Atomkerne ab, die durch die Symmetrioperationen der Punktgruppe des Moleküls vertauscht werden können. Es können allerdings nicht alle Kernspinzustände einem konkreten Rotationsniveau zugeordnet werden, sodass die Gewichte je nach Übergang variieren können und alternierende Intensitätssprünge im Spektrum hervorrufen. Für ein Fermi-System mit zwei identischen Atomkernen und halbzahligen Kernspins ist das zustandsabhängige Gewicht eines Moleküls, das lediglich ein Paar identischer Atomkerne besitzt und ein symmetrisches Rotationsniveau aufweist, gegeben durch [Rot06]:

$$g_s = \frac{1}{2} [(2I_x + 1)^2 - (2I_x + 1)] .$$

Entsprechendes gilt auch für ein Bose-System mit ganzzahligen Kernspins und asymmetrischen Rotationsniveaus. Das zustandsabhängige Gewicht für ein Fermi-System mit halbzahligen Kernspins und asymmetrischen Niveaus bzw. für ein Bose-System mit ganzzahligen Kernspins und symmetrischen Niveaus ist hingegen:

$$g_s = \frac{1}{2} [(2I_x + 1)^2 + (2I_x + 1)] .$$

Ein Wassermolekül H_2O besitzt z.B. genau ein Paar identischer Wasserstoffkerne und hat den Gleichungen zufolge 1-fach entartete gerade Zustände und 3-fach entartete ungerade Zustände [Gam03]. Die Symmetrieeigenschaften des Methanmoleküls sind allerdings wesentlich komplizierter (dies gilt insbesondere für das Methanisotopolog CH_3D), sodass die Voraussetzungen für die Verwendung dieser Gleichungen nicht mehr gegeben sind.

Eine Methode für die Berechnung des statistischen Gewichts vielatomiger Moleküle besteht darin, bestimmte Methoden der Gruppentheorie zur Lösung des Problems heranzuziehen. Die Wellenfunktion Ψ eines vielatomigen Moleküls kann näherungsweise als Produkt der Wellenfunktionen für den Elektronenzustand (inkl. Elektronenspin), für den Vibrations- und Rotationszustand sowie für den Translations- und Kernspinzustands ausgedrückt werden (Born-Oppenheimer Näherung):

$$\Psi = \Psi_E \Psi_V \Psi_R \Psi_T \Psi_S .$$

Durch Permutation identischer Atomkerne können zahlreiche Wellenfunktionen gewonnen werden, mit denen der Zustand des Moleküls ebenfalls beschrieben werden kann. Einige Wellenfunktionen, die aus den zulässigen Permutationen identischer Molekülkerne hervorgehen, lassen sich allerdings als Linearkombination anderer Lösungen zusammensetzen. Nach dem Pauli-Prinzip ist die Wellenfunktion eines quantenmechanischen Zustands bezüglich der Vertauschung identischer Fermionen antisymmetrisch. Dies gilt somit auch für die Wellenfunktionen des Methanisotopologs $^{12}_6\text{CH}_4$ mit den vier fermionischen Wasserstoffkernen (Protonen). Der Entartungsgrad eines Energieniveaus resultiert aus der Anzahl an Wellenfunktionskombinationen, die zu den richtigen Symmetrieeigenschaften des Quantensystems führen. Diesen erhält man durch folgende Vorgehensweise: Man bestimmt zunächst die zulässigen Kombinationen einer gegebenen Energie für eine feste Atomkonfiguration, sodass es den Symmetriebedingungen bezüglich der Permutation identischer Teilchen genügt. Diesen Permutationen können bestimmte Moleküldrehungen zugeordnet werden, da die Atomkonfiguration vorerst unverändert bleiben soll. Im zweiten Schritt werden dann sämtliche Kombinationen gesucht, die sich für die restlichen Atomkonfigurationen ergeben und ebenfalls die gesuchten Symmetrieeigenschaften aufweisen. Hierfür können die Methoden der Gruppentheorie eingesetzt werden. Vereinfachend kommt hinzu, dass die Symmetrie der gesamten Wellenfunktion Ψ aus den einzelnen Symmetrien der Wellenfunktionen $\Psi_E, \Psi_V, \Psi_R, \Psi_T, \Psi_S$ hervorgeht. Die Suche nach dem zustandsabhängigen statistischen Gewicht g_i vielatomiger Moleküle verlagert sich somit auf die Suche nach den Symmetrieeigenschaften der Kernspinfunktionen [Wil35]. An dieser Stelle kann schon vorweggenommen werden, dass die Rotationszustände der Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$ und $^{13}_6\text{CH}_4$ drei unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d (tetraedrischer, symmetrischer Kreisell) zugeordnet werden können, die mit A, E und F bezeichnet werden. Eine weitere Unterteilung der irreduziblen Darstellung erfolgt über das Vorzeichen des Charakters eines Spiegeloperators. Dieser kann in der Charaktertafel der Symmetriegruppe T_d für die Symmetrien A und F den Wert ± 1 annehmen. Die betroffenen Symmetrien erhalten zur Unterscheidung einen Index: A_1, A_2, F_1 und F_2 (näheres hierzu im Abschnitt 2.5 zur Methanspektroskopie). Gruppentheoretische Überlegungen führen schließlich zu folgenden zustandsabhängigen statistischen Gewichten für die irreduziblen Darstellungen der Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$ und $^{13}_6\text{CH}_4$ [Rot06]:

$$g_s^{A_1} (^{12}_6\text{CH}_4) = g_s^{A_2} (^{12}_6\text{CH}_4) = 5, \quad g_s^E (^{12}_6\text{CH}_4) = 2, \quad g_s^{F_1} (^{12}_6\text{CH}_4) = g_s^{F_2} (^{12}_6\text{CH}_4) = 3,$$

$$g_s^{A_1} (^{13}_6\text{CH}_4) = g_s^{A_2} (^{13}_6\text{CH}_4) = 5, \quad g_s^E (^{13}_6\text{CH}_4) = 2, \quad g_s^{F_1} (^{13}_6\text{CH}_4) = g_s^{F_2} (^{13}_6\text{CH}_4) = 3.$$

Das Methanisotopolog $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ wird der Punktgruppe C_{3v} zugeordnet, da es durch das Wasserstoffisotop ^2_1H eine geringere Symmetrie aufweist, d.h. die Anzahl der möglichen Symmetrieeoperationen ist im Vergleich zum Hauptisotopolog $^{12}_6\text{CH}_4$ geringer. Die Rotationszustände können den irreduziblen Darstellungen A oder E zugewiesen werden. Die Symmetrie A erhält wie zuvor auf Grund der Spiegeleigenschaften (Vorzeichen in der Charaktertafel) einen Index: A_1 und A_2 . Im elektronischen Grundzustand folgt die irreduzible Darstellung eines Rotationslevels aus der Vibrationsquantenzahl $G = l - k$, die von Hougen eingeführt wurde [Hou62]. Die Vibrationsquantenzahl des Drehimpulses l ist gleich der Summe über alle entarteten Schwingungsmoden (d.h. $l = \sum_i l_i$), während die Quantenzahl k ganzzahlige Werte zwischen $\pm J$ annehmen kann. Für $G = 0, \pm 3, \pm 6, \pm 9, \dots$ hat der Rotationszustand die Symmetrie $A_1 + A_2$ und für $G = \pm 1, \pm 2, \pm 4, \pm 5, \dots$ die Symmetrie E [Rot06]. Das statistische Gewicht des Isotopologs $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ für die irreduziblen Darstellungen A_1, A_2 und E ist 4 und für die Summe $A_1 + A_2$ entsprechend 8, d.h.:

$$g_s^{A_1} (^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = g_s^{A_2} (^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = 4, \quad g_s^E (^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = 4, \quad g_s^{A_1+A_2} (^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) = 8.$$

Die zustandsabhängigen statistischen Gewichte g der Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$, $^{13}_6\text{CH}_4$ und $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ für die irreduziblen Darstellungen sind schließlich:

$$\begin{aligned} g_{A_{1,2}}(^{12}_6\text{CH}_4) &= 5(2J+1), & g_E(^{12}_6\text{CH}_4) &= 2(2J+1), & g_{F_{1,2}}(^{12}_6\text{CH}_4) &= 3(2J+1). \\ g_{A_{1,2}}(^{13}_6\text{CH}_4) &= 10(2J+1), & g_E(^{13}_6\text{CH}_4) &= 4(2J+1), & g_{F_{1,2}}(^{13}_6\text{CH}_4) &= 6(2J+1). \\ g_{A_{1,2}}(^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) &= 12(2J+1), & g_{A_1+A_2}(^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) &= 24(2J+1), & g_E(^{12}_6\text{CH}_3\text{D}) &= 12(2J+1). \end{aligned}$$

Die hier aufgeführten statistischen Gewichte können in Gleichung (2.20) für die Berechnung der Linienintensität verwendet werden. Die Symmetrie des oberen und unteren Rotations- und Vibrationszustands inklusive Quantenzahlen sind in der HITRAN-Datenbank enthalten.

A.3 Innere Zustandssumme

Aus der molekularen Energieverteilung eines Gases, das sich bei gegebener Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, lässt sich die Zustandssumme (oder Partitionsfunktion) ermitteln, die für zahlreiche Anwendungen benötigt wird, wie z.B. für die Ableitung thermodynamischer Größen, für die Berechnung von Linienintensitäten, für die Temperaturkorrektur der Intensitäten oder aber für die Ermittlung der Isotopogenhäufigkeit in Sternatmosphären [Gam90]. Die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines quantenmechanischen Zustands wird durch die Boltzmann-Verteilung (2.2) wiedergegeben, die eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Die Berechnung der gesamten Zustandssumme aller inneren Freiheitsgrade (TIPS¹), die im Folgenden abkürzend als innere Zustandssumme bezeichnet wird, erfolgt zunächst über eine sehr große Anzahl an Energieniveaus. Dementsprechend groß kann auch der Rechenaufwand für die Bestimmung der inneren Zustandssumme bei der Berechnung einer Linienintensität sein, der durch die Verwendung von Näherungen reduziert werden kann. Je nach Einsatzgebiet wird der Temperaturbereich bei der Anpassung der Näherungsfunktionen an die berechneten Werte, die sich aus dem momentanen Stand der Linienlisten ergeben, stark eingeschränkt. Die Einteilung des gesamten Temperaturbereichs erfolgt meist in Intervalle für niedrige, mittlere und hohe Temperaturen. Der niedrige Temperaturbereich für die HITRAN-Datenbank beginnt bei 70 Kelvin und reicht bis 500 Kelvin, der mittlere Bereich setzt sich dann bis 1500 Kelvin fort und der hohe Temperaturbereich endet schließlich bei 3005 Kelvin [Gol00]. Der Temperaturbereich zwischen ca. 200 und 350 Kelvin, der für diese Arbeit von Interesse ist, kann somit dem niedrigen Temperaturintervall zugeordnet werden.

Die innerere Zustandssumme ist definiert als die direkte Summe über alle Boltzmann-Faktoren, die aus den möglichen Energiezuständen des Moleküls hervorgehen und ausschließlich die inneren Freiheitsgrade betreffen, zu denen vor allem der elektronische Zustand, der Vibrations- und der Rotationszustand gehören [Gam90]:

$$Q(\text{elek, vib, rot, } \dots) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

mit dem Energieniveau E_i , der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T . Jeder Zustand kann einen Entartungsgrad aufweisen, der aus einem vom Zustand abhängigen Faktor g_s (Kopplung zwischen Kernspin und Drehimpuls) und einem vom Zustand unabhängigen Faktor g_i besteht (siehe Abschnitt A.2):

$$Q(\text{elek, vib, rot, } \dots) = \sum_j g_s g_i \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right),$$

¹TIPS: Total Internal Partition Sums

wobei diesmal über alle Zustände j mit unterschiedlichen Energieniveaus summiert wird. Für eine gegebene Temperatur besteht hier prinzipiell schon die Möglichkeit, die innere Zustandssumme der Isotopologe mithilfe der HITRAN-Linienlisten zu berechnen, die neben den Energieniveaus auch den Entartungsgrad des Zustands enthalten.

Die erste Methode für die Berechnung der inneren Zustandssumme besteht in der Bildung der direkten Summe, die die höchste Genauigkeit liefert und bis zu einer festen Obergrenze für die Zustandsenergie ausgeführt wird [Gam90]. Diese Methode wird allerdings wegen der sehr großen Anzahl an Energieniveaus nur selten benutzt. Zudem muss die innere Zustandssumme für jede Temperatur separat berechnet werden, was bei einer hohen Stützstellendichte zusätzlich den Rechenaufwand in die Höhe treibt. Erschwerend kommt hinzu, dass das vollständige Termschema eines angeregten Zustands (z.B. ein angeregter Vibrationszustand) mitsamt den Entartungsgraden nicht immer zur Verfügung steht. Die zweite Methode beruht auf der Annahme, dass die gesamte innere Zustandssumme Q_{ges} näherungsweise dem Produkt der einzelnen inneren Zustandssummen für den Elektronenzustand Q_{elek} , für den Vibrationszustand Q_{vib} , für den Rotationszustand Q_{rot} entspricht (Produktnäherung) [Gam90]:

$$Q_{\text{ges}}(T) = Q_{\text{elek}}(T) \times Q_{\text{vib}}(T) \times Q_{\text{rot}}(T) .$$

In dieser Näherung kann jeder Term zunächst separat durch direkte Summation berechnet werden. Die gesamte innere Zustandssumme kann anschließend durch Multiplikation der einzelnen inneren Zustandssummen bestimmt werden. Die Zustandsenergie sei dann die Summe der Beiträge aus Elektronen-, Vibrations- und Rotationsenergie [Gam03]:

$$E(\text{elek, vib, rot}) = E_{\text{elek}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} .$$

Im niedrigen Temperaturbereich sei die Zustandssumme des elektronischen Grundzustands ungefähr gleich Eins. Desweiteren kann angenommen werden, dass die Energieniveaus für den Vibrationsgrundzustand $E_{\text{rot}}(J)$ bis auf einen konstanten Wert $E_{\text{vib}}(v)$ mit den Energieniveaus angeregter Vibrationszustände übereinstimmen. Für die Energieniveaus im elektronischen Grundzustand gilt dann:

$$E(v, J) = E_{\text{vib}}(v) + E_{\text{rot}}(J) , \quad E_{\text{vib}}(v) := E(v, J = 0) , \quad E_{\text{rot}}(J) := E(v = 0, J) ,$$

mit der Vibrationsquantenzahl v und der Rotationsquantenzahl J . Diese Näherung ist nicht zwingend zulässig, da die Potentiale angeregter Zustände sich durchaus vom Potential des Grundzustands unterscheiden können. Die Genauigkeit der Energieniveaus nimmt zudem mit steigender Rotationsquantenzahl J ab. Trotzdem liefert die Produktnäherung brauchbare Ergebnisse und weicht für den niedrigen Temperaturbereich um weniger als 1% vom Ergebnis der direkten Summation ab [Gam03]. Im Gegensatz zur direkten Summation bis zu einer festen vorgegebenen oberen Energie tragen in dieser Näherung auch die angenommenen Energieniveaus angeregter Vibrationszustände zur inneren Zustandssumme bei, die sich über dem Grenzwert für den Grundzustand befinden.

Für Methan müssen bei niedrigen Temperaturen unter 500 Kelvin nur wenige Vibrationsniveaus berücksichtigt werden, sodass die Rechnung dadurch wesentlich vereinfacht wird. Die innere Zustandssumme der Vibrationszustände ist für die Methanisotopologe bei $T_{\text{ref}} = 296$ K (HITRAN-Referenztemperatur) nahezu eins [Rot06] und kann bei tieferen Temperaturen näherungsweise

vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{vib}}^{12}\text{CH}_4(296\text{ K}) &\approx 3 \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1311\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) + 2 \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1533\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) \approx 1.00628, \\
 Q_{\text{vib}}^{13}\text{CH}_4(296\text{ K}) &\approx 3 \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1303\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) + 2 \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1533\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) \approx 1.00649, \\
 Q_{\text{vib}}^{12}\text{CH}_3\text{D}(296\text{ K}) &\approx \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1162\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) + \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1299\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) \\
 &\quad + \exp\left(-\frac{hc}{k_B} \frac{1470\text{ cm}^{-1}}{296\text{ K}}\right) \approx 1.00514,
 \end{aligned}$$

mit der Planck-Konstanten h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Boltzmann-Konstanten k_B . Bei dieser Abschätzung wurden lediglich die ersten relevanten Anregungszustände berücksichtigt, die zudem einen Entartungsgrad aufweisen können. In der Näherung eines harmonischen Oszillators (HNO²) ist Vibrationsenergie eines nicht-linearen Moleküls gegeben durch [Gol00]:

$$E_{\text{vib}} \approx \sum_{j=0}^{3N-6} \hbar\omega_j (v_j + 1/2) .$$

Der Summationsindex j läuft hier über aller Vibrationsfreiheitsgrade des Moleküls, das sich aus N Atomen zusammensetzt. Die innere Zustandssumme der Vibrationsniveaus lässt sich dann für niedrige Amplituden als Produkt über alle Schwingungsmoden (Grundsicherungen und Obertöne) wiedergeben [Gam00][Gam03]:

$$Q_{\text{vib}}(T) = \prod_{j=0}^{3N-6} \sum_{v_j} \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right) = \prod_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right)\right]^{-1} .$$

Unterschiede zur obigen Abschätzung liegen im Bereich der fünften Nachkommastelle und können daher vernachlässigt werden.

Die Methode der direkten Summation wurde bereits von Robiette und Dang-Nhu für Methan angewendet. Der Ansatz für die innere Zustandssumme des Rotationsterms lautet [Rob79]:

$$Q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} \sum_r g_r (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{Jr}}{k_B T}\right) ,$$

mit dem Summationsindex r , der alle Quantenzahlen außer J einschließt und die Symmetrie des Isotopologs berücksichtigt (näheres hierzu im Abschnitt A.2 zum statistischen Gewicht). Für die Berechnung des Rotationsterms der inneren Zustandssumme verwendete Fox hingegen eine halbklassische Näherung der Form [Fox80]:

$$Q_{\text{rot}}(T) = \frac{(2I_{\text{H}} + 1)^4}{12} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\alpha}{4}\right) , \quad \alpha = \frac{hcB}{k_B T} , \quad (\text{A.3})$$

mit dem Spin des Wasserstoffkerns I_{H} und der Rotationskonstanten B , die für Methan im Grundzustand folgende Werte annimmt [Tar75][DN79][Tar87]:

$$B_0(^{12}\text{CH}_4) = 5.2410354\text{ cm}^{-1} , \quad B_0(^{12}\text{CH}_3\text{D}) = 3.880195\text{ cm}^{-1} , \quad B_0(^{13}\text{CH}_4) = 5.241253\text{ cm}^{-1} .$$

²HNO: Harmonic Oscillator Approximation

	Temp.	$Q(^{12}_6\text{CH}_4)$	$Q(^{13}_6\text{CH}_4)$	$Q(^{12}_6\text{CH}_3\text{D})$	Korrektur, Quelle
HITRAN	296 K	589.908	2×589.870	3×1590.203	$Q_{\text{ges}}(T)$, [Gol00]
(2000/03)	296 K	590.450	2×590.400	3×1591.667	$Q_{\text{ges}}(T)$, [Gam03]
Robiette	300 K	598.639	2×598.600	3×1613.817	$Q_{\text{rot}}(T)$, [Rob79]
(1979)	296 K	586.706	2×586.668	3×1581.648	$\times (296/300)^{3/2}$
		590.390	2×590.475	3×1589.778	$\times Q_{\text{vib}}(296 \text{ K})$, (LTE)
Fox	300 K	596.767	2×596.730	—	$Q_{\text{rot}}(T)$, [Fox80]
(1980)	296 K	584.872	2×584.835	—	$\times (296/300)^{3/2}$
		588.545	2×588.630	—	$\times Q_{\text{vib}}(296 \text{ K})$, (LTE)
McDowell	300 K	598.650	2×598.610	3×1613.817	$Q_{\text{rot}}(T)$, [McD87][McD90]
(1987/90)	296 K	586.717	2×586.678	3×1581.648	$\times (296/300)^{3/2}$
		590.402	2×590.486	3×1589.778	$\times Q_{\text{vib}}(296 \text{ K})$, (LTE)
Gamache	300 K	598.650	2×598.610	3×1613.787	$Q_{\text{rot}}(T)$, [Gam02][Gam92]
(2002)	296 K	586.717	2×586.678	3×1581.619	$\times (296/300)^{3/2}$
		590.500	2×590.461	3×1591.817	$\times Q_{\text{vib}}(296 \text{ K})$, (NLTE)

Tabelle A.2: Vergleich verschiedener Ergebnisse für die inneren Zustandssummen der drei häufigsten Methanisotopologe bei $T_{\text{ref}} = 296$ Kelvin mit zwei multiplikativen Korrekturen bezüglich der Temperatur $(296/300)^{3/2}$ und dem Vibrationsterm $Q_{\text{vib}}(296 \text{ K})$.

Witschel konnte zudem zeigen, dass die Auswirkungen der Corioliskraft auf die Partitionsfunktion bei Temperaturen unter 400 Kelvin für das Methanmolekül vernachlässigbar sind [Wit81]. Die Ergebnisse einiger Methoden und Näherungen werden für Methan in Tabelle A.2 gegenübergestellt. Um eine bessere Vergleichbarkeit der inneren Zustandssummen zu gewährleisten, wurden alle Werte auf die HITRAN-Referenztemperatur umgerechnet und mit dem Vibrationsterm multipliziert. Der Umrechnungsfaktor für die Temperaturkorrektur ergibt sich unmittelbar aus Gleichung (A.3), wenn der Exponentialterm für kleine Temperaturdifferenzen näherungsweise gleich eins gesetzt werden kann:

$$\frac{Q_{\text{rot}}(296 \text{ K})}{Q_{\text{rot}}(300 \text{ K})} = \left(\frac{296}{300}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{hcB}{k_B} \left(\frac{1}{296 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}}\right)\right) \approx \left(\frac{296}{300}\right)^{3/2}.$$

Eine lineare Interpolation zwischen zwei Stützstellen mit nicht allzu großem Temperaturunterschied ($\Delta T < 10 \text{ K}$) liefert mit einem zusätzlichen Fehler von $< 0.05 \%$ ebenfalls brauchbare Ergebnisse. Die Abweichungen der HITRAN-Werte von den exakten Werten werden mit $< 0.5 \%$ beziffert [Gol00].

Isotopolog	$Q_{\text{ges}}(T = 296 \text{ K})$	a	b	c	d
$^{12}\text{CH}_4$	$5.9045 \cdot 10^2$	$-0.26479 \cdot 10^2$	$0.11557 \cdot 10^1$	$0.26831 \cdot 10^{-2}$	$0.15117 \cdot 10^{-5}$
$^{13}\text{CH}_4$	$1.1808 \cdot 10^3$	$-0.52956 \cdot 10^2$	$0.23113 \cdot 10^1$	$0.53659 \cdot 10^{-2}$	$0.30232 \cdot 10^{-5}$
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$4.7750 \cdot 10^3$	$-0.21577 \cdot 10^3$	$0.93318 \cdot 10^1$	$0.21779 \cdot 10^{-1}$	$0.12183 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.3: HITRAN-Parameter für die Berechnung der gesamten inneren Zustandssumme der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ unter Verwendung eines temperaturabhängigen Polynoms dritten Grades. Der zulässige Temperaturbereich liegt zwischen 70 und 500 Kelvin.

Neben der Interpolation zwischen zwei Temperaturwerten, die einer zuvor erstellten Wertetabelle entnommen werden können, kommen für eine schnelle Berechnung der inneren Zustandssumme auch Polynomfunktionen in Frage, die an den temperaturabhängigen Verlauf der inneren

Zustandssumme angepasst wurden. Die HITRAN-Datenbank bietet für diesen Zweck Parametersätze für die angebotenen Isotopologe an, die aus vier Werten bestehen und lediglich für einen bestimmten Temperaturbereich vorgesehen sind. Der Polynomausdruck als Funktion der Temperatur lautet [Gam03]:

$$Q_{\text{ges}}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 . \quad (\text{A.4})$$

Tabelle A.3 enthält den kompletten Parametersatz der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, der allerdings nur für den niedrigen Temperaturbereich geeignet ist [Gam00]. Für den mittleren und hohen Temperaturbereich sind bisher keine Parameter erhältlich.

Zustandssumme	Isotopolog	a	b	c	d
Vibrationsterm $Q_{\text{vib}}(T)$	$^{12}\text{CH}_4$	$+9.9109 \cdot 10^{-1}$	$+1.8229 \cdot 10^{-4}$	$+1.1900 \cdot 10^{-6}$	$+2.5319 \cdot 10^{-9}$
	$^{13}\text{CH}_4$	$+9.9109 \cdot 10^{-1}$	$+1.8229 \cdot 10^{-4}$	$+1.1900 \cdot 10^{-6}$	$+2.5319 \cdot 10^{-9}$
	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$+9.9109 \cdot 10^{-1}$	$+1.8229 \cdot 10^{-4}$	$+1.1900 \cdot 10^{-6}$	$+2.5319 \cdot 10^{-9}$
Rotationsterm $Q_{\text{rot}}(T)$	$^{12}\text{CH}_4$	$-1.8312 \cdot 10^{+1}$	$+9.3325 \cdot 10^{-1}$	$+4.4390 \cdot 10^{-3}$	$+2.0147 \cdot 10^{-6}$
	$^{13}\text{CH}_4$	$-3.6622 \cdot 10^{+1}$	$+1.8664 \cdot 10^{+0}$	$+8.6974 \cdot 10^{-3}$	$+4.0291 \cdot 10^{-6}$
	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$-1.4977 \cdot 10^{+2}$	$+7.5332 \cdot 10^{+0}$	$+3.5251 \cdot 10^{-2}$	$+1.6341 \cdot 10^{-5}$

Tabelle A.4: Parametersätze zur Berechnung der innere Zustandssumme des Vibrations- und Rotationsterms eines nicht-lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (NLTE) für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Der Definitionsbereich des temperaturabhängigen Polynoms dritten Grades liegt zwischen 100 und 450 Kelvin.

Für den Temperaturbereich zwischen 10 und 350 Kelvin bietet Chackerian einen Parametersatz für ein Polynom vierter Ordnung an, allerdings nur für das Isotopolog $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ [Cha83]. In einem System, das sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befindet (LTE³), kann die relative Häufigkeit des oberen und unteren Zustands eines Rotations-Vibrationsübergangs aus der Boltzmann-Statistik über die lokale kinetische Temperatur des Gases bestimmt werden. Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung können in großen Höhen mit niedrigem Atmosphärendruck durch Kollisionen zwischen den Molekülen, durch Strahlungsabsorption und -emission sowie durch chemische Prozesse auftreten. Die Besetzungshäufigkeit wird dann durch eine Temperatur beschrieben, die sich von der lokalen kinetischen Temperatur des Gases unterscheidet. In dem sog. nicht-lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (NLTE⁴) werden die inneren Zustandssummen für den Vibrations- und Rotationsterm gesondert über eine effektive kinetische Temperatur berechnet. Der Polynomansatz dritten Grades (A.4) mit den Parametern aus Tabelle A.4 liefert schließlich die gesamte innere Zustandssumme [Gam02].

Isotopolog	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
$^{12}\text{CH}_4$	$6.2362 \cdot 10^{-1}$	$-1.0598 \cdot 10^{-1}$	$3.7337 \cdot 10^{-2}$	$-1.2328 \cdot 10^{-2}$	$3.5779 \cdot 10^{-3}$
$^{13}\text{CH}_4$	$6.2364 \cdot 10^{-1}$	$-1.0603 \cdot 10^{-1}$	$3.7234 \cdot 10^{-2}$	$-1.2289 \cdot 10^{-2}$	$3.6464 \cdot 10^{-3}$
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$6.2417 \cdot 10^{-1}$	$-1.0620 \cdot 10^{-1}$	$3.7380 \cdot 10^{-2}$	$-1.2346 \cdot 10^{-2}$	$3.5910 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.5: LineFit-Parameter für die Berechnung der relativen inneren Zustandssumme der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ unter Verwendung einer temperaturabhängigen Exponentialfunktion, die ein Polynom fünfter Ordnung im Exponenten enthält und für den Temperaturbereich zwischen 150 und 450 Kelvin vorgesehen ist.

³LTE: Local Thermodynamic Equilibrium

⁴NLTE: Non-Local Thermodynamic Equilibrium

Das Auswerteprogramm LineFit, auf das im Abschnitt 6.1.1 näher eingegangen wird, enthält eine Parametrisierung der Form [Has95]:

$$Q_{\text{rel}}(x) = \exp \left(-(p_1 \cdot x + p_2 \cdot x^2 + p_3 \cdot x^3 + p_4 \cdot x^4 + p_5 \cdot x^5) \right) . \quad (\text{A.5})$$

Hierbei handelt es sich um einen Exponentialansatz mit einem temperaturabhängigen Polynom fünften Grades im Exponenten. Die für die Methanisotopologe benötigten Parameter sind in Tabelle A.5 aufgelistet. Bei dieser Partitionsfunktion handelt es sich um eine relative innerere Zustandssumme. Vergleichbar wird sie erst durch Inversion (wie man Gleichung (2.18) entnehmen kann) und anschließender Multiplikation mit der inneren Zustandssumme, die sich für die HITRAN-Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ ergibt und ebenfalls in Tabelle A.3 enthalten ist:

$$Q_{\text{rel}}(T) = \frac{Q_{\text{ges}}(296 \text{ K})}{Q_{\text{ges}}(T)} \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{ges}}(T) = \frac{Q_{\text{ges}}(296 \text{ K})}{Q_{\text{rel}}(T)} .$$

Zudem wurde eine Variablentransformation vorgenommen, sodass es sich hierbei um eine relative Temperaturänderung x handelt:

$$x := \frac{T - 296.0 \text{ K}}{120.0 \text{ K}} , \quad x \in (-1, +1) , \quad T \in (176, 416) .$$

Der Verlauf der inneren Zustandssummen für die Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$, $^{13}_6\text{CH}_4$ und $^{12}_6\text{CH}_3$ ist in Abbildung A.1 für den Temperaturbereich zwischen 50 und 750 Kelvin dargestellt. Für jedes Isotopolog wurden zum einen die exakten Werte aus der direkten Summation eingefügt (schwarze Linie), und zum anderen drei Näherungen, die mit LTE (lokales thermodynamisches Gleichgewicht, grüne Linie), NLTE (nicht-lokales thermodynamisches Gleichgewicht, rote Linie) und LineFit (Auswerteprogramm, blaue Linie) bezeichnet wurden. Die Partitionsfunktion des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts entspricht dem zuvor beschriebenen Polynom dritten Grades (A.4) in Kombination mit den HITRAN-Parameters aus Tabelle A.3 [Gam00]. Bei der inneren Zustandssumme des nicht-lokalen thermodynamischen Gleichgewichts wurden die Parameterwerte aus Tabelle A.4 benutzt [Gam02]. Die Näherung des Auswerteprogramms LineFit entspricht dem Parametersatz aus Tabelle A.5 für den Exponentialansatz (A.5) [Has95]. Das Hauptisotopolog $^{12}_6\text{CH}_4$ entspricht der unteren Kurve, das Isotopolog $^{13}_6\text{CH}_4$ der mittleren und das Methanisotopolog $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ der oberen Kurve. In dem dargestellten Temperaturbereich nimmt die innere Zustandssumme für alle Isotopologe um etwa eine Größenordnung zu. Deutliche Abweichungen vom exakten Wert sind in dieser Darstellung nur bei der LineFit-Näherung für Temperaturen über 500 Kelvin erkennbar.

Die relativen Abweichungen der Näherungen für das lokale und nicht-lokale thermodynamische Gleichgewicht sowie für den LineFit-Ansatz sind in Abbildung A.2 aufgetragen. Zwischen 150 und 450 Kelvin ist der relative Fehler bei allen Funktionen kleiner als ein Prozent. Im unteren Temperaturbereich ($T < 150 \text{ K}$) weist lediglich die LineFit-Funktion deutliche Unterschiede zum exakten Verlauf auf und fällt steil ab. Dies gilt auch für den oberen Temperaturbereich über 450 Kelvin, in dem auch die LTE-Funktion Schwächen aufweist und steil ansteigt. Lediglich die NLTE-Näherung kann über den gesamten dargestellten Temperaturbereich überzeugen. Im atmosphärisch relevanten Temperaturintervall zwischen 200 und 400 Kelvin schneidet die LTE-Funktion mit einem relativen Fehler kleiner als ein Prozent am schlechtesten ab, gefolgt von der NLTE-Funktion mit einem relativen Fehler kleiner als 0.2 Prozent. Den geringsten Fehler erhält man in diesem Intervall mit der LineFit-Funktion, für den sie auch ursprünglich konzipiert wurde. Dieser ist in der Größenordnung von $< 0.01 \%$ und somit vernachlässigbar. Tabelle A.6 enthält schließlich neben den statistischen Gewichten und den inneren Zustandssummen auch die molare Massen und Isotopenhäufigkeiten der drei häufigsten Methanisotopologe in der Erdatmosphäre, die für die Berechnung eines synthetischen Spektrums benötigt werden.

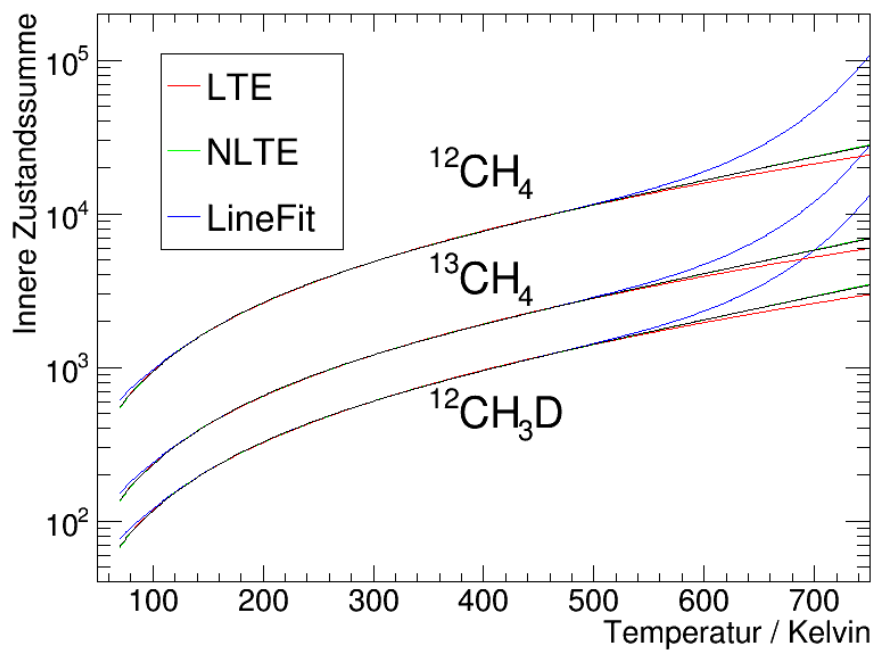


Abbildung A.1: Zustandssumme der inneren Freiheitsgrade für die Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$, $^{13}_6\text{CH}_4$ und $^{12}_6\text{CH}_3\text{D}$ sowie drei Näherungen: eine Polynomfunktion 3. Ordnung für das lokale thermodynamische Gleichgewicht (LTE: Local Thermodynamic Equilibrium), eine Polynomfunktion 3. Ordnung für das nichtlokale thermodynamische Gleichgewicht (NLTE: Non-Local Thermodynamic Equilibrium) und eine Exponentialfunktion mit Polynom 3. Ordnung (LineFit Programm).

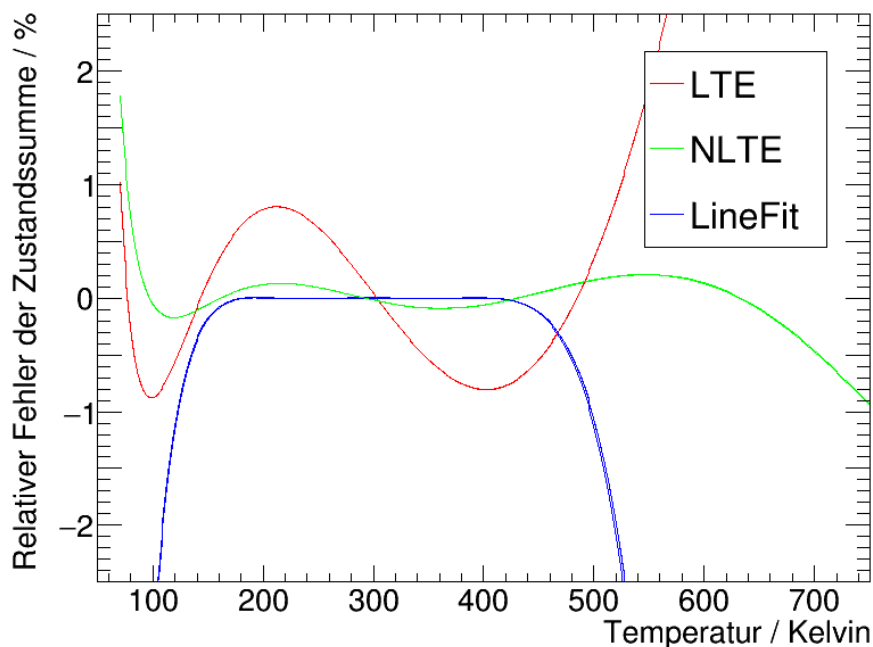


Abbildung A.2: Relativer Fehler der inneren Zustandssumme für drei unterschiedlichen Näherungen: eine Polynomfunktion 3. Ordnung für das lokale thermodynamische Gleichgewicht (LTE: Local Thermodynamic Equilibrium), eine Polynomfunktion 3. Ordnung für das nichtlokale thermodynamische Gleichgewicht (NLTE: Non-Local Thermodynamic Equilibrium) und eine Exponentialfunktion mit Polynom 3. Ordnung (LineFit Programm).

Methan-isotopolog	Zustands-unabhängiges Gewicht g_i	Zustands-abhängiges Gewicht g_s	Gesamte Zustands-summe Q_{tot}	Molare Masse g/mol	Isotopologen-häufigkeit I_a
$^{12}\text{CH}_4$	1	5 : 2 : 3	590.45	16.031300	$9.88274 \cdot 10^{-1}$
$^{13}\text{CH}_4$	2	5 : 2 : 3	1180.8	17.034655	$1.11031 \cdot 10^{-2}$
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	3	8 : 4	4775.0	17.037475	$6.15751 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.6: Zusammenstellung nützlicher physikalischer Eigenschaften der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Die gesamte Zustandssumme Q_{tot} bezieht sich auf die Referenztemperatur 296 Kelvin. Die zustandsabhängigen Gewichte g_s sind für die jeweiligen Symmetrien $A : E : F$ bzw. $A : E$ gesondert aufgeführt. Die Isotopenhäufigkeit entspricht derjenigen in der Atmosphäre.

A.4 Methanspektroskopie

A.4.1 Chemische Eigenschaften

Hybridisierung: Die C–H-Bindungen eines Methanmoleküls weisen in die Ecken eines Tetraeders. Da alle Bindungswinkel des Methans etwa 109.5° betragen, besitzt das Molekül trotz der großen Anzahl an Atomen eine hohe Symmetrie. In diesem Abschnitt soll in Kürze erläutert werden, wie eine derartige Molekülstruktur in Form eines Tetraeders zustande kommt. Von den sechs Elektronen eines Kohlenstoffatoms befinden sich zwei im $1s$ -Zustand, zwei weitere im $2s$ -Zustand und die letzten beiden verteilt in den Zuständen $2p_x$, $2p_y$ oder $2p_z$. Die kovalenten Bindungen eines Methanmoleküls kommen durch die äußeren Elektronen des Kohlenstoffatoms zustande (Valenzelektronen), die eine schwächere Bindung an den Kern aufweisen als die Elektronen der abgeschlossenen inneren Schale. Die zusätzlichen äußeren Kräfte der Wasserstoffatome, die sich in der Nähe des Kohlenstoffatoms befinden, wirken auf die Elektronen des Kohlenstoffatoms ein und heben die Energieaufspaltung zwischen den $2s$ - und den $2p$ -Zuständen auf, sodass es zu einer gemeinsamen Entartung der $2s$ - und $2p$ -Zustände kommt. Aus der Störungstheorie mit Entartung ist bekannt, dass neue Wellenfunktionen aus Linearkombinationen der alten entarteten Funktionen eines isolierten Kohlenstoffatoms gewonnen werden können (LCAO⁵-Methode), die zu einer tetragonalen Konfiguration der Molekülatome führen (sp_3 -Hybridisierung). Aus den vier entarteten Wellenfunktionen des Kohlenstoffatoms mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ lassen sich folgende Linearkombinationen für das Methanmolekül bilden [Hak06]:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_z) , \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_z) , \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_z) , \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_z) .\end{aligned}$$

Wie man leicht nachvollziehen kann, sind die neuen Wellenfunktionen untereinander orthogonal. Während die sphärische Wellenfunktion ψ_s gerade ist (positives Vorzeichen für alle Raumrichtungen), sind die Wellenfunktionen ψ_x , ψ_y und ψ_z entlang der x -, y - bzw. z -Achse ungerade. In der Summe erhält man eine asymmetrische Funktion mit überwiegend positivem Vorzeichen. Die Linearkombinationen der Atomorbitale eines Kohlenstoffatoms haben somit eine Schwerpunktsverschiebung der Ladungen in Richtung der Ecken eines Tetraeders zur Folge und binden dadurch

⁵LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

die Wasserstoffatome des Methanmoleküls. Durch ein Variationsverfahren, das einher geht mit einer Minimierung der Energie des Molekülzustands, werden schließlich die Koeffizienten der gesamten Wellenfunktion bestimmt, die sich aus der Wellenfunktion des Kohlenstoffatoms (die zuvor beschriebenen Linearkombinationen) und der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms zusammensetzt. Die Energieniveaus des bindenden Zustands E_b und des antibindenden Zustands E_a eines Methanmoleküls sind:

$$E_a = \left(\frac{E_{1s} + E_{sp^3}}{2} \right) + \left[\left(\frac{E_{1s} - E_{sp^3}}{2} \right)^2 + \left(\frac{V_{ss\sigma} + \sqrt{3}V_{sp\sigma}}{2} \right)^2 \right]^{1/2},$$

$$E_b = \left(\frac{E_{1s} + E_{sp^3}}{2} \right) - \left[\left(\frac{E_{1s} - E_{sp^3}}{2} \right)^2 + \left(\frac{V_{ss\sigma} + \sqrt{3}V_{sp\sigma}}{2} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

In den Gleichungen sind die Energieniveaus E_{1s} der isolierten Wasserstoffatome ($1s$ -Orbitale) sowie die Energieniveaus E_{sp^3} des Kohlenstoffatoms (sp^3 -Hybridisierung) und die Energiedifferenzen $V_{ss\sigma}$ bzw. $V_{sp\sigma}$, die aus den σ -Bindungen der Wasserstoffatome mit dem Kohlenstoffatom hervorgehen, enthalten. Im weiteren Verlauf des Abschnitts werden angeregte Elektronenzustände des Methanmoleküls nicht betrachtet, da deren Auftreten relativ zum Grundzustand vernachlässigt werden kann.

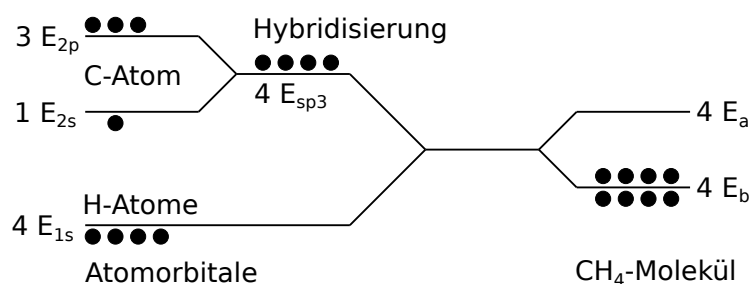


Abbildung A.3: Energielevelldiagramm der sp^3 -Hybridisierung des Methanmoleküls. Links die Energieniveaus der isolierten Molekül-atome (vier Wasserstoffatome mit jeweils einem $1s$ -Orbital und ein Kohlenstoffatom mit den entarteten $2s$ - und $2p$ -Orbitalen). Rechts der resultierende bindende Energiezustand E_b und der antibindende Zustand E_a des CH_4 -Moleküls [Hak06].

Abbildung A.3 enthält ein Energielevelldiagramm der zuvor geschilderten Vorgehensweise. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus der isolierten Wasserstoffatome sowie die entarteten Energieniveaus des Kohlenstoffatoms qualitativ dargestellt. Nach der Hybridisierung der Kohlenstofforbitale und der Zusammenführung der Atome zu einem Methanmolekül spaltet sich das Diagramm auf der rechten Seite in ein bindendes und ein antibindendes Energieniveau auf.

Brennbarkeit: Die chemische Verbindung Methan wird der Gruppe der Alkane zugeordnet und ist zugleich das einfachste Alkan der Gruppe. Der Tripelpunkt liegt bei ca. 90 Kelvin und 0.12 bar, der kritische Punkt bei ungefähr 190 Kelvin und 46 bar. Bei einem Volumenanteil zwischen 4.4 und 16.5 Prozent bildet es mit Luft eine explosionsfähige Gasmischung. Der Flammpunkt befindet sich bei etwa 85 Kelvin und die Zündtemperatur bei über 870 Kelvin.

A.4.2 Symmetriegruppen

Zu Beginn dieses Abschnitts sollen zunächst die wichtigsten Symmetrieeigenschaften der Methanisotopologe im Grundzustand (bzw. im Ruhezustand) näher betrachtet werden und grundlegende Definitionen bereitgestellt werden, die sich dem Thema der Punktgruppen, Matrixdarstellungen, Ähnlichkeitstransformationen, reduziblen und irreduziblen Darstellungen und Charaktere widmen, um anschließend die Rotations- und Vibrationsenergien zu erörtern, mit denen die im Labor gemessenen Infrarotspektren im Detail erklärt werden können.

Symmetrieeoperationen: Eine Einteilung der Moleküle in Symmetriegruppen kann durch die Einführung von Symmetrieeoperationen erfolgen [Ber05]. Neben der Identität \hat{E} und der Inversion \hat{i} mit den Matrixdarstellungen

$$\mathbf{D}(\hat{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{D}(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

existieren drei weitere Arten geometrischer Operatoren. Zu diesen gehören zum einen Spiegelungen $\hat{\sigma}$, die an beliebigen Oberflächen vorgenommen werden können. Die Matrixdarstellungen der Spiegeloperatoren an den drei Oberflächen senkrecht zu den Basisvektoren haben folgende Form:

$$\mathbf{D}(\hat{\sigma}_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}(\hat{\sigma}_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}(\hat{\sigma}_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Es wird zwischen drei Arten von Spiegelflächen unterschieden: die vertikale (σ_v), die horizontale (σ_h) und die diagonale (σ_d) Spiegelfläche. Vertikale und diagonale Spiegelflächen schließen die Hauptachse des betrachteten Moleküls ein, während die horizontale senkrecht zu dieser steht. Die diagonale Spiegelfläche enthält im Gegensatz zur vertikalen Spiegelfläche keine weiteren Drehachsen des Moleküls und halbiert den Winkel zwischen zwei vertikalen Spiegelflächen. Desweiteren sind Drehungen um eine beliebige Achse mit einem beliebigen Winkel möglich. Zur Veranschaulichung soll hier die Matrixdarstellung einer Drehung \hat{C}_θ um die z -Achse um den Winkel θ gezeigt werden:

$$\mathbf{D}(\hat{C}_\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}(\hat{C}_\theta^{-1}) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Üblicherweise wird für die Winkelangabe ein ganzzahliger Index n gewählt, der die Bedeutung einer Drehung um den Winkel $2\pi/n$ hat. Eine n -fache Anwendung des Operators \hat{C}_n kann somit gleichgesetzt werden mit der Identität \hat{E} , d.h. $(\hat{C}_n)^n = \hat{E}$. Bei den geometrischen Operatoren der Drehspiegelungen \hat{S}_θ handelt es sich schließlich um zwei nacheinander ausgeführte Operatoren, jeweils einen Spiegel- und einen Drehoperator. Die Spiegelfläche steht hierbei senkrecht zur Drehachse. Anhand einer Spiegeldrehung um die z -Achse soll die Wirkung des Operators veranschaulicht werden:

$$\mathbf{D}(\hat{S}_\theta) = \mathbf{D}(\hat{\sigma}_{xy})\mathbf{D}(\hat{C}_\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

In diesem Fall ist die Reihenfolge der einzelnen Operatoren beliebig, da diese miteinander kommutieren. Wenn Moleküle eine Symmetrie bezüglich einer Drehachse C_n und einer Spiegelfläche σ_h aufweisen, dann besitzen sie auch eine Symmetrie bezüglich einer Drehspiegelung. Analog zum Drehoperator wird der Index des Drehspiegeloperators ganzzahlig angegeben (\hat{S}_n).

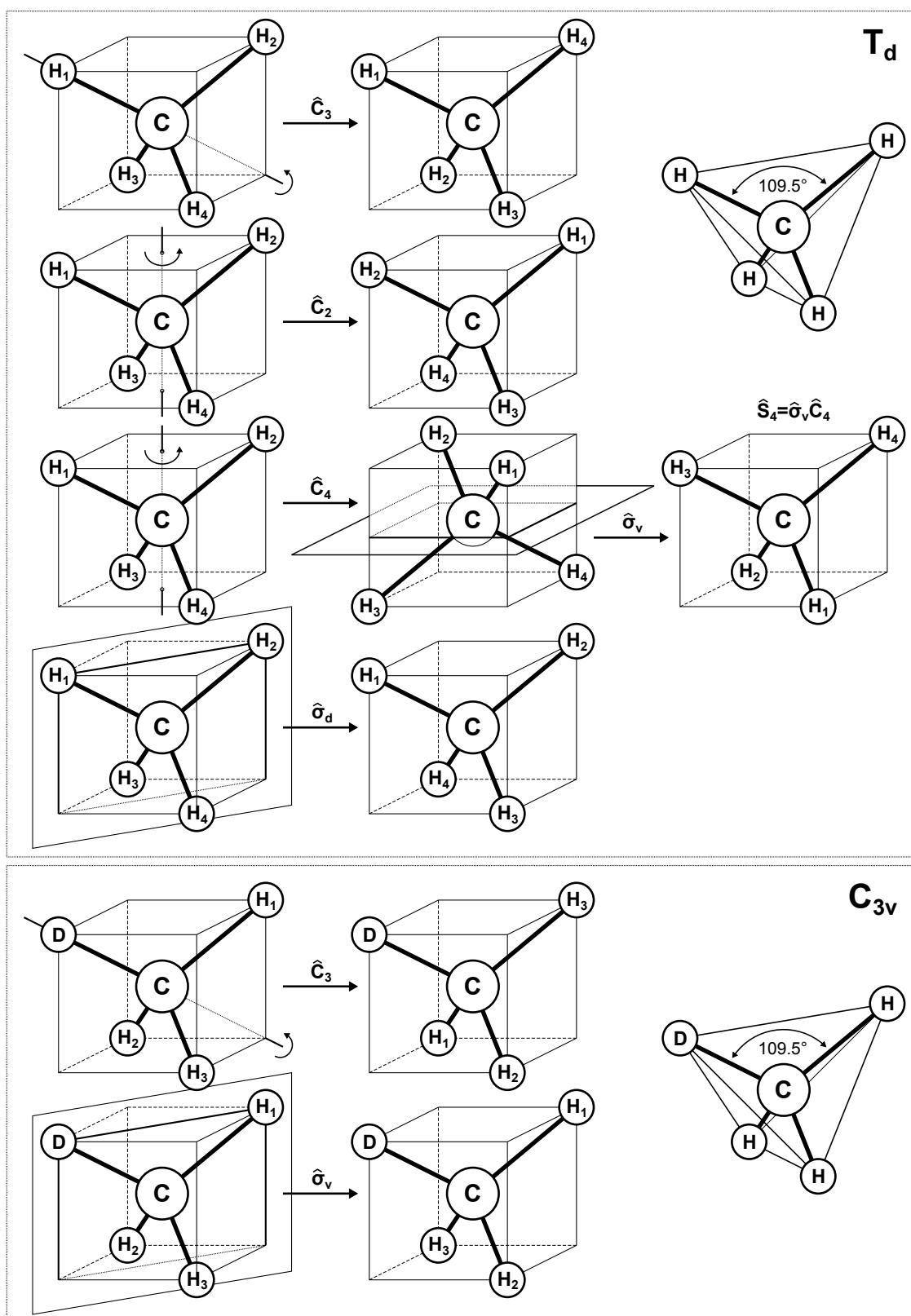


Abbildung A.4: Darstellung der Symmetrieoperationen der Punktgruppe T_d für die Methan isotopologie $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ (obere Hälfte) sowie der Punktgruppe C_3 für das Methan isotopologie $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ (untere Hälfte) [Ber05].

Punktgruppen: Die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ gehören der Schönflies-Notation entsprechend als sphärische Kreisel der Punktgruppe T_d an. Das Methanisotopolog $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ wird hingegen als symmetrischer Kreisel mit einer aufgrund des Deuteriums geringeren Symmetrie der Punktgruppe C_{3v} zugeordnet. Punktgruppen zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens ein Punkt unter allen Symmetrieelementen der Punktgruppe auf sich selbst abgebildet wird. Zu den Symmetrieelementen der Punktgruppe T_d gehören vier dreizählige und drei zweizählige Drehachsen des regulären Tetraeders, sechs Spiegeloberflächen sowie sechs vierzählige Drehspiegelachsen. Die dreizähligen Achsen verlaufen durch den Schwerpunkt des Methanmoleküls (Kohlenstoffatom) und jeweils eine Ecke des Tetraeders (Wasserstoffatome). Die zweizähligen Achsen hingegen gehen durch den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Kante (Verbindungsline zweier Wasserstoffatome). Die Menge der Symmetrieelemente der Punktgruppe T_d besteht somit aus dem Identitätsoperator \hat{E} , aus acht dreizähligen Drehoperatoren \hat{C}_3 , aus drei zweizähligen Drehoperatoren \hat{C}_2 , aus sechs vierzähligen Drehspiegeloperatoren \hat{S}_4 sowie aus sechs diagonalen Spiegeloperatoren $\hat{\sigma}_d$ [Hak06]. Die Symmetrieelemente der Punktgruppe C_{3v} sind eine Drehachse (Hauptachse durch das Deuterium) und drei Spiegelebenen, die zugleich die Drehachse enthalten. Zu den Operatoren der Punktgruppe zählen der Einheitsoperator \hat{E} , zwei dreizählige Drehoperatoren \hat{C}_3 und drei vertikale Spiegeloperatoren $\hat{\sigma}_v$. Anhand der Methanmoleküle CH_4 und CH_3D sind die Operationen der jeweiligen Punktgruppen in Abbildung A.4 dargestellt. Die obere Hälfte enthält eine Auswahl der Symmetrieelemente der Punktgruppe T_d , die untere Hälfte diejenige der Punktgruppe C_{3v} mitsamt der zugehörigen Symmetrieelemente (Achsen, Ebenen). Die Wirkung der Operatoren äußert sich durch Permutation gleicher Atome, wobei die Orientierung des Moleküls durch die Abbildung auf sich selbst erhalten bleibt.

Die Anzahl der Symmetrieelemente einer Punktgruppe wird als Ordnung der Gruppe bezeichnet. Die Ordnung der Punktgruppe T_d ist demnach 24 und die der Punktgruppe C_{3v} entsprechend 6. Ein vollständiger Satz von Gruppenelementen, die zueinander konjugiert sind, wird als Klasse bezeichnet. Der Identitätsoperator bildet bereits für sich eine Klasse, die aus lediglich einem Element besteht. Die Elemente der zweizähligen und dreizähligen Drehoperatoren, der vierzähligen Drehspiegeloperatoren sowie der diagonalen und vertikalen Spiegeloperatoren sind ebenfalls Klassen. Symmetrieelemente einer Punktgruppe können durch isomorphe Matrixdarstellungen der Punktgruppe ausgedrückt werden. Diese Matrixdarstellungen lassen sich durch Ähnlichkeitstransformationen in Blockdiagonalform bringen. Bei Ähnlichkeitstransformationen bleiben die wesentlichen Eigenschaften einer Matrix (wie z.B. die Spur der Matrix) erhalten. Die Elemente der Matrix ungleich Null werden dabei in Blöcken entlang der diagonalen Achse der Matrix zusammengefasst [Hak06]. Eine Matrix heißt reduzibel, falls sie sich aus der direkten Summe von mindestens zwei Matrizen geringerer Dimension zusammensetzt. Irreduzible Matrizen bilden im Gegensatz dazu die kleinsten Einheiten, die bei Ähnlichkeitstransformationen die einzelnen Blöcke bilden. Eine reduzible Matrixdarstellung Γ^{red} kann demnach als Summe irreduzibler Matrixdarstellungen Γ^ν ausgedrückt werden:

$$\Gamma^{\text{red}} = \oplus \sum_{\nu} a_{\nu} \Gamma^{\nu} .$$

Durch die Koeffizienten a_{ν} wird berücksichtigt, dass irreduzible Darstellungen mehrfach auftreten können. Hierbei zeigt sich, dass die Anzahl ν der irreduziblen Darstellungen Γ^ν einer Punktgruppe der Anzahl der Klassen dieser Gruppe entspricht. Nach dem großen Orthogonalitätstheorem über irreduzible Darstellungen von Punktgruppen gilt für die Ordnung g der Punktgruppe:

$$g = \sum_{\mu=1}^r n_{\mu}^2 , \quad (\text{A.6})$$

mit der Anzahl der irreduziblen Darstellungen r und der Dimension der irreduziblen Matrixdarstellung μ [Ber05]. Der Charakter χ der Matrixdarstellung eines beliebigen Operators \hat{R} ist gleich der Summe der Diagonalelemente. Er entspricht somit der Spur der Matrix und kann als Darstellung einer Symmetrieoperation angesehen werden:

$$\chi(\hat{R}) = \text{Spur}(\mathbf{D}(\hat{R})) . \quad (\text{A.7})$$

Die Charaktere reduzibler und irreduzibler Darstellungen lassen sich nun übersichtlich in einer Tabelle zusammenfassen. Betrachtet man ausschließlich die irreduziblen Darstellungen einer Symmetriegruppe, so spricht man von einer Charaktertafel. Die erste Zeile enthält jeweils einen Symmetrieoperator einer Klasse der betrachteten Punktgruppe sowie die Anzahl der Klassenelemente. In der ersten Spalte hingegen sind sämtliche irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe gemäß der Mulliken-Notation aufgeführt [Mul33]. Da die Anzahl der Klassen gleich der Anzahl der irreduziblen Darstellungen ist, sind Charaktertafeln quadratisch aufgebaut.

Charaktertafeln: Charaktertafeln bilden ein nützliches Werkzeug in der Gruppentheorie und werden beispielsweise für die Erzeugung von Projektionsoperatoren benötigt. Verwendung finden sie aber auch für die Berechnung der Symmetrien angeregter Energieniveaus. Ergänzt werden Charaktertafeln durch Gruppenmultiplikationstafeln, bei denen direkte Produkte von jeweils zwei irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe tabellarisch aufgetragen werden. Das direkte Produkt zweier irreduzibler Darstellungen Γ^ν und Γ^μ kann hierfür als direkte Summe der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe formuliert werden [Ber05]:

$$\Gamma^{\nu \otimes \mu} = \Gamma^\nu \otimes \Gamma^\mu = a_1 \Gamma^1 \oplus a_2 \Gamma^2 \cdots = \oplus \sum_i a_i \Gamma^i \quad (\text{A.8})$$

Die Umrechnung kann auch auf mehrere irreduzible Darstellungen erweitert werden:

$$\Gamma^{\nu \otimes \lambda \otimes \mu} = \Gamma^{\nu \otimes \lambda} \otimes \Gamma^\mu = \Gamma^\nu \otimes \Gamma^\lambda \otimes \Gamma^\mu = \oplus \sum_i a_i \Gamma^i$$

Die zugehörigen Koeffizienten a_i erhält man aus den Charakteren der irreduziblen Darstellungen sowie aus dem Charakter des direkten Produktes:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_{\hat{R}} \chi^{\nu \otimes \mu}(\hat{R}) \left(\chi^i(\hat{R}) \right)^* . \quad (\text{A.9})$$

Der Charakter des direkten Produktes, der in dieser Gleichung enthalten ist, entspricht dem Produkt der Charaktere der einzelnen irreduziblen Darstellungen:

$$\chi^{\nu \otimes \mu}(\hat{R}) = \chi^\nu(\hat{R}) \cdot \chi^\mu(\hat{R}) .$$

Für die Punktgruppen T_d und C_{3v} ergeben sich hiermit die in den Tabellen A.7 und A.9 (Gruppenmultiplikationstafeln) aufgeführten Werte. Sie enthalten die aus den direkten Produkten resultierenden direkten Summen der irreduziblen Darstellungen A_1 , A_1 , E , F_1 und F_2 für die Punktgruppe T_d bzw. A_1 , A_2 und E für die Punktgruppe C_{3v} . Die entsprechenden Charaktertafeln der Punktgruppen können den Tabellen A.8 und A.10 entnommen werden. Eindimensionale irreduzible Darstellungen, die symmetrisch bezüglich der Rotation sind ($\chi(\hat{C}_n) = +1$ bzw. $\chi(\hat{S}_n) = +1$), werden in der Mulliken-Notation mit dem Buchstaben A bezeichnet. Mit dem Buchstaben E werden zweidimensionale irreduzible Darstellungen der Punktgruppe gekennzeichnet, die nicht mit dem Identitätsoperator \hat{E} verwechselt werden sollten. Dreidimensionale irreduzible Darstellungen erhalten in der Spektroskopie den Buchstaben F . Für den Fall, dass die

T_d	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_2	A_2	A_1	E	F_2	F_1
E	E	E	$A_1 \oplus [A_2] \oplus E$	$F_1 \oplus F_2$	$F_1 \oplus F_2$
F_1	F_1	F_1	$F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus [F_1] \oplus F_2$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
F_2	F_2	F_2	$F_1 \oplus F_2$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus [F_1] \oplus F_2$

Tabelle A.7: Gruppenmultiplikationstafel der Symmetriegruppe T_d mit den irreduziblen Darstellungen der Symmetrieoperatoren A_1 , A_2 , E , F_1 und F_2 gemäß der Mulliken-Notation [Mul33]. Antisymmetrische Produkte wurden in eckige Klammern gesetzt [Har89][Ber05].

T_d	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$	$g(T_d) = 1 + 8 + 3 + 6 + 6 = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

Tabelle A.8: Charaktertafel der Symmetriegruppe T_d für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ bestehend aus den fünf Klassen für die Identität \hat{E} , den dreizähligen Drehungen \hat{C}_3 , den zweizähligen Drehungen \hat{C}_2 , den vierzähligen Drehspiegelungen \hat{S}_4 und den diagonalen Spiegelungen $\hat{\sigma}_d$ sowie den irreduziblen Darstellungen der Symmetrieoperatoren A_1 , A_2 , E , F_1 und F_2 . Hinzugefügt wurden die Anzahl der Symmetrieoperatoren g sowie die linearen und quadratischen Translations- und Rotationsymmetrien [Har89][Ber05].

C_{3v}	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 + [A_2] + E$

Tabelle A.9: Gruppenmultiplikationstafel der Symmetriegruppe C_{3v} mit drei irreduziblen Darstellungen der Symmetrieoperatoren A_1 , A_2 und E . Eckige Klammern wurden bei antisymmetrischen Produkten gesetzt [Har89][Ber05].

C_{3v}	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	$g(C_{3v}) = 1 + 2 + 3 = 6$
A_1	1	1	1	z $x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$ $(x^2 - y^2, xy); (xz, yz)$

Tabelle A.10: Charaktertafel der Symmetriegruppe C_{3v} für das Methanisotopolog CH_3D mit drei Klassen für die Identität \hat{E} , die dreizähligen Drehungen \hat{C}_3 und die vertikalen Spiegelungen $\hat{\sigma}_v$. Die Tabelle wurde um die Anzahl der Symmetrieoperationen g sowie die linearen und quadratischen Translations- und Rotationsymmetrien erweitert [Har89][Ber05].

gerade geschilderte Notation zur Unterscheidung der irreduziblen Darstellungen nicht ausreicht, werden die Buchstaben mit einem zusätzlichen ganzzahligen Index versehen (z.B. A_1 und A_2). Die Charaktertafeln enthalten zudem die Anzahl der Symmetrieoperationen sowie die linearen und quadratischen Translations- und Rotationssymmetrien, aus denen sich im weiteren Verlauf des Abschnitts die Komponenten der irreduziblen Darstellungen der Vibration ableiten lassen. Ergänzt wurden die Charaktertafeln um die Ordnung der Punktgruppe, die in der ersten Zeile auf der rechten Seite plazierte wurde. Gemäß Gleichung A.6 ist die Summe der quadratischen Dimensionen der irreduziblen Darstellungen gleich der Ordnung der Punktgruppen:

$$g(T_d) = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24 \quad \text{und} \quad g(C_{3v}) = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6 .$$

Alternativ erhält man die Ordnung der Punktgruppen auch aus der Gesamtanzahl der Operatoren, die als Summe der Klasselemente aus der Charaktertafel hervorgeht:

$$g(T_d) = 1 + 8 + 3 + 6 + 6 = 24 \quad \text{und} \quad g(C_{3v}) = 1 + 2 + 3 = 6 .$$

Der Zustand eines Systems wird häufig durch eine Gesamtwellenfunktion beschrieben, die sich als Produkt einzelner Terme zusammensetzt. Unter Zuhilfenahme der Charaktertafeln und Gleichung (A.7) lassen sich zunächst die Charaktere beliebiger Kombinationen von irreduziblen Darstellungen (direkte Produkte) bilden. Die Symmetrie des Gesamtzustands geht dann aus den Gleichungen (A.8) und (A.9) für das direkte Produkt irreduzibler Darstellungen und aus den zugehörigen Koeffizienten hervor, die die Kenntnis der Charaktere des direkten Produkts voraussetzen. Diese Vorgehensweise wird im nun folgenden Abschnitt über die Vibrationsniveaus des Methanmoleküls angewendet und findet sich ebenfalls im anschließenden Abschnitt über die Rotationszustände des Moleküls wieder.

Beachtet werden sollte aber, dass sich in den zahlreichen Veröffentlichungen zur Methanspektroskopie mindestens drei unterschiedliche Symmetrieeinteilungen wiederfinden, die sich nicht nur hinsichtlich der Symmetriekennzeichnung für den gleichen Energiezustand unterscheiden, sondern auch unterschiedliche Auswahlregeln für den gleichen elektrischen Dipolübergang vorsehen, und trotzdem zu den gleichen physikalischen Ergebnissen führen.⁶ Sei C eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe T_d (d.h. $C \in \{A_1, A_2, E, F_1, F_2\}$), dann ist z.B. nach Moret-Bailly [MB65a][MB65b][MB74] und Tarrago et al. [Tar75] die Auswahlregel $C \rightarrow C$ für alle Rotationsquantenzahlen J anzuwenden. In der Publikation von Barnes et al. [Bar72] wird hingegen unterschieden zwischen einem geraden Term $J + l$, der mit der Symmetriespezies C verknüpft wird, und einem ungeraden Term $J + l$, dessen Symmetrieart $C \times A_2$ ist. Die dort aufgeführten Auswahlregeln sind $C \rightarrow C \times A_2$ für $\Delta J = 0$ und $C \rightarrow C$ für $\Delta J = \pm 1$. Susskind et al. [Sus73] hingegen führt für gerade Quantenzahlen l die Symmetrieart C ein und für ungerade l gilt die Symmetrieart $C \times A_2$ mit der Auswahlregel $C \rightarrow C \times A_2$ für alle Quantenzahlen l . Soweit dies möglich ist, werden im weiteren Verlauf des Kapitels die Definitionen und Symmetriezuordnungen der HITRAN-Datenbank verwendet. Hiervon eventuell abweichende Kennzeichnungen der Molekülzustände werden mit einem Verweis auf die entsprechenden Quellen gesondert behandelt.

A.4.3 Potentialfelder und -konstanten

Potentialfelder: Die Berechnung von Potentialkonstanten zur Erlangung von Vibrationsenergien mehratomiger Moleküle auf rein theoretischer Basis ist nur in wenigen einfachen Fällen möglich. In der Regel werden Potentialkonstanten einer Spezies aus experimentell beobachteten Normalschwingungen gewonnen. Da die Anzahl der Potentialkonstanten im Allgemeinen

⁶NIST Homepage: <http://www.nist.gov/pml/pubs/methane/index.cfm>

größer ist als die Anzahl der Normalschwingungen, müssen bestimmte Annahmen und Näherungen zur Vereinfachung der Aufgabenstellung gemacht werden. Unter der Annahme, dass nur Zentralkräfte auf die Atome eines Moleküls wirken, lassen sich bereits brauchbare Energiewerte anhand von nur wenigen experimentell bestimmten Parametern ableiten. Die Kraft, die auf ein einzelnes Atom einwirkt, ist das Ergebnis von Anziehungs- und Abstoßungskräften durch die anderen Atome des Moleküls und hängt ausschließlich von den Abständen zu diesen Atomen ab. Die potentielle Energie ist in der harmonischen Näherung proportional zur quadratischen Abstandsänderung Δr_i^2 entlang der Achse zweier Molekülatome [Her45]:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i a_{ii} \Delta r_i^2 .$$

In dieser Gleichung entfallen sämtliche Kreuzprodukte, d.h. $a_{ij} = 0$ für alle $i \neq j$. Die Kraftkomponenten, die auf ein Wasserstoffatom k einwirken, berechnen sich dann aus den partiellen Ableitungen nach der Variablen x_k (d.h. in x_k -Richtung):

$$F_x^{(k)} = -\frac{\partial V}{\partial x_k} = -\sum_i a_{ii} \Delta r_i \frac{\partial \Delta r_i}{\partial x_k} .$$

Hierin werden nur die Terme berücksichtigt, die das Molekülatom k beinhalten. Aus Symmetriegründen sind viele Konstanten a_{ii} des Methanmoleküls identisch, sodass die Anzahl der Kraftkonstanten kleiner wird als die Anzahl der Normalschwingungen (das lineare Gleichungssystem ist dadurch eindeutig lösbar). Seien Δq_{12} , Δq_{13} , Δq_{14} , Δq_{23} , Δq_{24} und Δq_{34} die Abstandsänderungen der Wasserstoffatome aus den Gleichgewichtspositionen und Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 und Δr_4 die Abstandsänderungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom. Die angenommenen Zentralkräfte seien zudem von der Form:

$$\begin{aligned} F_{\text{H}_1\text{H}_2} = F_{\text{H}_2\text{H}_1} = a - k_1 \Delta q_{12} , \quad & F_{\text{H}_1\text{H}_3} = F_{\text{H}_3\text{H}_1} = a - k_1 \Delta q_{13} , \quad & F_{\text{H}_1\text{H}_4} = F_{\text{H}_4\text{H}_1} = a - k_1 \Delta q_{14} , \\ F_{\text{H}_2\text{H}_3} = F_{\text{H}_3\text{H}_2} = a - k_1 \Delta q_{23} , \quad & F_{\text{H}_2\text{H}_4} = F_{\text{H}_4\text{H}_2} = a - k_1 \Delta q_{24} , \quad & F_{\text{H}_3\text{H}_4} = F_{\text{H}_4\text{H}_3} = a - k_1 \Delta q_{34} , \\ F_{\text{H}_1\text{C}} = -b - k_2 \Delta r_1 , \quad & F_{\text{H}_2\text{C}} = -b - k_2 \Delta r_2 , \quad & F_{\text{H}_3\text{C}} = -b - k_2 \Delta r_3 , \quad & F_{\text{H}_4\text{C}} = -b - k_2 \Delta r_4 , \end{aligned}$$

mit den Konstanten a und b für den konstanten Anteil der Kraft, der in der Gleichgewichtsposition der Atome nicht verschwindet, sowie der Relation $b = \sqrt{6}a$. Die potentielle Energie eines Methanmoleküls ist dann gegeben durch [Den25]:

$$\begin{aligned} V_{(a)} = & -a (\Delta q_{12} + \dots + \Delta q_{34}) + \sqrt{6}a (\Delta r_1 + \dots + \Delta r_4) + \\ & \frac{k_1}{2} (\Delta q_{12}^2 + \dots + \Delta q_{34}^2) + \frac{k_2}{2} (\Delta r_1^2 + \dots + \Delta r_4^2) . \end{aligned}$$

Die Kraftkonstanten, die sich durch Anpassung an experimentelle Positionen der Normalschwingungen ergeben, lauten schließlich [Her45]:

$$k_1 = 60.0 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} , \quad k_2 = 266.0 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} , \quad k' = -78.8 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} ,$$

mit der Länge q_e einer Kante des Tetraeders in der Gleichgewichtslage der Atome und der Abkürzung $k' = a/q_e$. Kraftkonstanten werden üblicherweise in dyn/cm oder millidynes/Å angegeben:

$$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N} = 10^{-5} \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} = 1 \frac{\text{cm g}}{\text{s}^2} \quad \Rightarrow \quad 10^{-5} \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}} = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{s}^2} = 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} .$$

Die Konstante k_1 , die mit einer Verformung oder Deformation des Moleküls verknüpft wird, ist wesentlich kleiner als die Konstante k_2 , die einer Streckung (bzw. Stauchung) zwischen dem Kohlenstoffatom und den Wasserstoffatomen entspricht. Für eine Streckung muss folglich mehr Energie aufgewendet werden als z.B. für eine Scherung der Wasserstoffatome. Die negative Konstante k' weist darauf hin, dass im Gleichgewichtszustand schwache Anziehungskräfte zwischen den Wasserstoffatomen die abstoßenden Kräfte des Kohlenstoffatoms ausgleichen. Setzt man nun die Kraftkonstanten in die resultierenden Gleichungen der Normalschwingungen eines Methanmoleküls ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 mit den Atommassen m_H und m_C ein [Den25]

$$\begin{aligned}\nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4k_1}{m_H} + \frac{k_2}{m_H} \right)^{1/2}, & \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_1}{m_H} - \frac{k'}{m_H} \right)^{1/2}, \\ \nu_3^2 + \nu_4^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2k_1}{m_H} + \frac{4m_H + 3m_C}{3m_H m_C} k_2 - \frac{2(3m_C + 16m_H)}{3m_H m_C} k' \right), \\ \nu_3^2 \cdot \nu_4^2 &= \frac{1}{16\pi^4} \frac{2(4m_H + m_C)}{3m_H^2 m_C} (k_1 k_2 - 8k_1 k' - 5k_2 k' - 8k'^2),\end{aligned}$$

so erhält man folgende Positionen der Normalschwingungen in Wellenzahlen

$$\tilde{\nu}_1(A_1) \approx 2919 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2(E) \approx 1529 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3(F_2) \approx 2608 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4(F_2) \approx 2010 \text{ cm}^{-1},$$

die sich zumindest für die ersten beiden Normalschwingungen nur geringfügig von den gemessenen Werten unterscheiden:

$$\tilde{\nu}_1(A_1) = 2916 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2(E) = 1533 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3(F_2) = 3019 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4(F_2) = 1310 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Kraftkonstanten wurden im Hinblick auf die Summe $\nu_3^2 + \nu_4^2$ bzw. das Produkt $\nu_3^2 \nu_4^2$ optimiert und nicht auf die individuellen Normalschwingungen ν_3 und ν_4 , sodass die hier vorgestellten Werte nicht den bestmöglichen Werten entsprechen. Das Modell der Zentralkräfte gilt nur in harmonischer Näherung und beinhaltet keine expliziten Kraftkomponenten, die neben der Streckung auch Deformationen des Moleküls berücksichtigen.

Zufriedenstellende Ergebnisse für alle Normalschwingungen erhält man bereits mit dem Ansatz, Valenzkräfte zwischen den Atomen des Methanmoleküls anzunehmen. Im Gegensatz zu den Zentralkräften werden Rückstellkräfte für Winkeländerungen (d.h. Scherung, Verdrehung, etc.) hinzugefügt. Die potentielle Energie des Valenzkraftmodells mit den Abstandsänderungen Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 und Δr_4 zwischen den Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom sowie den Winkeländerungen $\Delta\theta_{12}$, $\Delta\theta_{13}$, $\Delta\theta_{14}$, $\Delta\theta_{23}$, $\Delta\theta_{24}$ und $\Delta\theta_{34}$ zwischen jeweils zwei Wasserstoffatomen und dem Kohlenstoffatom aus der Gleichgewichtslage lautet [Her45]:

$$V_{(b)} = \frac{k}{2} (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + \Delta r_3^2 + \Delta r_4^2) + \frac{k_\theta}{2} (\Delta\theta_{12}^2 + \Delta\theta_{13}^2 + \Delta\theta_{14}^2 + \Delta\theta_{23}^2 + \Delta\theta_{24}^2 + \Delta\theta_{34}^2).$$

Hierin enthalten sind lediglich zwei Konstanten k und k_θ . Die erste Konstante geht aus den Längenänderungen Δr_i hervor, während mit der zweiten Konstanten die Winkeländerungen $\Delta\theta_{ij}$ berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den Zentralkräften sind hier die individuellen Valenzkräfte in der Gleichgewichtslage gleich Null, d.h. eine weitere Konstante entfällt. Dieser Ansatz führt zu folgenden vier Gleichungen für die gesuchten Normalschwingungen des Methanmoleküls [Koh38]:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_H} \right)^{1/2}, \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{3}{m_H} \frac{k_\theta}{r_e^2} \right)^{1/2}, \quad \nu_3^2 \cdot \nu_4^2 = \frac{2k}{m_H^2} \frac{k_\theta}{r_e^2} \left(1 + \frac{4m_H}{m_C} \right),$$

$$\nu_3^2 + \nu_4^2 = \frac{k}{m_H} \left(1 + \frac{4m_H}{3m_C} \right) + \frac{2}{m_H} \frac{k_\theta}{r_e^2} \left(1 + \frac{8m_H}{3m_C} \right),$$

mit dem Abstand r_e zwischen einem Wasserstoffatom und dem Kohlenstoffatom im Ruhezustand des Moleküls. Mit den Kraftkonstanten $k = 504.0 \text{ kg/s}^2$ und $k_\theta/r_e^2 = 46.1 \text{ kg/s}^2$ erhält man schließlich:

$$\tilde{\nu}_1(A_1) \approx 2913 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2(E) \approx 1526 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3(F_2) \approx 3079 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4(F_2) \approx 1362 \text{ cm}^{-1}.$$

Die potentielle Energie einer Kombination aus Zentralkräften und Valenzkräften mit insgesamt drei Kraftkonstanten, die als nächstes betrachtet werden kann, führt zunächst zu folgendem Ausdruck [Her45]:

$$V_{(c)} = -a(\Delta q_{12} + \dots + \Delta q_{34}) + \sqrt{6}a(\Delta r_1 + \dots + \Delta r_4) + \frac{k_1}{2}(\Delta q_{12}^2 + \dots + \Delta q_{34}^2) + \frac{k_2}{2}(\Delta r_1^2 + \dots + \Delta r_4^2) + \frac{k_\theta}{2}(\Delta \theta_{12}^2 + \dots + \Delta \theta_{34}^2).$$

Hierin enthalten sind sowohl die linearen und quadratischen Terme der Abstandsänderungen der Molekülatome als auch ein quadratischer Term der Winkeländerungen aus der Gleichgewichtslage. Die Normalschwingungen, die sich mit diesem Potentialansatz ergeben, lauten dann [Ure31]:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4k_1 + k_2}{m_H} \right)^{1/2}, \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4k_\delta + (n+2)\gamma_3}{4m_H} \right)^{1/2},$$

$$\nu_3 = \frac{1}{2\pi} \left[(A+B) + \sqrt{(A-B)^2 + C^2} \right]^{1/2}, \quad \nu_4 = \frac{1}{2\pi} \left[(A+B) - \sqrt{(A-B)^2 + C^2} \right]^{1/2},$$

mit den zur Abkürzung der Gleichungen eingeführten Parametern

$$A = \frac{1}{6m_H} \left(\frac{3n+2}{2} \gamma_3 + 2k_2 + k_\delta \right), \quad B = \frac{m_H}{6\mu} \left(\frac{2\gamma_3 + 2k_2 + k_\delta}{m_H} \right), \quad C = \frac{2m_H}{9\mu} \left(\frac{\gamma_3 - k_2 + k_\delta}{m_H} \right),$$

sowie den zugehörigen Kraftkonstanten k_1 , k_2 und γ_3 , der reduzierten Masse μ und dem Potential eines Atoms V_i , das invers proportional zur n -ten Potenz des Abstands angenommen wird:

$$k_1 = \frac{n+1}{4} \gamma_3, \quad k_2 = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right|_{\Delta r_i=0}, \quad \mu = \frac{m_H m_C}{4m_H + m_C}, \quad V_i(r) \propto r^{-n}.$$

Die besten Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den experimentellen Positionen der Normalschwingungen werden mit einem n -Wert zwischen 5 und 9 erzielt. Mit $n = 6$, $k_\delta = 131 \text{ kg/s}^2$, $k_2 = 477 \text{ kg/s}^2$ und $\gamma_3 = 4 \text{ kg/s}^2$ erhält man beispielsweise:

$$\tilde{\nu}_1 \approx 2916 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1533 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 \approx 3019 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1676 \text{ cm}^{-1}.$$

Die potentielle Energie eines allgemeinen Kraftfeldes, wie es von Rosenthal vorgeschlagen wurde [Ros34a], beinhaltet schließlich fünf Kraftkonstanten:

$$V_{(d)} = \frac{1}{2} \left(k_1 \sum_{i,j} \Delta q_{ij}^2 + \frac{k_2}{2} \sum_{i,j,n \neq 1} \Delta q_{1i} \Delta q_{jn} + k_3 \sum_i \Delta r_i^2 + k_4 \left(\sum_i \Delta r_i \right)^2 + \frac{k_5}{2} \sum_{i,j,n} \Delta r_i \Delta q_{jn} \right).$$

Nach mehrfacher Variablentransformation, Umformung der Gleichungen und einem Koeffizientenvergleich erhält man einen neuen Parametersatz A , B , C , D und E , der in folgendem

Verhältnis zu den ursprünglich eingeführten Kraftkonstanten k_1, k_2, k_3, k_4 und k_5 der potentiellen Energie steht:

$$A = \frac{4}{3} k_3 = \frac{4}{3} (f_1 + f_2 - 8f_3) , \quad B = \frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{2} + \frac{k_2}{4} + \frac{k_3}{6} - \frac{k_5}{\sqrt{6}} \right) = \frac{1}{12} \left(f_1 + \frac{1}{4}f_2 + 3f_3 + f_4 \right) ,$$

$$C = \frac{1}{4} \left(k_1 + \frac{1}{2} k_2 \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{4}f_2 + f_3 - f_4 \right) , \quad D = \frac{k_3}{3} - \frac{k_5}{\sqrt{6}} = \frac{1}{3} \left(f_1 - \frac{1}{2}f_2 + 4f_4 \right)$$

$$E = \frac{1}{4} \left(k_1 + \frac{k_2}{2} + \frac{k_3}{4} + k_4 + \sqrt{\frac{3}{2}} k_5 \right) = \frac{1}{16} (f_1 + 4f_3) , \quad D = 10B - 2C - 8E .$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass der erste Parametersatz nicht linear unabhängig ist. Ein reduzierter Parametersatz von Kraftkonstanten f_1, f_2, f_3, f_4 kann folglich definiert werden. Die Normalschwingungen als Funktion der Parameter A, B, C, D und E sind dann gegeben durch:

$$\nu_1 = \left(\frac{16E}{m_H} \right)^{1/2} , \quad \nu_2 = \left(\frac{4C}{m_H} \right)^{3/2} , \quad \nu_{3,4}^2 = \left(\frac{A}{8\mu} + 4B \right) \pm \left(\left(\frac{A}{8\mu} + 4B \right)^2 - \frac{2}{\mu} (AB - D^2) \right)^{1/2} ,$$

mit der Masse des Wasserstoffatoms m_H , der Masse des Kohlenstoffatoms m_C und der effektiven Masse

$$\mu = \frac{m_C}{4m_H + m_C} \approx \frac{3}{4} .$$

Die erste Lösung für den Parametersatz f nach Anpassung an experimentell bestimmte Energieniveaus lautet [Ros34b]:

$$f_1 = 7.95 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_2 = 2.96 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_3 = 0.13 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_4 = 0.046 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} .$$

Diese führen nach Einsetzen in obige Gleichungen zu einer guten Übereinstimmung mit den gemessenen Vibrationsniveaus:

$$\tilde{\nu}_1 \approx 2910 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1517 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_3 \approx 3012 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1302 \text{ cm}^{-1} .$$

Eine alternative Lösung mit den Kraftkonstanten [Ros34b]

$$f_1 = 2.47 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_2 = -1.74 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_3 = 1.51 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2} , \quad f_4 = -2.11 \cdot 10^6 \frac{\text{u}}{\text{cm}^2}$$

führt zu folgenden Vibrationsniveaus:

$$\tilde{\nu}_1 \approx 2917 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1521 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_3 \approx 3014 \text{ cm}^{-1} , \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1307 \text{ cm}^{-1} .$$

Aufbauend auf dem Potentialansatz Rosenthals wurden in diversen Publikationen alternative Kraftkonstanten abgeleitet, deren Ergebnisse bedingt durch unterschiedliche Notationen zur besseren Vergleichbarkeit umgerechnet werden müssen. Johnston und Dennison konnten beispielsweise folgende Kraftkonstanten ermitteln [Joh35]:

$$a = 7.670 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} , \quad b = 1.616 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} , \quad c = -0.018 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} ,$$

$$d = -0.289 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} , \quad e = \pm 1.807 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Die Umrechnung der Kraftkonstanten in die Rosenthal-Notation erfolgt durch:

$$A = a, \quad B = \frac{b-d}{4}, \quad C = \frac{b+d}{4} - \frac{c}{2}, \quad D^2 = \frac{e^2}{2}, \quad E = \frac{b+d}{4} + c.$$

Die hieraus resultierenden Parameter lauten dann:

$$A = 7.670 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad B = 0.476 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad C = 0.341 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$D = \pm 1.278 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad E = 0.313 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}.$$

Mit diesen Kraftkonstanten erhält man folgende Fundamentalschwingungen:

$$\tilde{\nu}_1 \approx 2907.3 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1514.9 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 \approx 3005.7 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1301.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Kaylor und Nielen hingegen gehen bereits von einer minimalen Grundschiwingung des Moleküls aus, die im nachfolgenden Abschnitt genauer erläutert wird, und gelangen zu folgenden Kraftkonstanten [Kay55]:

$$k_1 = 2.116 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad k_2 = 2.740 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad k_3 = 8.132 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}},$$

$$k_4 = 2.790 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}, \quad k_5 = 1.329 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}},$$

mit den Grundschiwingungen (Vibrationsenergien nullter Ordnung):

$$\tilde{\omega}_1 \approx 3029.8 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_2 \approx 1566.2 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_3 \approx 3156.9 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_4 \approx 1357.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Jones und Goldblatt verwendeten wiederum Kraftkonstanten einer allgemeinen quadratischen Potentialfunktion mit Valenzkräften [Jon58]. Die Kraftkonstante entlang der Valenzbindung des Methanmoleküls sei dieser Notation zufolge F_r (Dehnung und Streckung einer beliebigen C-H-Bindung) und die Biegungskonstante einer Deformationsschiwingung F_α . Die Wechselwirkung zweier Valenzbindungen werde desweiteren mit F_{rr} bezeichnet, diejenige zweier benachbarter Beugungen mit $F'_{\alpha\alpha}$ sowie zweier entgegengesetzter Beugungen mit $F''_{\alpha\alpha}$. Die Wechselwirkungskonstante einer Deformationsschiwingung, die eine Streckschwiwingung mit einschließt, sei $F'_{\alpha r}$ und diejenige, die diese nicht mit einschließt $F''_{\alpha r}$. Aus diesen Kraftkonstanten lassen sich nun symmetrieangepasste Kraftkonstanten konstruieren, die sich wie folgt berechnen lassen [Wil55][Jon58][Pul71][Pul72][Ray87]:

$$F_{11} = F_r^{A_1} = F_r + 3F_{rr}, \quad F_{22} = F_\alpha^E = F_\alpha - 2F'_{\alpha\alpha} + F''_{\alpha\alpha}, \quad (\text{A.10})$$

$$F_{33} = F_r^{F_2} = F_r - F_{rr}, \quad F_{44} = F_\alpha^{F_2} = F_\alpha - F''_{\alpha\alpha}, \quad F_{34} = F_{\alpha r}^{F_2} = \sqrt{2} (F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r}).$$

Hierfür wurde eine Potentialfunktion der Form

$$V_{(e)} = \frac{1}{2} \left(F_r \sum_{i=1}^4 \Delta r_i^2 + 2F_{rr} \sum_{i,j}^6 \Delta r_i \Delta r_j + r_e^2 F_\alpha \sum_{i,j}^6 \Delta \alpha_{ij}^2 + 2r_e^2 F'_{\alpha\alpha} \sum_{i,j,k}^{12} \Delta \alpha_{ij} \Delta \alpha_{ik} + \right.$$

$$\left. 2r_e^2 F''_{\alpha\alpha} \sum_{i,j,k,l}^3 \Delta \alpha_{ij} \Delta \alpha_{lk} + 2r_e F'_{\alpha r} \sum_{i,j}^{12} \Delta r_i \Delta \alpha_{ij} + 2r_e F''_{\alpha r} \sum_{i,j,k}^{12} \Delta r_i \Delta \alpha_{jk} \right)$$

angesetzt [Pul72]. Die Kraftkonstanten können schließlich zur Auswertung in folgende Gleichungen für die Normalschwingungen bzw. Grundschwingungen eingesetzt werden:

$$\begin{aligned}\tilde{\omega}_1 &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{F_r^{A_1}}{m_H} \right)^{1/2}, & \tilde{\omega}_2 &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{3}{m_H} \frac{F_\alpha^E}{r_e^2} \right)^{1/2} \\ \tilde{\omega}_3^2 + \tilde{\omega}_4^2 &= \frac{1}{16\pi^4} \left(\left(\frac{1}{m_H} + \frac{4}{3m_C} \right) F_r^{F_2} + \left(\frac{2}{m_H} + \frac{16}{3m_C} \right) \frac{F_\alpha^{F_2}}{r_e^2} - \frac{16}{3m_C} \frac{F_{\alpha r}^{F_2}}{r_e} \right) \\ \tilde{\omega}_3^2 \cdot \tilde{\omega}_4^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\left(\frac{2}{m_H^2} + \frac{8}{m_H m_C} \right) \frac{1}{r_e^2} \left(F_\alpha^{F_2} F_r^{F_2} - (F_{\alpha r}^{F_2})^2 \right) \right)\end{aligned}$$

Die von Jones und Goldblatt ermittelten Kraftkonstanten lauten [Jon58]:

$$\begin{aligned}F_r &= 539.85 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & F_{rr} &= 1.71 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & F_r^{A_1} &= 544.99 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_\alpha^E}{r_e^2} &= 48.67 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, \\ F_r^{F_2} &= 537.77 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_\alpha^{F_2}}{r_e^2} &= 45.80 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_{\alpha r}^{F_2}}{r_e} &= 19.81 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2},\end{aligned}$$

mit dem Abstand $r_e(\text{CH}) = 1.094 \text{ \AA}^7$ zwischen dem Kohlenstoffatom und einem Wasserstoffatom im Ruhezustand des Methanmoleküls. Die Vibrationsenergien der Grundschwingungen sind dann:

$$\tilde{\omega}_1 = 3029.3 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_2 = 1568.0 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_3 = 3157.1 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_4 = 1357.1 \text{ cm}^{-1}.$$

Ergänzend hierzu erhalten Jones und McDowell ein alternatives Ergebnis bezüglich der Kraftkonstanten [Jon59]:

$$\begin{aligned}F_r &= 549.5 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & F_{rr} &= 12.4 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & F_r^{A_1} &= 586.7 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_\alpha^E}{r_e^2} &= 49.0 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, \\ F_r^{F_2} &= 537.1 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_\alpha^{F_2}}{r_e^2} &= 45.9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}, & \frac{F_{\alpha r}^{F_2}}{r_e} &= 15.1 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}\end{aligned}$$

Diese führen zunächst zu den bereits erwähnten Molekülschwingungen nullter Ordnung

$$\tilde{\omega}_1 \approx 3143 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_2 \approx 1573 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_3 \approx 3154 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_4 \approx 1357 \text{ cm}^{-1},$$

aus denen sich die Energien der Fundamentalübergänge ableiten lassen (siehe nächster Abschnitt):

$$\tilde{\nu}_1 \approx 2916.3 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_2 \approx 1533.7 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_3 \approx 3018.5 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_4 \approx 1303.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Ausgehend von der Potentialfunktion Urey-Bradleys [Ure31] erhält Simanouti einen weiteren Parametersatz, der sich wie folgt in symmetrieangepasste Kraftkonstanten transformieren lässt [Sim49]:

$$\begin{aligned}F_{11} &= K + 4F, & F_{22} &= H + \frac{1}{3}(F - F'), \\ F_{33} &= K + \frac{4}{3}(F + F'), & F_{34} &= \frac{2}{3}(F + F'), & F_{44} &= H + \frac{1}{3}(F - 5F').\end{aligned}$$

⁷aktuelle Werte liegen bei $r_e(\text{CH}) = 1.085 \text{ \AA}$ [Rob79]

Dieser Parametersatz wurde durch Kuchitsu und Bartell unter Verwendung eines Morse- bzw. Buckingham-Potentials um zwei Parameter G und κ erweitert [Kuc62a][Kuc62b]:

$$F_{11} = K + 3G + 4F, \quad F_{22} = H + \frac{1}{3}(F - 2F') - \frac{\kappa}{2\sqrt{2}r_e^2},$$

$$F_{33} = K - G + \frac{4}{3}(F + F'), \quad F_{34} = \frac{2}{3}(F + F'), \quad F_{44} = H + \frac{1}{3}(F - 2F') + \frac{3\kappa}{2\sqrt{2}r_e^2}.$$

Für den Grenzfall

$$G = 0, \quad F' = -\frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{\kappa}{r_e^2}$$

geht dieser in den vorherigen Parametersatz über. Die von Kuchitsu und Bartell ermittelten Kraftkonstanten lauten:

$$F = 0.384 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F' = -0.052 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad K = 4.787 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad K' = 0.20 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}},$$

$$G = -0.152 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad H = 0.320 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad H' = 0.071 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad \kappa/r_e^2 = -0.022 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}},$$

mit den zugehörigen symmetrieangepassten Werten:

$$F_{11} = 5.8666 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{22} = 0.4898 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}},$$

$$F_{33} = 5.3725 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{34} = 0.2170 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{44} = 0.4588 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}.$$

Die Grundschrwingungen, die aus diesen Kraftkonstanten resultieren, entsprechen den zuvor vorgestellten Ergebnissen von Jones und McDowell [Jon59][Kuc62a]:

$$\omega_1 = 3143.0 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_2 = 1572.9 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_3 = 3153.4 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_4 = 1357.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Die in derselben Veröffentlichung angegebenen Parameterwerte für den oben beschriebenen Grenzfall

$$K = 4.939 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F = 0.232 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F' = 0.094 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad H = 0.467 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}$$

liefern über die daraus resultierenden symmetrieangepassten Kraftkonstanten

$$F_{11} = 5.867 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{22} = 0.513 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}},$$

$$F_{33} = 5.374 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{34} = 0.217 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}, \quad F_{44} = 0.388 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}}$$

vergleichbare Grundfrequenzen. Die zuletzt aufgeführten Ergebnisse unterscheiden sich lediglich in der ersten Grundschrwingung $\tilde{\omega}_1$ (Frequenzen nullter Ordnung), was durch unterschiedliche Methoden in der mathematischen Berechnung begründet werden kann. Allen bisher vorgestellten Potentialdefinitionen ist gemein, dass die Funktion der potentiellen Energie eines vibrierenden Moleküls nach dem quadratischen Term abgebrochen wurde und somit einer harmonischen Näherung gleicht. Die letzten Parametersätze basieren im Wesentlichen auf dem Potentialansatz Rosenthals [Ros34a][Ros34b][Ros36] bzw. Urey-Bradleys [Ure31] und können zusammenfassend wie folgt ineinander umgerechnet werden:

$$F_r^{A_1} = F_{11} = F_r + 3F_{rr} = k_4 + 2k_5 = 4(b + d + 4c)$$

$$= 16E = f_1 + 4f_3 = \hat{K} + 4\hat{F} = \bar{K} + 3\bar{G} + 4\bar{F}$$

$$\begin{aligned} 3\rho^2 F_\alpha^E &= 3\rho^2 F_{22} = 3\rho^2 (F_\alpha - 2F'_{\alpha\alpha} + F''_{\alpha\alpha}) = k_4 - k_5 = b + d - 2c = 4C \\ &= \frac{1}{4} (3f_2 + 4f_3 - 4f_4) = 3\hat{H} + \hat{F} - \hat{F}' = 3\bar{H} + \bar{F} - \bar{F}' - \frac{3\kappa}{2\sqrt{2}r_e^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_r^{F_2} + 2\rho^2 F_\alpha^{F_2} &= F_{33} + 2\rho^2 F_{44} = F_r - F_{rr} + 2\rho^2 (F_\alpha - F''_{\alpha\alpha}) \\ &= \frac{1}{2} (2k_1 + k_3) = \frac{1}{4} (a + 8b - 8d) = \frac{1}{4} (A + 32B) \\ &= \frac{1}{6} (6f_1 + 3f_2 - 4f_3 + 4f_4) \\ &= \hat{K} + 2(\hat{H} + \hat{F} - \hat{F}') = \bar{K} - \bar{G} + 2(\bar{H} + \bar{F}) + \frac{3\kappa}{\sqrt{2}r_e^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} (F_r^{F_2} + 4\rho^2 F_\alpha^{F_2} - 4\rho F_{\alpha r}^{F_2}) &= \frac{4}{3} (F_{33} + 4\rho^2 F_{44} - 4\rho F_{34}) \\ &= \frac{4}{3} (4\rho^2 (F_\alpha - F''_{\alpha\alpha}) + (F_r - F_{rr}) - 4\sqrt{2}\rho (F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r})) \\ &= 4k_1 = a = A = \frac{4}{3} (f_1 + f_2 - 8f_3) \\ &= \frac{4}{3} (\hat{K} + 4\hat{H} - 8\hat{F}') = \frac{4}{3} (\bar{K} - \bar{G} + 4\bar{H} - 4\bar{F}') + \frac{8\kappa}{\sqrt{2}r_e^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4\rho^2 (F_r^{F_2} F_\alpha^{F_2} - (F_{\alpha r}^{F_2})^2) &= 4\rho^2 (F_{33} F_{44} - (F_{34})^2) \\ &= 4\rho^2 ((F_\alpha - F''_{\alpha\alpha})(F_r - F_{rr}) - (F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r})^2) \\ &= k_1 k_3 - k_2^2 = a(b - d) - 2e^2 = 4(AB - D^2) \\ &= \frac{1}{9} ((f_1 + f_2 - 8f_3)(4f_1 + f_2 + 12f_3 + 4f_4) - (2f_1 - f_2 + 8f_4)^2) \\ &= 4 \left(\hat{K} + \frac{4}{3}(\hat{F} + \hat{F}') \right) \left(\hat{H} + \frac{1}{3}(\hat{F} - 5\hat{F}') \right) - \frac{16}{9} (\hat{F} + \hat{F}')^2 \\ &= 4 \left(\bar{K} - \bar{G} + \frac{4}{3}(\bar{F} + \bar{F}') \right) \left(\bar{H} + \frac{1}{3}(\bar{F} - 2\bar{F}') + \frac{3\kappa}{2\sqrt{2}r_e^2} \right) - \frac{16}{9} (\bar{F} + \bar{F}')^2 \end{aligned}$$

mit dem inversen Abstand $\rho = 1/r_e$ des Wasserstoff- und Kohlenstoffatoms im Ruhezustand des Moleküls. Neben den Kraftkonstanten, die aus den Kraftfeldern hervorgehen, können auch Bindungslängen im Gleichgewichtszustand eines Moleküls bestimmt werden. Die Bindungslänge des Methanmoleküls, die als Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom im Zentrum und einem Wasserstoffatom definiert ist, beträgt z.B. $r_e(\text{CH}) = 1.085 \text{ \AA}$ [Gra79]. Mitunter werden auch effektive Abstände $r_0(\text{CH})$ zur Ermittlung der Gleichgewichtsabstände $r_e(\text{CH})$ eingesetzt, deren Werte sich um bis zu 0.009 \AA voneinander unterscheiden. Zur Berechnung wird zudem die Rotationskonstante B_0 benötigt, die experimentell bestimmt werden kann [Kuc62a]:

$$r_0(\text{CH}) = \left(\frac{3h}{64\pi^2 m_{\text{HC}} B_0} \right)^{1/2} \approx 1.095 \text{ \AA} .$$

Desweiteren lassen sich ζ -Werte der Coriolis-Kopplung über die Massen der Molekülatome bestimmen [Jah35]:

$$\zeta_3 = \frac{4m_{\text{H}}}{3m_{\text{C}} + 4m_{\text{H}}} = 0.1 , \quad \zeta_4 = \frac{3m_{\text{C}} - 4m_{\text{H}}}{2(3m_{\text{C}} + 4m_{\text{H}})} = 0.4 , \quad \zeta_3 + \xi_4 = \frac{1}{2} .$$

Diese werden unter anderem für die Berechnung des Vibrationsanteils des Drehimpulses benötigt. Die experimentellen Werte liegen bei etwa $\zeta_3 \approx 0.05$ und $\zeta_4 \approx 0.45$. Zur Berücksichtigung der Coriolis-Kopplung zweier unterschiedlicher Normalschwingungen des Methanmoleküls kommen drei weitere ζ -Werte hinzu [Jah38]:

$$\zeta_{23} = \left(\frac{2 m_C}{3 m_C + 4 m_H} \right)^{1/2}, \quad \zeta_{24} = \left(\frac{m_C + 4 m_H}{3 m_C + 4 m_H} \right)^{1/2}, \quad \zeta_{34} = \frac{3}{\sqrt{2}} \left(\frac{m_C^2 + 4 m_C m_H}{3 m_C + 4 m_H} \right)^{1/2}.$$

Dies gilt allerdings nur in der harmonischen Näherung. Im Allgemeinen handelt es sich hierbei um innere Drehimpulsmodule als Funktion der Kraftkonstanten, der Gleichgewichtspositionen, Dimensionen und Massen der Molekülatome [Sha44]. Jones und Goldblatt stellen die ζ -Funktionen wie folgt dar [Jon58]:

$$\zeta_i = \frac{\delta_i - 1/2}{\delta_i + 1}, \quad \delta_i = \frac{4 \mu e^2}{m_H (\mu \lambda_i - a)^2}, \quad \mu = \frac{4 m_H m_C}{4 m_H + m_C}, \quad \lambda_i = 4 \pi^2 \nu_i^2,$$

mit den von Johnston und Dennison publizierten Kraftkonstanten $a = 8.5288 \text{ mdyn}/\text{Å}$ und $e^2 = 4.0339 \text{ mdyn}/\text{Å}$ [Joh35]. Laut Kuchitsu und Bartell ist es möglich, die ζ -Kreuzterme mit den Elementen der Transformationsmatrix \mathbf{L} zwischen internen und Normalkoordinaten in Verbindung zu bringen [Kuc62a]:

$$\zeta_{23} = -\frac{2\beta + \delta}{\sqrt{3}\mu_1(\beta\epsilon - \gamma\delta)}, \quad \zeta_{24} = \frac{2\gamma + \epsilon}{\sqrt{3}\mu_1(\beta\epsilon - \gamma\delta)}, \quad \mu_1 = \frac{1}{4\mu_C + \mu_H}.$$

Die benötigten Elemente der \mathbf{L} -Matrix lauten:

$$L_{A_1} = (\alpha), \quad L_E = (\sqrt{3}\alpha), \quad L_{F_2} = \begin{pmatrix} \beta & \gamma \\ \delta & \epsilon \end{pmatrix}.$$

ζ -Werte werden desweiteren bei der Berechnung der Rotationskonstanten benötigt [Kuc62a]:

$$B_0 - B_e = -\frac{1}{2}\alpha_1 - \alpha_2 - \frac{3}{2}\alpha_3 - \frac{3}{2}\alpha_4.$$

Die Parameter α_1 , α_2 , α_3 und α_4 als Funktion der ζ -Werte und der Normalfrequenzen können den Publikationen Hechts entnommen werden [Hec60a][Hec60b].

Koordinatensysteme und Transformationsmatrizen: Bei den Definitionen und Berechnungen von Kraftkonstanten, Bindungsabständen, Potentialfunktionen, Vibrations- und Rotationskonstanten, etc. werden in der Literatur unterschiedliche Koordinatensysteme verwendet, von denen einige zur Reduzierung des Schreib- und Rechenaufwands bevorzugt werden. Neben den kartesischen Koordinaten werden nachfolgend massengewichtete Koordinaten, innere Koordinaten, Normalkoordinaten, Symmetriekoordinaten sowie geradlinige und krummlinige Koordinaten behandelt. Seien zunächst x_i , y_i , z_i die kartesischen Koordinaten der Molekülatome und Δx_i , Δy_i , Δz_i die Verschiebungen aus ihrer Gleichgewichtsposition entlang der Achsen des Koordinatensystems. Die Verschiebungen in Kartesischen Koordinaten lassen sich zunächst durch einen neuen Satz von Koordinaten ersetzen, die als massengewichtete Kartesische Koordinaten bezeichnet werden [Wil55]:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \quad \text{etc.}$$

Alternativ hierzu kann die Massengewichtung bei der linearen Transformation auch entfallen, sodass gilt:

$$\bar{q}_1 = \Delta x_1, \quad \bar{q}_2 = \Delta y_1, \quad \bar{q}_3 = \Delta z_1, \quad \bar{q}_4 = \Delta x_2, \quad \bar{q}_5 = \Delta y_2, \quad \bar{q}_6 = \Delta z_2, \quad \text{etc.}$$

Die neu eingeführten Koordinaten wiederum können in ein inneres Koordinatensystem übersetzt werden, sodass wie zuvor gesehen für das Methanmolekül Abstandsänderungen zwischen dem zentral gelegenen Kohlenstoffatom und einem äußeren Wasserstoffatom durch Δr und Abstandsänderungen zwischen jeweils zwei Wasserstoffatomen durch Δq ausgedrückt werden können. Anstelle der letztgenannten Abstandsänderungen können auch Winkeländerungen $\Delta\theta$ angegeben werden [Her45]. Innere Koordinaten werden im weiteren Verlauf allgemein mit \bar{S}_i bezeichnet. Für die kinetische und die potentielle Energie gilt [Wil55]:

$$\bar{S}_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \bar{q}_i \quad \Rightarrow \quad 2T = \sum_{tt'}^{3N-6} (G^{-1})_{tt'} \dot{\bar{S}}_t \dot{\bar{S}}_{t'} , \quad 2V = \sum_{tt'}^{3N-6} F_{tt'} \bar{S}_t \bar{S}_{t'} .$$

Die Winkeländerungen können aus den bekannten trigonometrischen Funktionen und den Koordinatenänderungen dreier Atome abgeleitet werden. Normalkoordinaten Q_k hingegen beziehen sich auf die Normalschwingungen des Moleküls, bei denen das Verhältnis der einzelnen Atomverschiebungen (Amplituden) unverändert bleibt. Die Anzahl der Normalkoordinaten entspricht derjenigen der Normalmoden, sodass jede Normalkoordinate mit einer bestimmten Normalschwingung in Verbindung gebracht werden kann. Jede beliebige Abstandsänderung kann als Linearkombination der Normalkoordinaten ausgedrückt werden. Die orthogonale Transformationsmatrix (l_{ij}) wird derart gewählt, dass folgendes gilt [Wil55]:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki} q_i \quad \Rightarrow \quad 2T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 , \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 .$$

In der harmonischen Näherung nehmen die Funktionen für die kinetische und potentielle Energie eine besonders einfache Form an. Bei genauerer Betrachtung sind die Koeffizienten der Kreuzterme jedoch ungleich Null, wie man Jahns Anmerkungen [Jah35] in Bezug auf Rosenthals [Ros34b] sowie Dennison und Johnstons [Joh35] Kraftkonstanten entnehmen kann. Normalkoordinaten werden auch in einigen Fällen bezüglich der Amplituden der Normalschwingungen normiert. Die Amplitude M_k aller Normalvibrationen ist dann gleich [Her45]:

$$M_k = \sum_{i=1}^{3N} m_i q_{ki}^2 = \sum_{i=1}^{3N} m_i (\Delta x_{ki}^2 + \Delta y_{ki}^2 + \Delta z_{ki}^2) .$$

Merhfach entartete Normalschwingungen besitzen die gleiche Schwingungsfrequenz und können deshalb als Linearkombination einer beliebigen Basis von orthogonalen Normalschwingungen dargestellt werden, auf die sich die Normalkoordinaten beziehen. Zudem können beliebige Linearkombinationen von Normalschwingungen gebildet werden, die der gleichen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe zugeordnet werden können. Die Anzahl der möglichen Linearkombinationen ist unendlich. Symmetriangepasste Koordinaten sind spezielle Normalkoordinaten, die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe zugeordnet werden können, d.h. bei Anwendung des Projektionsoperators (oder Symmetrieoperators) bleiben die Symmetriekoordinaten unverändert. Die Symmetriekoordinaten der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ (siehe Gleichung (2.21) ff.)

$$S_1(A_1), S_{2a}(E), S_{2b}(E), S_{3x}(F_2), S_{3y}(F_2), S_{3z}(F_2), S_{4x}(F_2), S_{4y}(F_2), S_{4z}(F_2)$$

sowie des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ (siehe Gleichung (2.22) ff.)

$$S_1(A_1), S_2(A_1), S_3(A_1), S_{4a}(E), S_{4b}(E), S_{5a}(E), S_{5b}(E), S_{6a}(E), S_{6b}(E)$$

wurden bereits im vorherigen Abschnitt hergeleitet. Die Terme der potentiellen und kinetischen Energie sind nur dann von Null verschieden, wenn die beteiligten Symmetriekoordinaten S_k die gleiche Symmetrie aufweisen [Her45]:

$$S_k = \sum_{t=1}^{3N-6} U_{kt} \bar{S}_t \quad \Rightarrow \quad 2T = \sum_{i,k=1}^{3N-6} d_{ik} \dot{S}_i \dot{S}_k, \quad 2V = \sum_{i,k=0}^{3N-6} F_{ik} S_i S_k.$$

Die zugehörigen Kraftkonstanten

$$F_{11} = F_r^{A_1}, \quad F_{22} = F_\alpha^E, \quad F_{33} = F_r^{F_2}, \quad F_{34} = F_{\alpha r}^{F_2} \quad \text{und} \quad F_{44} = F_\alpha^{F_2}$$

wurden in den letztgenannten Veröffentlichungen zur Ermittlung der Vibrationsenergien des Methanmoleküls eingesetzt. Ergänzt bzw. vervollständigt werden können die Gleichungen (A.10) durch eine weitere symmetrieangepasste Kraftkonstante, die bisher nicht benötigt wurde [Wil55]:

$$F_\alpha^{A_1} = F_\alpha + 4F'_\alpha + F''_\alpha.$$

Der Einsatz von symmetrieangepassten Koordinaten führt zu einer Blockdiagonalform der Säkulardeterminante, wodurch sich der anschließende Rechenaufwand deutlich reduziert. Symmetrieangepasste Koordinaten können auch derart gewählt werden, dass die Bewegungsrichtungen der vibrierenden Molekülatome möglichst entlang der chemischen Bindungen (d.h. Valenzbindungen) oder senkrecht dazu verlaufen. Diese Symmetriekoordinaten bezeichnet man als Valenzsymmetriekoordinaten [Her45]. Transformationen zwischen den verschiedenen Koordinatensystemen erfolgen über spezielle Matrizen. In der Notation von Decius, Wilson und Cross [Wil55] erfolgt die Transformation zwischen den massengewichteten karthesischen Koordinaten \mathbf{q} und den Normalkoordinaten \mathbf{Q} über die \mathbf{I} -Matrix, d.h. $\mathbf{Q} = \mathbf{I}\mathbf{q}$. Transformationen zwischen den internen Koordinaten $\bar{\mathbf{S}}$ und den karthesischen Koordinaten $\bar{\mathbf{q}}$ werden mit der \mathbf{B} -Matrix durchgeführt, sodass gilt: $\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{B}\bar{\mathbf{q}}$. Interne Koordinaten und Normalkoordinaten werden über die \mathbf{L} -Matrix verknüpft: $\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{L}\mathbf{Q}$. Transformationen von internen Koordinaten $\bar{\mathbf{S}}$ und Symmetriekoordinaten \mathbf{S} erfolgen mit der \mathbf{U} -Matrix, d.h. $\mathbf{S} = \mathbf{U}\bar{\mathbf{S}}$. Mit den Transformationsmatrizen \mathbf{I} , \mathbf{B} und \mathbf{U} lassen sich weitere Transformationen ableiten, z.B. die Transformation von Normalkoordinaten zu Symmetriekoordinaten oder zu karthesischen Koordinaten [Wil55]:

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{U}\mathbf{L}\mathbf{Q} = \mathbf{U}\mathbf{L}\mathbf{I}\mathbf{q} = \mathbf{U}\mathbf{B}\bar{\mathbf{q}}.$$

Kuchitsu und Bartell stellen in ihrer Veröffentlichung [Kuc62a] für Methan tabellarische Werte der Transformationsmatrizen zur Verfügung. Die kinetische und die potentielle Energie der verschiedenen Koordinatensysteme in Matrix-Vektorschreibweise lautet [Ber05]:

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^t \dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{Q}}^t \dot{\mathbf{Q}} = \dot{\bar{\mathbf{S}}}^t \mathbf{G}^{-1} \dot{\bar{\mathbf{S}}} = \dot{\mathbf{S}}^t \mathbf{U}^t \mathbf{G}^t \mathbf{U} \dot{\mathbf{S}},$$

$$2V = \mathbf{q}^t \mathbf{f} \mathbf{q} = \mathbf{Q}^t \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} = \bar{\mathbf{S}}^t \mathbf{F}_r \bar{\mathbf{S}} = \mathbf{S}^t \mathbf{F}_s \mathbf{S}.$$

Hierin enthalten sind die orthogonalen Transformationsmatrizen \mathbf{I} und \mathbf{U} , die Matrix \mathbf{f} der Kraftkonstanten des karthesischen Koordinatensystems, die durch Anwendung der Matrizen \mathbf{I} bzw. \mathbf{L} mit deren Transponierten zur Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$ der Eigenwerte transformiert werden können, sowie die Matrizen \mathbf{F}_r und \mathbf{F}_s der Kraftkonstanten der internen bzw. der symmetrieangepassten Koordinaten, die über eine Ähnlichkeitsabbildung ineinander umgewandelt werden können [Wil55][Ber05]:

$$\mathbf{I}^t = \mathbf{I}^{-1}, \quad \mathbf{U}^t = \mathbf{U}^{-1}, \quad \mathbf{\Lambda} = \mathbf{I}\mathbf{f}^t = \mathbf{L}^t \mathbf{F}_r \mathbf{L}, \quad \mathbf{F}_s = \mathbf{U} \mathbf{F}_r \mathbf{U}^t.$$

Durch Einsetzen der Lagrange-Funktion in die Lagrange-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} \right)_{S_i} - \left(\frac{\partial L}{\partial S} \right)_{\dot{S}_i} = 0, \quad L = T - V,$$

erhält man homogenes, lineares Gleichungssystem, das aus $3N - 6$ Gleichungen besteht [Ber05]:

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0. \quad (\text{A.11})$$

Bei der Lösung der Sekulärdeterminante wird lediglich die Kenntnis der \mathbf{G} - und der \mathbf{F} -Matrix vorausgesetzt. Die \mathbf{F} -Matrix der Kraftkonstanten wurde bereits im vorherigen Absatz im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Notationen bei der Berechnung der Fundamentalfrequenzen für die Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ vorgestellt [Jon58]:

$$\mathbf{F}_{A_1} = (F_r + 3F_{rr}), \quad \mathbf{F}_E = (F_\alpha - 2F'_{\alpha\alpha} + F''_{\alpha\alpha}), \quad \mathbf{F}_{F_2} = \begin{pmatrix} F_r - F_{rr} & \sqrt{2}(F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r}) \\ \sqrt{2}(F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r}) & F_\alpha - F''_{\alpha\alpha} \end{pmatrix}.$$

Die entsprechende \mathbf{G} -Matrix bei Anwendung von internen Koordinaten lautet [Sim49]:

$$\mathbf{G}_{A_1} = (\mu_H), \quad \mathbf{G}_E = (3\mu_H), \quad \mathbf{G}_{F_2} = \begin{pmatrix} \mu_H + 4/3\mu_C & -8/3\mu_C \\ -8/3\mu_C & 2\mu_H + 16/3\mu_C \end{pmatrix}.$$

Multipliziert man diese miteinander

$$\mathbf{G}_{A_1} \cdot \mathbf{F}_{A_1} = (\mu_H F_r^{A_1}), \quad \mathbf{G}_E \cdot \mathbf{F}_E = (3\mu_H F_\alpha^E / r_e^2),$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{F_2} \cdot \mathbf{F}_{F_2} &= \begin{pmatrix} \mu_H + 4/3\mu_C & -8/3\mu_C \\ -8/3\mu_C & 2\mu_H + 16/3\mu_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_r^{F_2} & F_{\alpha r}^{F_2} / r_e \\ F_{\alpha r}^{F_2} / r_e & F_\alpha^{F_2} / r_e^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (\mu_H + \frac{4}{3}\mu_C) F_r^{F_2} - \frac{8}{3} \frac{\mu_C}{r_e} F_{\alpha r}^{F_2} & (\mu_H + \frac{4}{3}\mu_C) \frac{1}{r_e} F_{\alpha r}^{F_2} - \frac{8}{3} \frac{\mu_C}{r_e^2} F_\alpha^{F_2} \\ -\frac{8}{3} \mu_C F_r^{F_2} + (\mu_H + \frac{8}{3}\mu_C) \frac{2}{r_e} F_{\alpha r}^{F_2} & -\frac{8}{3} \frac{\mu_H}{r_e} F_{\alpha r}^{F_2} + (\mu_H + \frac{8}{3}\mu_C) \frac{2}{r_e^2} F_\alpha^{F_2} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

und fügt das Ergebnis in Gleichung (A.11) ein, d.h.

$$|\mathbf{G}_{A_1} \cdot \mathbf{F}_{A_1} - \lambda \mathbf{E}| = 0, \quad |\mathbf{G}_E \cdot \mathbf{F}_E - \lambda \mathbf{E}| = 0, \quad |\mathbf{G}_{F_2} \cdot \mathbf{F}_{F_2} - \lambda \mathbf{E}| = 0,$$

so erhält man vier Gleichungen, aus denen die vier Normalfrequenzen hervorgehen:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= G_{A_1} F_{A_1} = \mu_H F_r^{A_1}, \quad \lambda_2 = G_E F_E = 3\mu_H F_\alpha^E / r_e^2, \\ \lambda_3 + \lambda_4 &= \left(\frac{1}{m_H} + \frac{4}{3m_C} \right) F_r^{F_2} + \left(\frac{2}{m_H} + \frac{16}{3m_C} \right) \frac{F_\alpha^{F_2}}{r_e^2} - \frac{16}{3m_C} \frac{F_{\alpha r}^{F_2}}{r_e}, \\ \lambda_3 \cdot \lambda_4 &= \left(\frac{2}{m_H^2} + \frac{8}{m_H m_C} \right) \frac{1}{r_e^2} \left(F_\alpha^{F_2} F_r^{F_2} - (F_{\alpha r}^{F_2})^2 \right). \end{aligned}$$

Die Matrizen \mathbf{F} und \mathbf{G} des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ hingegen lauten [Jon59]:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{A_1} &= \begin{pmatrix} F_{11}^{A_1} & F_{12}^{A_1} & F_{13}^{A_1} \\ F_{21}^{A_1} & F_{22}^{A_1} & F_{23}^{A_1} \\ F_{31}^{A_1} & F_{32}^{A_1} & F_{33}^{A_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_r & \sqrt{3}F_{rr} & \sqrt{3}(F''_{\alpha r} - F'_{\alpha r}) \\ \sqrt{3}F_{rr} & F_r + 2F_{rr} & F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} \\ \sqrt{3}(F''_{\alpha r} - F'_{\alpha r}) & F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} & 2(F_\alpha - F''_{\alpha\alpha}) \end{pmatrix}, \\ \mathbf{F}_E &= \begin{pmatrix} F_{11}^E & F_{12}^E & F_{13}^E \\ F_{21}^E & F_{22}^E & F_{23}^E \\ F_{31}^E & F_{32}^E & F_{33}^E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_r - F_{rr} & F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} & F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} \\ F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} & F_\alpha - F''_{\alpha\alpha} & F'_{\alpha\alpha} - F''_{\alpha\alpha} \\ F'_{\alpha r} - F''_{\alpha r} & F'_{\alpha\alpha} - F''_{\alpha\alpha} & F_\alpha - F'_{\alpha\alpha} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

$$\mathbf{G}_{A_1} = \begin{pmatrix} \mu_D + \mu_C & -\mu_C/3 & 2\sqrt{2/3}\rho\mu_C \\ -\mu_C/3 & \mu_H + \mu_C/3 & -2\sqrt{2/3}\rho\mu_C \\ 2\sqrt{2/3}\rho\mu_C & -2\sqrt{2/3}\rho\mu_C & \rho^2(\mu_H + 8/3\mu_C) \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G}_E = \begin{pmatrix} \mu_H + 4/3\mu_C & -4\sqrt{2}/3\rho\mu_C & -4\sqrt{2}/3\rho\mu_C \\ -4\sqrt{2}/3\rho\mu_C & \rho^2(5/2\mu_H + 8/3\mu_C) & \rho^2(8/3\mu_C - \mu_H/2) \\ -4\sqrt{2}/3\rho\mu_C & \rho^2(8/3\mu_C - \mu_H/2) & \rho^2(\mu_H + 3/2\mu_D + 8/3\mu_C) \end{pmatrix}.$$

Die Lösung der Sekulärdeterminante führt zu sechs Normalfrequenzen, von denen drei mit der Symmetriezuordnung E zweifach entartet sind:

$$|\mathbf{G}_{A_1} \cdot \mathbf{F}_{A_1} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \quad \text{und} \quad |\mathbf{G}_E \cdot \mathbf{F}_E - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$$

Neben den bisher vorgestellten homogenen Koordinatenangaben, die zu den geradlinigen Koordinatensystemen zählen (rectilinear coordinates), werden auch inhomogene, krummlinige Koordinatenangaben benötigt (curvilinear coordinates) [Hoy72]. Homogene Koordinaten zeichnen sich durch lineares Transformationsverhalten aus, d.h. die Anwendung von Transformationsmatrizen auf die Vektoren des Koordinatensystems führt zu den gewünschten Koordinatentransformationen. Inhomogene Koordinaten stellen eine Erweiterung der homogenen Koordinaten dar. Koordinatentransformationen werden in diesem Fall durch eine Summe von Transformationstensoren definiert, die einer Reihenentwicklung entsprechend nach einem bestimmten Term abgebrochen werden. Der Zusammenhang zwischen den harmonischen und anharmonischen Kraftkonstanten und den spektroskopischen Observablen wird in zwei Stufen hergestellt. Der erste Schritt besteht in einer Reihenentwicklung, bei der das Potential als Funktion von krummlinigen, internen Valenzkoordinaten ausgedrückt wird. Hierfür werden nicht-lineare Koordinatentransformationen benötigt, die über folgende Tensoren bewerkstelligt werden [Hoy72]:

$$\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{B}}\tilde{\mathbf{q}}, \quad \tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{Q}, \quad \tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{T}}\tilde{\mathbf{S}}, \quad \mathbf{S} = \tilde{\mathbf{U}}\tilde{\mathbf{S}}.$$

Sämtliche Vektoren und Tensoren, die mit krummlinigen Koordinaten in Verbindung stehen, werden mit einer Tilde versehen. Krummlinige interne Koordinaten $\tilde{\mathbf{S}}$ und krummlinige Symmetriekoordinaten \mathbf{S} lassen sich demnach aus den karthesischen Koordinaten $\tilde{\mathbf{q}}$, den Normalkoordinaten \mathbf{Q} , den geradlinigen internen Koordinaten $\tilde{\mathbf{S}}$ sowie den Tensoren $\tilde{\mathbf{B}}$, $\tilde{\mathbf{L}}$, $\tilde{\mathbf{T}}$ und $\tilde{\mathbf{U}}$ gewinnen. Die ausführliche Notation dieser Gleichungen unter Beachtung der Einstein'schen Summenkonvention ist [Hoy72] [Pul78]:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_i &= \tilde{B}_i^{\alpha r} \tilde{q}_r + \frac{1}{2} \tilde{B}_i^{\alpha r, \beta s} \tilde{q}_r \tilde{q}_s + \frac{1}{6} \tilde{B}_i^{\alpha r, \beta s, \gamma t} \tilde{q}_r \tilde{q}_s \tilde{q}_t + \dots \\ \tilde{S}_i &= \tilde{L}_i^r Q_r + \frac{1}{2} \tilde{L}_i^{rs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \tilde{L}_i^{rst} Q_r Q_s Q_t + \dots \\ \tilde{S}_i &= \tilde{T}_i^r \tilde{S}_r + \tilde{T}_i^{rs} \tilde{S}_r \tilde{S}_s + \tilde{T}_i^{rst} \tilde{S}_r \tilde{S}_s \tilde{S}_t + \dots \end{aligned}$$

Die Reihenentwicklung wird meist nach dem dritten oder vierten Term abgebrochen. Symmetrieangepasste krummlinige Koordinaten gehen schließlich wie folgt aus den krummlinigen internen Koordinaten bzw. den Normalkoordinaten hervor:

$$S_i = \tilde{U}_i^j \tilde{S}_j = \tilde{U}_i^j \tilde{L}_j^r Q_r + \frac{1}{2} \tilde{U}_i^j \tilde{L}_j^{rs} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \tilde{U}_i^j \tilde{L}_j^{rst} Q_r Q_s Q_t + \dots$$

Der zweite Schritt im Anschluss an die Koordinatentransformation besteht in der Bestimmung der Energieeigenwerte des Rotations-Vibrations-Hamiltonians als Funktion der Normalkoordinaten. Dies erfolgt meist im Rahmen der Störungstheorie, bei der anharmonische Terme der potentiellen und kinetischen Energie vorausgesetzt werden. Eine detaillierte Behandlung des Themengebietes kann z.B. den Arbeiten Nielsens [Nie51] und Shaffers [Sha39a][Sha39b] entnommen werden.

Höhere Potentialterme: Neben der gewöhnlichen harmonischen Näherung der potentiellen Energie kann auch ein Morse-Potential verwendet werden, das wie folgt definiert ist [Ure31][Mor29]:

$$V(r) = -2D \exp(-A(r - r'_e)) + D \exp(-2A(r - r'_e)) ,$$

mit den Morse-Potentialkonstanten A und D . Diese Potentialfunktion wird allerdings bei vielatomigen Molekülen (z.B. bei den sphärischen Molekülen) nur selten eingesetzt. Stattdessen werden zusätzlich zur quadratischen harmonischen Näherung anharmonische Terme (kubische, biquadratische und höhere Terme) in die Rechnung mit einbezogen, die eine weitere Verbesserung der Ergebnisse insbesondere im Hinblick auf die Oberton- und Kombinationsübergänge ermöglichen [Ber05]:

$$V_q = V_0 + \sum_i f_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} f_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} f_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots$$

Die partiellen Ableitungen nach den Verschiebungskordinaten entsprechen den Kraftkonstanten des Potentials [Wil55]:

$$f_i = \left. \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_{q_i=0} = 0 , \quad f_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q_i,j=0} , \quad f_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right|_{q_i,j,k=0} , \dots$$

Die Potentialfunktion ausgedrückt in internen, krummlinigen Koordinaten lautet [Kuc78][Hoy72]:

$$V_{\tilde{S}} = \frac{1}{2} \sum_{rs} F_{rs} \tilde{S}_r \tilde{S}_s + \frac{1}{6} \sum_{rst} F_{rst} \tilde{S}_r \tilde{S}_s \tilde{S}_t + \frac{1}{24} \sum_{rstu} F_{rstu} \tilde{S}_r \tilde{S}_s \tilde{S}_t \tilde{S}_u + \dots$$

in Normalkoordinaten mit $\Phi_{rr} = \lambda_r$ und $\Phi_{rs} = 0$ ($r \neq s$) [Hoy72]:

$$V_Q = \frac{1}{2} \sum_r \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots$$

bzw. in einer alternativen Darstellung für Wellenzahlen mit $\phi_{rr} = \omega_r$ und $\phi_{rs} = 0$ ($r \neq s$):

$$V_Q = \frac{V_Q}{hc} = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots$$

mit den nützlichen Relationen

$$Q_r = 2\pi \sqrt{\omega_r / h} Q_r , \quad \lambda_r = (2\pi c \omega_r)^2 , \quad \Phi_{rst} = hc(2\pi c / \hbar)^{3/2} (\omega_r \omega_s \omega_t)^{1/2} \phi_{rst}$$

und schließlich in Symmetriekoordinaten [Ray87]:

$$V_S = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} F_{\alpha\beta\gamma} S_\alpha S_\beta S_\gamma + \frac{1}{24} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} F_{\alpha\beta\gamma\delta} S_\alpha S_\beta S_\gamma S_\delta + \dots$$

sowie den Umrechnungsfunktionen der Kraftkonstanten [Hoy72][Pul78]

$$\begin{aligned} \Phi^{rr} &= \lambda_r = F^{ij} L_i^r L_j^r \\ \Phi^{rst} &= \Phi'_{rst} + \Phi''_{rst} = F^{ijk} L_i^r L_j^s L_k^t + F^{ij} (L_i^{rs} L_j^t + L_i^{rt} L_j^s + L_i^{st} L_j^r) \\ \Phi^{rstu} &= \Phi'_{rstu} + \Phi''_{rstu} + \Phi'''_{rstu} = F^{ijkl} L_i^r L_j^s L_k^t L_l^u + \\ &F^{ijk} (L_i^{rs} L_j^t L_k^u + L_i^{rt} L_j^s L_k^u + L_i^{ru} L_j^s L_k^t + L_i^{st} L_j^r L_k^u + L_i^{su} L_j^r L_k^i + L_i^{tu} L_j^r L_k^s) + \\ &F^{ij} (L_i^{rs} L_j^t + L_i^{rt} L_j^s + L_i^{ru} L_j^t) + F^{ij} (L_i^{rst} L_j^u + L_i^{rsu} L_j^t + L_i^{rtu} L_j^s + L_i^{stu} L_j^r) \end{aligned}$$

Kreuzterme des quadratischen Teils der Potentialfunktion in Symmetriekoordinaten sind nur dann von Null verschieden, wenn die Komponenten die gleiche Symmetrieordnung aufweisen. Die Umrechnung der Kraftkonstanten eines quadratischen Kraftfelds mit internen Koordinaten zu den Kraftkonstanten eines Kraftfeldes in Symmetriekoordinaten erfolgt über [Wil55]:

$$F_{11} = F_r + 3F_{rr} , \quad F_{22} = F_{\alpha\alpha} - 2F'_{\alpha\alpha} + F''_{\alpha\alpha} , \quad F_{33} = F_r - F_{rr} , \\ F_{34} = \sqrt{2}(F''_{r\alpha} - F'_{r\alpha}) , \quad F_{44} = F_{\alpha\alpha} - F''_{\alpha\alpha} .$$

Die entgegengesetzte Abbildung der Kraftkonstanten lautet [Ray87]:

$$F_r = \frac{1}{4}(F_{11} + 3F_{33}) , \quad F_{rr} = \frac{1}{4}(F_{11} - F_{33}) , \quad F'_{r\alpha} = -\frac{\sqrt{2}}{4}F_{34} , \quad F''_{r\alpha} = \frac{\sqrt{2}}{4}F_{34} , \\ F_{\alpha\alpha} = \frac{1}{6}(2F_{22} + 3F_{44}) , \quad F'_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{6}F_{22} , \quad F''_{\alpha\alpha} = \frac{1}{6}(2F_{22} - 3F_{44})$$

Die Gleichungen der drei (von insgesamt 13) stärksten Kraftkonstanten eines kubisches Kraftfeldes in Symmetriekoordinaten, die aus denjenigen in internen Koordinaten hervorgehen, lauten [Gra79]:

$$F_{111} = \frac{1}{2}(F_{rrr} + 9F_{rrr'} + 6F_{rr'r''}) , \quad F_{133} = \frac{1}{2}(F_{rrr} + 3F_{rrr'} - 2F_{rr'r''}) , \quad F_{333} = \frac{1}{2}F_{rrr} - \frac{3}{2}F_{rrr'} + F_{rr'r''} .$$

Die inverse Rechnung der hierbei eingesetzten Kraftkonstanten eines kubischen Kraftfeldes in internen Koordinaten, von denen es insgesamt 20 gibt, erfolgt durch [Ray87]:

$$F_{rrr} = \frac{1}{8}(F_{111} + 9F_{133} + 6F_{333}) , \quad F_{rrs} = \frac{1}{8}(F_{111} + F_{133} - 2F_{333}) , \quad F_{rst} = \frac{1}{8}(F_{111} - 3F_{133} + 2F_{333}) .$$

Ein biquadratisches Kraftfeld in Symmetriekoordinaten enthält insgesamt 33 Kraftkonstanten. In internen Koordinaten sind es bereits 52 Kraftkonstanten, von denen lediglich die fünf wichtigsten Funktionen aufgelistet werden [Gra79][Ray87]:

$$F_{rrrr} = \frac{1}{16}F_{1111} + \frac{9}{8}F_{1133} + \frac{3}{2}F_{1333} + \frac{3}{16}F_{3333}^{(1)} + \frac{9}{8}F_{3333}^{(2)} \\ F_{rrrs} = \frac{1}{16}F_{1111} + \frac{3}{8}F_{1133} - \frac{1}{16}F_{3333}^{(1)} - \frac{3}{8}F_{3333}^{(2)} \\ F_{rrss} = \frac{1}{16}F_{1111} + \frac{1}{8}F_{1133} - \frac{1}{2}F_{1333} + \frac{3}{16}F_{3333}^{(1)} + \frac{1}{8}F_{3333}^{(2)} \\ F_{rrst} = \frac{1}{16}F_{1111} - \frac{1}{8}F_{1133} - \frac{1}{16}F_{3333}^{(1)} + \frac{1}{8}F_{3333}^{(2)} \\ F_{rstu} = \frac{1}{16}F_{1111} - \frac{3}{8}F_{1133} + \frac{1}{2}F_{1333} + \frac{3}{16}F_{3333}^{(1)} - \frac{3}{8}F_{3333}^{(2)}$$

Gemäß der Publikation von Raynes et al. [Ray87] kann ein überwiegender Anteil der Kraftkonstanten, die in der quadratischen, kubischen und biquadratischen Potentialfunktion enthalten sind, näherungsweise Null gesetzt werden, sodass gilt [Gra79]:

$$F_{rrrr'} = F_{rrr'r''} = F_{rr'r''r'''} = 0 \quad \Rightarrow \quad F_{1111} = \frac{1}{4}F_{rrrr} .$$

Eine kleine Auswahl an Publikationen zu den vorgestellten Kraftkonstanten ist in Tabelle A.11 aufgeführt. Jones und Goldblatt [Jon59] bzw. Jones und McDowell [Jon58] geben quadratische Kraftkonstanten an, die in der ersten Spalte aufgeführt sind. Kuchitsu und Bartell [Kuc62a] [Kuc78] ergänzen diese mit einigen kubische Kraftkonstanten, die aus einer Störungsrechnung

Quelle mdyn/Å	[Kuc62a] [Kuc78]	[Pul72] [Pul78]	[Gra79]	[Lee95]	[Wan99]	Quelle mdyn/Å	[Lee95]
F_{11}	5.8666	5.673	5.435	5.468	5.484	F_{1111}	37.417
F_{22}	0.4898	0.646	0.584	0.579	0.579	F_{1122}	-0.012
F_{33}	5.3725	5.472	5.378	5.366	5.386	F_{1133}	39.805
F_{34}	0.2170	0.220	-0.221	-0.210	-0.205	F_{1144}	0.059
F_{44}	0.4588	0.619	0.548	0.532	0.532	F_{1234}	0.021
F_{111}	-19.301	-15.08	-15.30	-15.171		F_{1333}	40.649
F_{122}	-0.466	0.227	-0.299	-0.254	-0.259	F_{1344}	-0.021
F_{133}	-15.740	-15.47	-15.69	-15.498		F_{2222}	0.173
F_{134}	-0.637	-0.066	0.066	0.066		$F_{2233}^{(1)}$	-0.374
F_{144}	-0.466	-0.196	-0.110	-0.226	-0.266	$F_{2233}^{(2)}$	-0.102
F_{222}		0.098	0.094	0.091		F_{2244}	0.287
F_{233}		-0.370	-0.370	-0.356		F_{2334}	0.276
F_{234}		-0.160	0.160	0.180	0.178	F_{2344}	-0.005
F_{244}		-0.386	-0.311	-0.343		$F_{3333}^{(1)}$	41.047
F_{333}		-15.65	-15.87	-15.575		$F_{3333}^{(2)}$	41.140
F_{334}		-0.268	-0.268	-0.218		$F_{3344}^{(1)}$	0.099
F_{344}		0.101	-0.101	-0.096	-0.100	$F_{3344}^{(2)}$	-0.244
F_{444}		0.426	0.345	0.344	0.404	$F_{3344}^{(3)}$	-0.005
$F_{4444}^{(1)}$					0.415	$F_{4444}^{(1)}$	0.499
$F_{4444}^{(2)}$					0.807	$F_{4444}^{(2)}$	0.710

Tabelle A.11: Elemente der \mathbf{F} -Matrix für die quadratischen, kubischen und biquadratischen Terme der potentiellen Energie einer kleinen Auswahl an Publikationen im Vergleich. Sämtliche Kraftkonstanten, die hier aufgeführt sind, haben die Einheit mdyn/Å.

erster Ordnung hervorgehen und in guter Übereinstimmung mit den übrigen aufgeführten Werten stehen. Ein vollständiger Satz von quadratischen und kubischen Kraftkonstanten kann den Veröffentlichungen von Pulay, Meyer und Bogg [Pul72] [Pul78] sowie von Gray und Robiette [Gra79] entnommen werden. Lee, Martin und Taylor [Lee95] liefern darüber hinaus Werte für sämtliche biquadratische Kraftkonstanten, während sich Wang und Sibert [Wan99] aufbauend auf diesen Ergebnissen mit der Verbesserung der wesentlichen quadratischen, kubischen und biquadratischen Konstanten beschäftigten. Die Bestimmung von Potentialfunktionen und Kraftkonstanten kann prinzipiell in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen können die Parameter der Potentialfunktion empirisch aus Rotations-Vibrationsspektren (d.h. aus Messungen) gewonnen werden. Zum anderen lassen sich diese mittels Ab-initio Methoden theoretisch ableiten [Ule90]. Während die erste Spalte noch eindeutig der ersten Kategorie zugeordnet werden kann, basieren die restlichen Kraftkonstanten zumindest teilweise auf Ab-initio Rechnungen. Bereits bei den empirischen Ergebnissen zeigen sich im Detail Unterschiede, die auf das zu Grunde gelegte Potentialfeld zurückzuführen sind. Wie zuvor gesehen können neben einem allgemeinen harmonischen Kraftfeld (GFF⁸) auch alternative Kraftfelder (bzw. Potentialfunktionen) vorausgesetzt werden, wie z.B. das Kraftfeld Urey-Bradleys (UBFF⁹) [Ure31], das Valenzkraftfeld

⁸GFF: General Force Field

⁹UBFF: Urey-Bradley Force Field

Quelle	[Kuc62a] [Kuc78]	[Pul72] [Pul78]	[Gra79]	Quelle	[Pul72] [Pul78]
$L_1^1 / u^{-1/2}$	0.9960	0.996107	0.9961	$L_1^{22} / u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	0.455110
$L_3^3 / u^{-1/2}$	1.0492	1.049620	1.0497	$L_1^{33} / u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	0.005294
$L_4^3 / u^{-1/2}$	-0.1457	-0.139372	0.1415	$L_1^{34} / u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	-0.054044
$L_2^2 / \text{rad } u^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$	1.7251	1.582707	1.5890	$L_1^{44} / u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	0.551744
$L_3^4 / \text{rad } u^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$	-0.0445	-0.040480	0.0393	$L_2^{12} / \text{rad } u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	-0.723120
$L_4^4 / \text{rad } u^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$	1.5513	1.422871	1.4282	$L_4^{13} / \text{rad } u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	0.063677
				$L_4^{14} / \text{rad } u^{-1} \text{ \AA}^{-1}$	-0.650093

Tabelle A.12: Elemente der \mathbf{L} -Matrix, die für die Umrechnungsfunktion der quadratischen und kubischen Kraftkonstanten in Normalkoordinaten verwendet werden [Pul78]. Die kubischen Kraftkonstanten werden zudem entweder dem krummlinigen Term Φ' oder dem Transformationsterm Φ'' zugeordnet.

(VFF¹⁰), das Orbitalvalenzkraftfeld (OVFF¹¹) und das von Duncan und Mills eingeführte hybride Orbitalkraftfeld (HOFF¹²) [Dun63]. Letztere werden zur Unterscheidung zum harmonischen Kraftfeld auch allgemein als anharmonisch bezeichnet.

Pulay und Meyer [Pul72] setzen für ihre Ab-initio Rechnungen eine Hartree-Fock-Näherung an (Methode der selbstkonsistenten Felder), die den Zustand eines Elektrons aus dem mittleren Feld aller übrigen Elektronen (bzw. dem daraus hervorgehenden effektiven Potential) ableitet. Die Elektronenkorrelation bzw. die individuelle Wechselwirkung eines Elektrons mit allen übrigen Elektronen des Moleküls wird vollständig vernachlässigt (Modell unabhängiger Teilchen [Rei13]). Für die hier betrachteten Moleküle, die ein Vielkörpersystem von Fermionen darstellen, ist die Lösung der Hartree-Näherung eine Slaterdeterminante. In einem iterativen Verfahren (Fixpunktiteration) wird das Orbital eines Elektrons (bzw. die Ein-Teilchen-Wellenfunktion) aus der zugehörigen Ein-Teilchen-Schrödingergleichung bestimmt, die das Hartree-Potential enthält, und umgekehrt wird das Hartree-Potential aus den übrigen Elektronenorbitalen berechnet, woraus sich der Ausdruck der selbstkonsistenten Felder (bzw. Potentiale) ableitet. Pulay, Mayer and Boggs erweitern diese Arbeit auf kubische Kraftkonstanten und überprüfen die Ergebnisse der harmonischen Kraftkonstanten mit der Näherung gekoppelter Elektronenpaare (CEPA¹³) [Pul78]. Robiette und Gray [Gra79] wiederum passten einen Teil dieser Kraftkonstanten an experimentell ermittelte Vibrationsenergien an. Die verbliebenen Kraftkonstanten wurden hierbei unverändert belassen. Die CEPA-Näherung, die den Näherungsmethoden der Konfigurationswechselwirkung angehört (Configuration Interaction), stellt eine Erweiterung des Hartree-Fock-Verfahrens dar und geht über die Lösung einer einzelnen Slater-Determinante hinaus [Kol10]. Durch die Wahl einer geeigneten Basis aus Slater-Determinanten kann die Lösung der Schrödingergleichung als Linearkombination dieser Basisfunktionen, auf den sich der Begriff "Konfiguration" bezieht, dargestellt werden. Das Matrix-Eigenwertproblem, auf das sich die Schrödingergleichung bei dieser Methode reduzieren lässt, kann durch Diagonalisierung der Matrix gelöst werden und liefert so die Eigenzustände des Gesamtsystems. Die Bezeichnung "Wechselwirkung" richtet sich hingegen auf unterschiedliche Elektronenkonfigurationen in Bezug auf den Besetzungszustand der Molekülorbitale. Während das Hartree-Fock-Verfahren vorwiegend auf den Grundzustand eines Viel-Teilchen-Systems beschränkt ist, ist das CI-Verfahren auf voll-

¹⁰VFF: Valece Force Field

¹¹OVFF: Orbital Valency Force Field

¹²HOFF: Hybrid Orbital Force Field

¹³CEPA: Coupled Electron Pair Approximation

kommend allgemeine Systemzustände, d.h. auch auf angeregte Molekülzustände, anwendbar und prinzipiell beliebig genau. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wird die Anzahl der Elektronen fest vorgegeben, wobei die Menge der Basisfunktionen möglichst gering gehalten wird. Die Minimalbasis aus Slater-Determinanten sieht für jedes Elektron eine Basisfunktion vor. Es können aber auch zwei Basisfunktionen pro Elektron (double-zeta-Basis), drei Basisfunktionen (triple-zeta-Basis), vier Basisfunktion (quadruple-zeta-Basis) oder mehr angesetzt werden. Im Gegensatz zur vollen Konfigurationswechselwirkung (full CI) wird bei der limitierten Konfigurationswechselwirkung (limited bzw. truncated CI) eine Selektion auf alle in Frage kommenden Slater-Determinanten angewendet (näheres hierzu unter [Gda99] und [Zü13]). Im geschlossenschaligen Fall können die Slater-Determinanten einer festen Orbitalbasis zudem nach der Anzahl der Ersetzungen besetzter Orbitale durch unbesetzte, virtuelle Orbitale klassifiziert werden. Einfachersetzungen werden mit dem Buchstaben S gekennzeichnet (Singles), Zweifachersetzungen mit D (Doubles), Dreifachersetzungen mit T (Triples), Vierfachersetzungen mit Q (Quadrupels), usw. Die wichtigsten Beiträge zur Gesamtenergie sowie zur Korrelationsenergie (Korrekturterm des Energiezustandes) erhält man bereits durch Ein- und Zweifachersetzungen (CI(SD)¹⁴). Neben der Methode der Konfigurationswechselwirkung existieren weitere Näherungsverfahren, die zusammenfassend als Post-Hatree-Fock-Methoden bezeichnet werden. Zu diesen zählt die Methode der gekoppelten Cluster (Coupled Cluster), die insbesondere bei der Ab-initio Berechnung der quadratischen, kubischen und biquadratischen Kraftkonstanten von Lee, Martin und Taylor zum Einsatz kam [Lee95]. Coupled-Cluster-Methoden basieren auf einem Exponentialansatz eines Operators, der im Exponenten den Cluster-Operator enthält und sich entsprechend der Anzahl der Elektronen in eine Reihe entwickeln lässt. Diese Methoden haben den entscheidenden Vorteil, beliebig nahe an das Ergebnis einer full-CI-Methode heranzukommen. Durch die Reihenentwicklung des Cluster-Operators, mit der sich das Size-Extensivity-Problem einer CEPA-Methode beheben lässt [Gda99], und durch die Wirkung des Operators auf eine Referenzwellenfunktion werden bestehende Elektronenkorrelationen über Cluster-Amplituden und Anregungsoperatoren berücksichtigt. Die publizierten Kraftkonstanten von Wang und Sibert schließlich wurden auf Basis der Van Vleck Störungstheorie durch Anpassung der Konstanten an experimentelle Bandenpositionen gewonnen [Wan99]. Teil dieser Störungstheorie ist eine kanonische Transformation des Hamilton-Operators ohne Informationsverlust, die eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit deutlich reduzierter Basis ermöglicht [Sib88][Sha80].

Kraftkonstanten aus Ab-initio Rechnungen können mitunter deutliche Abweichungen von den experimentellen Werten aufweisen, da sie in der Vergangenheit lediglich ein Nebenprodukt der Abstandsberechnung der Molekülatome im Gleichgewichtszustand darstellten [Pul72]. D.h. im Umkehrschluss auch, dass die Berechnung der Kraftkonstanten von der Wahl des Gleichgewichtsabstandes abhängen. Ein Vergleich der Kraftkonstanten gestaltet sich daher als schwierig, sodass die hier vorgestellten Werte nur einen groben Überblick über die Größenordnung der Kraftkonstanten liefern können. In Tabelle A.12 sind abschließend noch typische Werte des L-Tensors aufgeführt, die bei der Koordinatentransformation zum Einsatz kommen (siehe Normalkoordinaten). Ein wichtiger Aspekt der Erweiterung der Potentialfunktion sollte an dieser Stelle noch hervorgehoben werden: Die Einschränkungen eines harmonischer Oszillators bezüglich der Übergänge ($\Delta v = \pm 1$, siehe Auswahlregeln) entfallen im anharmonischen Fall, sodass beliebige Übergänge möglich werden. Neben den fundamentalen Übergängen sind dann auch Obertönübergänge mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt, deren Intensitäten allerdings stark mit Δv abfallen. Die Erhöhung der Vibrationsquantenzahl um eine Einheit vermindert typischerweise die Intensität der Obertonbande um einen Faktor 10 bis 20 im Infrarotbereich [Ber05]. Die

¹⁴CI(SD): Configuration Interaction (Single, Double)

Positionen der Obertonschwingungen lassen sich nur bedingt direkt aus den zuvor abgeleiteten Normalschwingungen ableiten. Insbesondere Kombinationen von Vibrationen mit unterschiedlicher Symmetrieordnung können nur näherungsweise als entkoppelt betrachtet werden. Die nächsten Abschnitte widmen sich diesem Gebiet und decken zudem die Kennzeichnungen der Vibrationsniveaus anhand ihrer Symmetrie ab, die sowohl auf reine Obertonschwingungen als auch auf Kombinationsschwingungen angewendet werden können.

Anhang B

Ergänzungen zum Linienprofil

B.1 Natürliche Linienbreite

Die natürliche Linienbreite stellt ein Sonderfall unter den bisher diskutierten Verbreiterungsformen dar. Sie resultiert aus der endlichen Lebenszeit der angeregten Molekülzustände. Zu beachten ist hierbei, dass die thermische Bewegung der Moleküle sowie Stöße untereinander ausgeschlossen werden. Frequenzänderungen und Phasensprünge entfallen demnach. Bei schwachen Strahlungsquellen ist die Wahrscheinlichkeit für induzierte Emissionen wesentlich kleiner als diejenige für spontane Emissionen. Induzierte Emissionen können somit vernachlässigt werden [Har08]. Die Lebenszeit eines molekularen Zustands wird also vorwiegend von der spontanen Emission beherrscht.

In Abwesenheit elektromagnetischer Strahlung wird der Zustand eines Zwei-Niveau-Systems durch folgende Wellenfunktion beschrieben [Ber05]:

$$\Psi(t) = a_0 \psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + a_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} .$$

Die Parameter a_0 und a_1 leiten sich aus der mittleren Lebenszeit τ_{sp} des angeregten Energiezustands durch spontane Emission von Strahlung ab. Die Anregung des Systems kann zuvor durch Absorption eines elektromagnetischen Strahlungsimpulses erfolgen. Das Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand oszilliert dann mit der Bohr-Frequenz ω_0 , während die Amplitude durch die spontane Emission der elektromagnetischen Strahlung langsam exponentiell abnimmt. Die Abklingrate Γ_{sp} des Relaxationsprozesses ist proportional zur reziproken Abklingzeit τ_{sp} . Die Autokorrelationsfunktion der spontanen Emission lautet somit:

$$\Phi(t) = \exp(-i\omega_0 t) \exp(i\langle\varphi(t)\rangle) = \exp[-i\omega_0 t] \exp[-\Gamma_{sp} t] . \quad (\text{B.1})$$

Unter Verwendung von $\omega \approx \omega_0$ und $\omega_0 \gg \Gamma_{sp}$ erhält man schließlich das Linienprofil einer Lorentz-Funktion

$$F_L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{sp}}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_{sp}^2} , \quad (\text{B.2})$$

mit der halben Halbwertsbreite (HWHM)

$$\Gamma_{sp} = \frac{1}{\tau_{sp}} . \quad (\text{B.3})$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Heisenberg'schen Energie-Zeit-Unschärferelation überein [Hei27]:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} .$$

Die natürliche Linienbreite resultiert aus der endlichen Lebenszeit eines angeregten Molekülzustands. Im Infraroten Spektralbereich nimmt die natürliche Linienbreite typischerweise Werte um die 10^{-8} cm^{-1} ein [Har08]. Im Vergleich zur Doppler-Verbreiterung mit Halbwertsbreiten von 10^{-3} cm^{-1} kann die natürliche Linienbreite ohne Weiteres vernachlässigt werden [Bul11].

Anhang C

Ergänzungen zur Spektrometrie

C.1 Justierung des Spektrometers

Nur bei einer optimalen Justierung der wichtigsten Bauteile eines Michelson-Interferometers, zu denen vor allem die Eintrittsblende, der Strahlteiler sowie der feste und der bewegliche Planspiegel gehören, kann eine möglichst hohe Strahlungsintensität auf Seiten des Detektors erreicht werden. Abweichungen von der optimalen Einstellung bewirken Intensitätsverluste, deren Hauptursachen und Auswirkungen kurz erläutert werden sollen.

Justierung des Planspiegels: Nach der Rekombination der Teilstrahlen sind die projizierten Bilder der Teilstrahlen auf der Bildebene bzw. auf der Detektoroberfläche idealerweise deckungsgleich. Dreht man zunächst den festen Planspiegel aus seiner Idealposition um den Winkel α um eine Drehachse, die sich in der Ebene des Planspiegels befindet, und belässt die restlichen Bauteile in ihrer optimalen Ausrichtung, so wird der Teilstrahl entsprechend mit einer Abweichung von 2α reflektiert und versetzt auf die Bildebene gebracht. Die absolute Verschiebung des Bildes hängt nicht nur von der Drehung des Spiegels, sondern auch vom Abstand zwischen Planspiegel und Detektor ab. Der zurückgelegte Strahlungsweg zwischen Spiegel und Bildebene wiederum hängt zusätzlich von der Position des Reflexionspunktes auf der gedrehten Spiegeloberfläche ab. Je größer die Distanz zwischen Reflexionspunkt und Drehachse ist, desto größer ist auch die Abweichung zum ursprünglichen Pfad. Kleine Auslenkungen des Spiegels führen zu einer ortsabhängigen Phasenverschiebung φ auf der Bildebene, die bei großen Wellenlängen eine geringere und bei kleinen Wellenlängen eine höhere Intensitätsreduktion verursachen. Für das gemessene Transmissionsspektrum bedeutet dies, dass sich eine Fehljustierung des Planspiegels insbesondere bei hohen Wellenzahlen negativ bemerkbar macht (siehe hierzu Kap. 2.7 [Gri86]). Der geschilderte Effekt tritt bei einer Verdrehung des beweglichen Spiegels bedingt durch die zusätzliche optischen Wegdifferenz zwischen den Interferometerarmen noch stärker in Erscheinung.

Im Allgemeinen ist die genaue Berechnung der Intensitätsverteilung sehr aufwendig und hängt vorwiegend von den Dimensionen und Positionen der Bauteile des Spektrometers ab. Deshalb soll hier lediglich die Genauigkeit der Justierung aus der Bildgröße am Ort des Detektors abgeschätzt und die Strahlungsleistung auf der Detektorebene berechnet werden. Die Verschiebung des Bildes sei zunächst kleiner als die Bildgröße einer Punktquelle, die sich in der Eintrittsblende befindet und als Airy-Scheibchen bezeichnet wird [Ger97]:

$$\sin(2\alpha) \approx 2\alpha \leq \frac{\lambda_{\min}}{d},$$

mit der minimal zulässigen Wellenlänge λ_{\min} und dem Strahldurchmesser d . Bei den vorausgesetzten kleinen Winkeln kann die unvollständige Überlappung der Bilder für die Berechnung der Gesamtleistung vernachlässigt werden. Die Amplituden der senkrecht einfallenden ebenen Wellen beider Teilstrahlen A bzw. \tilde{A} an einem beliebigen Ort der Detektorebene (x, y_0) seien gegeben durch [Has95]:

$$A(t) = A_0 \cos(\omega t) \quad , \quad \tilde{A}(x, y, t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi(x, y)) \quad ,$$

mit der reellen Konstanten A_0 , der Kreisfrequenz ω und der ortsabhängigen Phasenverschiebung φ der geneigten Wellenfront. Der Strahlungsfluß berechnet sich aus dem zeitlichen Mittelwert der quadratischen Gesamtamplitude, d.h.:

$$\overline{(A + \tilde{A})^2} = \frac{1}{T} \int_0^T (A^2 + 2A\tilde{A} + \tilde{A}^2) dt = 2A_0^2 \cos^2\left(\frac{\varphi(x, y)}{2}\right)$$

Der Gesamtfluß der Strahlung auf der Detektorebene ist somit ortsabhängig. Für die hierin enthaltene Phasenverschiebung als Funktion des Ortes gelte ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit:

$$\varphi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} x \sin(2\alpha) + \varphi_0 \quad ,$$

mit einer konstanten Phasenverschiebung φ_0 und einer Projektion des Strahls auf die x -Achse $x \sin(2\alpha)$. Die Phasenverschiebung reduziert sich somit auf eine Funktion, die von einer einzelnen Variablen abhängt. Mit den bisher angenommenen Näherungen erhält man ein linienförmiges Interferenzmuster auf der Detektoroberfläche, das im Grenzfall einer einwandfreien Justierung der Spiegel verschwindet. Die Phasenfunktion ist zudem proportional zum Abstand x , sodass sich die Interferenzstreifen bei einer Änderung der Wegdifferenz senkrecht zum Streifenverlauf verschieben. Das Verhältnis aus der Gesamtleistung P und der maximal möglichen Leistung P_{\max} , das durch Integration über den gesamten Strahlquerschnitt gewonnen wird, lautet:

$$\frac{P(\alpha)}{P_{\max}} = \frac{2}{\pi(d/2)^2} \int_{-d/2}^{+d/2} \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 - x^2 \right]^{1/2} \cos^2 \left(\frac{\pi x}{\lambda_{\min}} \sin(2\alpha) + \frac{\varphi_0}{2} \right) dx \quad ,$$

Mit der Näherung $\sin(2\alpha) \approx 2\alpha$ und den Substitutionen

$$P_{\max} = A_0^2 \quad , \quad \hat{x} = \frac{x}{d} \quad \text{und} \quad \hat{\alpha} = \alpha \frac{d}{\lambda_{\min}}$$

folgt schließlich [Has95]:

$$\frac{P(\hat{\alpha})}{P_{\max}} = \frac{8}{\pi} \int_{-1/2}^{+1/2} \left(\frac{1}{4} - \hat{x}^2 \right)^{1/2} \cos^2 \left(2\pi \hat{\alpha} \hat{x} + \frac{\varphi_0}{2} \right) d\hat{x} \quad .$$

Eine numerischen Berechnung des Integrals ergibt eine Intensitätsreduktion von etwa 10% für $\hat{\alpha} = 0.15$. Um diesen Wert einhalten zu können, muss der Spiegel bei einem Strahldurchmesser von $d = 5$ cm und einer maximalen Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{\max} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ auf $\alpha \lesssim 2.1''$ genau eingestellt werden.

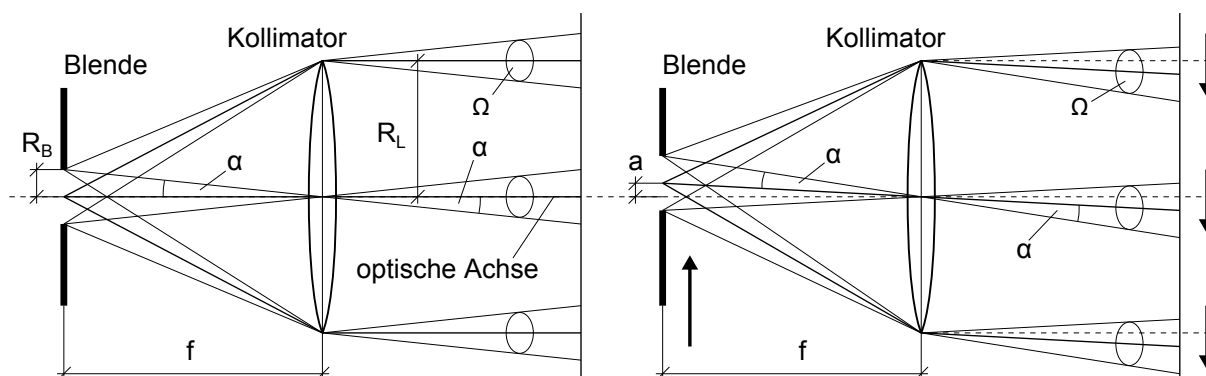


Abbildung C.1: Schematische Darstellung der Fehljustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende senkrecht zur optischen Achse. Links ohne Verschiebung und rechts mit Verschiebung der Feldblende um a mit dem Blendenradius R_B , dem Radius des Kollimatorobjektivs R_L , der Brennweite f , dem Strahlwinkel α und dem Raumwinkel Ω .

Justierung der Eintrittsblende: Bei der Herleitung der Selbstapodisation wurde eine einwandfreie Justierung der Eintrittsblende vorausgesetzt. Wie bereits gezeigt wurde (siehe Gleichung 4.2), müssen die Auswirkungen einer ausgedehnten Quelle auf das gemessene Interferogramm, deren Lichtstrahlen unter einem Eintrittswinkel $\alpha \leq \alpha_{max}$ in das Interferometer gelangen, durch zusätzliche Terme in der Modulationstransferfunktion (bzw. im Apparateprofil) berücksichtigt werden. Das Interferogramm einer monochromatischen Quelle, das aus dem Wechselspannungsanteil des Messsignals gewonnen wird, kann durch Integration über den Raumwinkel Ω_{max} bestimmt werden, sofern die Empfindlichkeit des Interferometers unabhängig vom Neigungswinkel der Strahlung ist:

$$S(x) = \frac{2}{\Omega_{max}} \int_{\alpha=0}^{\alpha_{max}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos\left(2\pi\tilde{\nu}_0 x \cos(\alpha)\right) \sin(\alpha) d\alpha d\varphi,$$

mit der konstanten Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ der monochromatischen Quelle und der winkelabhängigen Wegdifferenz $x(\alpha) = x \cos(\alpha)$ des Lichtstrahls. Mit der Substitution $\tilde{\nu}(\alpha) = \tilde{\nu}_0 \cos(\alpha)$ und den neuen Integrationsgrenzen $\tilde{\nu}_A(\alpha_{max})$ und $\tilde{\nu}_B(0)$ erhält man [Has95]:

$$S(x) = \frac{4\pi}{\Omega_{max}\tilde{\nu}_0} \int_{\tilde{\nu}_A}^{\tilde{\nu}_B} \cos\left(2\pi x\tilde{\nu}\right) d\tilde{\nu}.$$

Die spektrale Rechteckfunktion des Interferogramms hat gemäß Gleichung 4.5 näherungsweise die zur Wellenzahl proportionale Breite $\tilde{\nu}_\Delta$. Ebenfalls enthalten ist die Verschiebung der Rechteckfunktion um $-\tilde{\nu}_\Delta/2$ als Funktion der Wellenzahl (siehe Gleichung 4.3 bzw. Abbildung 4.2). Die obere Kante der Rechteckfunktion befindet sich bei $\tilde{\nu}_0$. Die untere Kante bei $\tilde{\nu}_0 \cos(\alpha_{max})$ ist eine Funktion des maximal zulässigen Eintrittswinkels und ist zudem in guter Näherung proportional zur Kreisfläche der Eintrittsblende, d.h.:

$$\tilde{\nu}(\alpha) = \tilde{\nu}_0 \cos(\alpha) \approx \tilde{\nu}_0 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2}\right) \Rightarrow \tilde{\nu}(r) \approx \tilde{\nu}_0 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{f}\right)^2\right) \propto A_\odot(r) = \pi r^2,$$

mit dem Radius der Feldblende r , der daraus hervorgehenden Kreisfläche A_\odot und der Kollimatorbrennweite f . Jede Ringzone dA_\odot der Feldblende kann folglich einem bestimmten Intervall

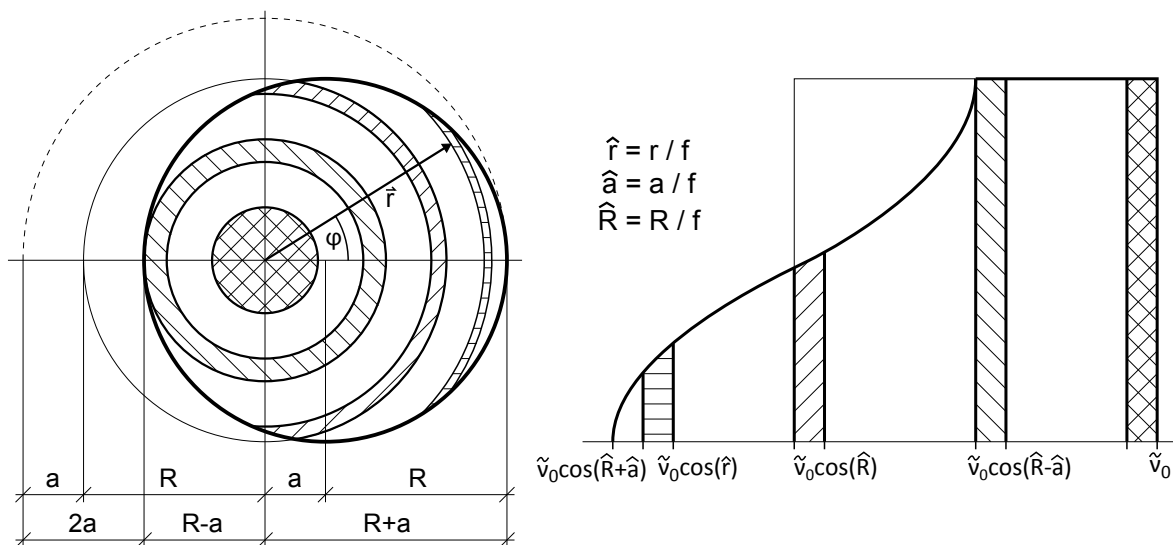


Abbildung C.2: Fehljjustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende senkrecht zur optischen Achse. Links ist die um a relativ zur optischen Achse verschobene Apertur dargestellt. Rechts ist die entsprechende Profilfunktion der Selbstapodisation $A_S(\tilde{\nu})$ abgebildet. Zur Veranschaulichung wurden vier flächengleiche, konzentrische Ringelemente auf die Profilfunktion übertragen, die bei einwandfreier Justierung einer Rechteckfunktion entspricht und durch die Verschiebung auf der linken Flanke charakteristisch verformt wird.

der Rechteckfunktion zugeordnet werden. Der zentrale Bereich der Integralfläche befindet sich erwartungsgemäß an der rechten Kante der Rechteckfunktion, während die äußerste Ringzone der linken Kante zugeordnet werden kann.

Eine Fehljjustierung der Feldblende, die im Allgemeinen zu einer Veränderung der Profilfunktion führt, kann entweder entlang oder senkrecht zur optischen Achse erfolgen. Abbildung C.1 enthält auf der linken Seite die Situation einer einwandfreien Einstellung der Blende. Der Mittelpunkt der Lochblende befindet sich im Brennpunkt des Kollimators. Auf der linken Seite der schematischen Darstellung wurde die Lochblende um a innerhalb der Fokalebene versetzt. Die Folgen dieser Fehljjustierung werden im folgendem Abschnitt behandelt. Im Anschluss wird dann die Fehljjustierung analysiert, die aus einer Positionsänderung der Blende entlang der optischen Achse hervorgeht.

Verschiebung senkrecht zur optischen Achse: Bei einer Verschiebung der Eintrittsblende senkrecht zur optischen Achse wird ein Teil der äußeren Ringzonen abgedeckt. Andererseits können durch die Verschiebung Lichtstrahlen auf die Detektorfläche gelangen, die einen Eintrittswinkel $\alpha \geq \alpha_{\max}$ aufweisen. Diese Lichtstrahlen werden dann ebenfalls zum Teil von der Lochblende abgedeckt. Der maximalen Eintrittswinkel α_{\max} wird durch Gleichung 4.1 definiert, bei der eine optimale Justierung der Feldblende vorausgesetzt wurde. In Abbildung C.2 ist auf der linken Seite schematisch die Verschiebung der Lochblende dargestellt. Es wurden exemplarisch vier Ringzonen hinzugefügt, von denen zwei teilweise durch die verschobene Feldblende abgeschirmt werden. Auf der rechten Seite ist die entsprechende Profilfunktion abgebildet, die im Idealfall durch eine Rechteckfunktion beschrieben werden kann. Die Verschiebung der Blende führt zu einer Verformung der linken Flanke der Profilfunktion. Wie man den schraffierten Flächen entnehmen kann, kann die Verformung auf die partielle Abdeckung der Ringzonen sowie

auf den erweiterten Bereich des Eintrittswinkels zurückgeführt werden. Die gesuchte Profilkfunktion kann durch Integration über die jeweiligen Ringzonen gewonnen werden. Die obere Grenze des Winkelintervalls ist eine Funktion des Neigungswinkels α . Sei R_B der Radius der Feldblende und R_D der Radius des Detektors. Dann ist die gemessene Intensität eines Detektors proportional zur verschobenen Kreisfläche, d.h.:

$$\tilde{I}(a, R_D) \propto A_{\odot}(a, R_D) = \pi(R_B - a)^2 + 2 \int_{R_B - a}^{R_D} E(a, r) r dr ,$$

mit der Profilkfunktion

$$E(a, r) = \arccos \left(\frac{r^2 + a^2 - R_B^2}{2 a r} \right) .$$

Die Randbedingung für den Detektordurchmesser lautet:

$$R_B - a \leq R_D \leq R_B + a .$$

Für $R_D \geq R_B + a$ bleibt die Gesamtfläche trotz Verschiebung erhalten¹, denn es gilt dann weiterhin $A_{\odot} = \pi R_B^2$. Im Gegensatz zur Rechteckfunktion einer zentrierten Lochblende ist die Modulationstransferfunktion einer verschobenen Blende demnach [Kau92]:

$$\tilde{A}_S(a, r) = \begin{cases} 1 & , \text{ falls } a < R_B \text{ und } r \leq R_B - a , \\ \frac{1}{\pi} \arccos \left(\frac{r^2 + a^2 - R_B^2}{2 a r} \right) & , \text{ falls } R_B - a \leq r \leq R_B + a , \\ 0 & , \text{ sonst .} \end{cases}$$

Die einseitige Verformung der Profilkfunktion hat eine asymmetrische Verformung der Spektrallinien zur Folge, die nur mit erhöhtem Aufwand korrigiert oder in der Vorwärtsrechnung berücksichtigt werden kann. Eine Verbreiterung des ursprünglichen Rechtecks um maximal 21% führt zu folgender Bedingung für die zulässige Verschiebung der Feldblende senkrecht zur optischen Achse [Has95]:

$$1.21 \cdot \tilde{\nu}_{\Delta} \propto 1.21 \cdot \alpha^2 \propto 1.21 \cdot R_B^2 \stackrel{!}{\geq} (R_B + a)^2 \quad \Rightarrow \quad a \leq \frac{1}{10} R_B . \quad (\text{C.1})$$

Bei einem Durchmesser von $d = 1.0 \text{ mm}$ muss die Einstellung der Feldblende somit mit einer Genauigkeit von mindestens 0.1 mm erfolgen.

Verschiebung entlang der optischen Achse: Ein weiterer Freiheitsgrad, der für eine Fehljustierung der Feldblende in Frage kommt, verläuft entlang der optischen Achse. Sei zunächst R_B der Blendenradius, R_L der Radius der Kollimatorlinse und f seine Brennweite (siehe Abbildung C.3). Wird die Lochblende nun um b aus der Fokalebene in Richtung Kollimator verschoben, so wird ein Teil der Kollimatoröffnung durch die Blende abgedeckt. Strahlen der äußeren Ringzonen, die vor der Verschiebung noch durch die Öffnung der Feldblende auf das Kollimatorobjektiv getroffen sind, werden nun teilweise abgeschirmt. Andererseits gelangen Strahlen aus Ringzonen mit Radien größer R_B durch die Lochblende bis hin zum Kollimatorobjektiv, die zuvor noch abgedeckt waren. Die genaue Berechnung des resultierenden Profils führt zu einem Ergebnis, das mit demjenigen des vorangegangenen Abschnitts vergleichbar ist. Das Rechteckprofil wird erneut durch die Fehljustierung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Zugleich wird aus

¹In der Praxis sind meist die Interferenzringe gegen den Detektor und die Feldblende verschoben.

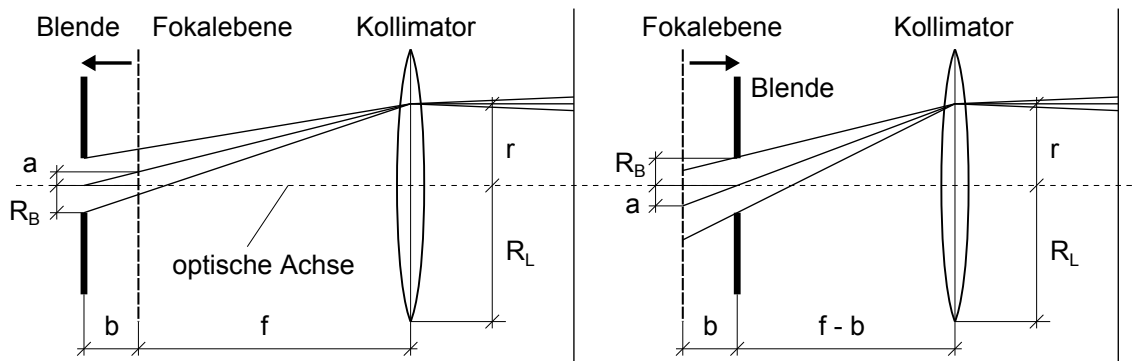


Abbildung C.3: Schematische Darstellung der Fehljustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende entlang der optischen Achse. Links mit einer Verschiebung um b vom Kollimator weg und rechts zum Kollimator hin, mit dem Blendenradius R_B , dem Radius des Kollimatorobjektivs R_L , der Brennweite f , der Verschiebung der Projektion auf die Fokalebene a und dem Radius der Ringzone r .

der scharfen unteren Kante eine langsam abfallende Verteilung, sodass insgesamt wieder eine asymmetrische Profildfunktion zustande kommt [Saa92]:

$$E(b, r) = \frac{2}{\tilde{\nu}_0} \left(\frac{f}{b R_L} \right)^2 \left[\pi (R_B - r)^2 + 2 \int_{R_B - r}^{m(r)} \arccos \left(\frac{r^2 + a^2 - R_B^2}{2 a r} \right) a da \right],$$

mit der Verschiebung a innerhalb der Fokalebene als Integrationsvariable und dem Radius r einer Ringzone, die sich ebenfalls in der Fokalebene befindet und deren Strahlung von einem Detektor aufgenommen wird. Für die obere Integrationsgrenze gilt:

$$m(r) = \min \left\{ \frac{b}{f} R_L, R_B + r \right\}.$$

Eine Verschiebung der Feldblende in die entgegengesetzte Richtung um b weg vom Kollimator führt zu dem gleichen Ergebnis. Eine Abschätzung der benötigten Genauigkeit soll wie zuvor unter der Voraussetzung einer maximal zulässigen Verbreiterung des Profils erfolgen. Das verformte Rechteckprofil soll sich demnach um maximal 21 % zusätzlich verbreitern. Nach dem Strahlensatz gilt folgender Zusammenhang [Has95]:

$$\frac{r + R_L}{f - b} = \frac{a}{b} \Rightarrow b \approx \frac{f}{R_L} a.$$

Diese Näherung gilt nur für große Kollimatorradien, d.h. $R_L \gg r + a$. Setzt man nun das Ergebnis aus Gleichung C.1 ein, so erhält man eine Obergrenze für den Fehler in der Blendenposition entlang der optischen Achse:

$$1.21 \cdot R_B^2 \stackrel{!}{\geq} (R_B + a)^2 \Rightarrow a \leq \frac{1}{10} R_B \Rightarrow b \leq \frac{1}{10} \frac{f}{R_L} R_B.$$

Die Fehlertoleranz kann somit ausgeweitet werden, indem man den Blendenradius bzw. die Brennweite erhöht oder aber den Durchmesser der Kollimatorlinse reduziert. Mit $f = 40$ cm, $R_B = 1$ mm und $R_L = 5$ cm erhält man z.B. $b \leq 0.8$ mm.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines Zwei-Energieniveau-Systems	8
2.2	Normalschwingungen der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$	17
2.3	Normalschwingungen des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$	18
2.4	Termschema der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$	30
2.5	Termschema des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$	30
2.6	Rotations-Vibrationsenergien der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$	39
2.7	Rotations-Vibrationsenergien der heißen Banden der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ sowie der kalten Banden der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ und $^{13}\text{CH}_3\text{D}$	40
3.1	Linienverbreiterung als Funktion des Drucks	48
3.2	Schematische Darstellung des Line-Mixing Effekts (mit Energieniveaus)	54
4.1	Aufbau eines Michelson-Interferometers	59
4.2	Gemessenes Spektrum als Faltung diverser Terme (symbolisierte Darstellung)	67
5.1	Schematische Darstellung des Laboraufbaus	70
5.2	Schematische Darstellung der Langweggaszelle	71
5.3	Schematische Darstellung des T- und D-Spiegels (mit Reflexionspunkten)	73
5.4	HBr-Kalibrationsspektrum	76
5.5	N_2O -Kalibrationsspektrum	77
5.6	Vergleich von Hintergrundspektren (mit/ohne Eisschicht vor dem Detektorfenster)	80
5.7	Emissionsspektrum einer Halogenlampe (Hintergrundspektrum)	81
5.8	Emissionsspektrum eines Globars (Hintergrundspektrum)	82
5.9	Transmissionsspektren der ersten Messreihe	83
5.10	Gemessene Drücke und Temperaturen der Rein-Methan-Messungen	84
5.11	Gemessene Drücke und Temperaturen der Methan-Luft-Messungen	86
5.12	Transmissionsspektren der Rein-Methan-Messungen und der Methan-Luft-Messungen bei Raumtemperatur sowie bei hohen und tiefen Temperaturen	88
6.1	Normiertes Transmissionsspektrum (aus einem gemessenen und einem Hintergrundspektrum)	98
6.2	Linienintensität vs. Linienposition (HITRAN-Linienliste für Methan mit MIRS-Korrekturen)	100
6.3	Energieniveaus der Methan-Linienliste aus der HITRAN-Datenbank sowie aus den Berechnungen der MIRS-Software	100
6.4	Erläuterungen zur Vorgehensweise bei den Parameterkorrekturen	102
6.5	Ergebnisse der Rein-Methan-Messungen bei Raumtemperatur (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	105
6.6	Unteres Energieniveau vs. Linienintensität (HITRAN-Linienliste für Methan)	106

6.7	Vergleich von Profilkfunktionen (anhand eines spektralen Abschnitts der Rein-Methan-Messungen)	107
6.8	Ergebnisse der Rein-Methan-Messungen bei hohen und tiefen Temperaturen (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	108
6.9	Ergebnisse der Methan-Luft-Messungen bei Raumtemperatur (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	110
6.10	Vergleich von Profilkfunktionen (anhand eines spektralen Abschnitts der Methan-Luft-Messungen)	111
6.11	Methanolsignaturen in den Methan-Luft-Messungen bei tiefen Temperaturen	113
6.12	Ergebnisse der Methan-Luft-Messungen bei 223 K (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	115
6.13	Ergebnisse der Methan-Luft-Messungen bei 248 K bzw. 258 K (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	115
6.14	Ergebnisse der Methan-Luft-Messungen bei 313 K bzw. 333 K (Vergleich der Residuen der HITRAN-Linienliste und der KIT-Linienliste)	116
6.15	Untere Energieniveaus vs. Linienposition und Linienintensität (mit neu hinzugefügten Linien)	117
6.16	Differenz der Übergangsenergie vs. Linienposition und Linienintensität	119
6.17	Änderung der Linienposition vs. Linienposition und Linienintensität	121
6.18	Druckinduzierte Verbreiterungs- und Verjüngungsparameter sowie deren Temperaturabhängigkeit vs. Linienintensität (Selbst-Parameter der KIT-Linienliste)	123
6.19	Druckinduzierte Selbst-Verbreiterungsparameter vs. Linienintensität (HITRAN-Linienliste für Methan)	124
6.20	Verhältnis des druckinduzierten Verjüngungs- und Verbreiterungsparameters vs. Linienintensität (Selbst-Parameter der KIT-Linienliste)	124
6.21	Druckinduzierte Linienverschiebung und -verformung sowie deren Temperaturabhängigkeit vs. Linienintensität (Selbst-Parameter der KIT-Linienliste)	126
6.22	Frequenzparameter (Dicke-Parameter) vs. Linienintensität (Selbst-Parameter der KIT-Linienliste)	127
6.23	Line-Mixing-Parameter (Näherung erster Ordnung) sowie dessen Temperaturabhängigkeit vs. Linienintensität (Selbst-Parameter der KIT-Linienliste)	128
6.24	Druckinduzierte Verbreiterungs- und Verjüngungsparameter vs. Linienintensität (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	131
6.25	Druckinduzierte Verschiebungsparameter vs Linienposition (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	132
6.26	Druckinduzierte Linienverschiebung und -verformung sowie deren Temperaturabhängigkeit vs. Linienintensität (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	133
6.27	Frequenzparameter (Dicke-Parameter) vs Linienintensität (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	134
6.28	Line-Mixing-Parameter (Näherung erster und zweiter Ordnung) vs. Linienintensität (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	135
6.29	Mittelwert der Line-Mixing-Parameter (Näherung zweiter Ordnung) vs. Linienposition (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	136
6.30	Temperaturabhängigkeit der Line-Mixing-Parameter (Näherung erster und zweiter Ordnung) vs. Linienintensität (Fremd-Parameter der KIT-Linienliste)	137
6.31	Relativer Fehler der Linienposition vs. Linienintensität (Größtfehlerabschätzung)	138
6.32	Relativer Fehler der Linienintensität vs. Linienintensität (Größtfehlerabschätzung)	139
7.1	Druck- und Temperaturprofil der Erdatmosphäre	143

7.2	Vertikales Methanprofil der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña	147
7.3	Gesamtes Transmissionsspektrum einer Atmosphärenmessung sowie vier Fenster des NDACC-Netzwerks	149
7.4	Vier weitere Fenster des NDACC-Netzwerks	150
7.5	Auswertung der NDACC-Fenster von drei exemplarischen Atmosphärenmessungen (Kiruna, Karlsruhe und Izaña)	152
7.6	Auswertung von drei breitbandigen Fenstern einer exemplarischen Atmosphärenmessung (Kiruna)	153
7.7	Verhältnisse des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und Gesamtsäulen eines exemplarischen Jahres der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña (Vergleich zwischen HITRAN- und KIT-Linienliste)	155
7.8	Vertikale Profile der Messstationen Kiruna, Karlsruhe und Izaña (Vergleich zwischen HITRAN- und KIT-Linienliste)	157
A.1	Innere Zustandssumme vs. absolute Temperatur (Vergleich von drei Näherungen für die Methanisotopologe $^{12}_6\text{CH}_4$, $^{13}_6\text{CH}_4$ und $^{12}_6\text{CH}_3$)	175
A.2	Relative Zustandssumme vs. absolute Temperatur (Vergleich von drei Näherungen)	175
A.3	Energieleveldiagramm der sp_3 -Hybridisierung des Methanmoleküls	177
A.4	Schematische Darstellung der Symmetrioperationen der Punktgruppe T_d sowie der Punktgruppe C_3	179
C.1	Schematische Darstellung der Fehljustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende senkrecht zur optischen Achse	207
C.2	Schematische Darstellung der Fehljustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende senkrecht zur optischen Achse	208
C.3	Schematische Darstellung der Fehljustierung durch Verschiebung der Eintrittsblende entlang der optischen Achse	210

Tabellenverzeichnis

2.1	Formatierung einer Linienliste der HITRAN-Datenbank	12
2.2	Fehlerklassifizierung einer Linienliste der HITRAN-Datenbank	15
2.3	Vibrationskonstanten der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$	25
2.4	Vibrationskonstanten des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$	26
2.5	Vibrationsmoden der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$	31
2.6	Vibrationsmoden des Methanisotopologs $^{12}\text{CH}_3\text{D}$	33
2.7	Notationen ausgewählter Publikationen in Bezug auf die Rotationskonstanten und Energieniveaus	37
2.8	Molekülkonstanten für den Grundzustand sowie für die angeregten Normalschwingungen ν_3 und ν_4 der Methanisotopologe $^{12}\text{CH}_4$ bzw. $^{13}\text{CH}_4$	38
5.1	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Rein-Methan-Messungen vom November 2012 bei Raumtemperatur	85
5.2	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Rein-Methan-Messungen vom Mai 2014 bei Raumtemperatur	85
5.3	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Methan-Luft-Messungen vom November 2012 bei Raumtemperatur (ohne HBr-Zelle)	87
5.4	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Methan-Luft-Messungen vom November 2012 bei Raumtemperatur (mit HBr-Zelle)	87
5.5	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Rein-Methan-Messungen vom Oktober 2013 bei hohen und tiefen Temperaturen	89
5.6	Mittelwert, statistischer und systematischer Fehler der Druck- und Temperatursensoren der Methan-Luft-Messungen vom Oktober 2013 bei hohen und tiefen Temperaturen	90
7.1	Zusammensetzung der Erdatmosphäre	143
7.2	Chemischen Reaktionen der thermischen Oxidation von Methan	145
7.3	Reaktionsmechanismus der atmosphärischen Oxidation von Methan durch das Hydroxyl-Radikal OH	146
7.4	NDACC-Fenster für das Spurengas Methan	148
A.1	Relationen zwischen verschiedenen Größen der Spektroskopie	165
A.2	Vergleich von inneren Zustandssummen für Methan (bei $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$)	172
A.3	HITRAN-Parameter zur Berechnung der gesamten inneren Zustandssumme (für Methan)	172

A.4	Parameter zur Berechnung der inneren Zustandssumme des Vibrations- und Rotationsterms (NLTE)	173
A.5	LineFit-Parameter zur Berechnung der relativen inneren Zustandssumme	173
A.6	Physikalischer Eigenschaften von Methan	176
A.7	Gruppenmultiplikationstafel der Symmetriegruppe T_d	182
A.8	Charaktertafel der Symmetriegruppe T_d	182
A.9	Gruppenmultiplikationstafel der Symmetriegruppe C_{3v}	182
A.10	Charaktertafel der Symmetriegruppe C_{3v}	182
A.11	Elemente der \mathbf{F} -Matrix für die quadratischen, kubischen und biquadratischen Terme der potentiellen Energie	199
A.12	Elemente der \mathbf{L} -Matrix für die quadratischen und kubischen Kraftkonstanten (in Normalkoordinaten)	200

Literaturverzeichnis

- [Ali76] Aliev, M. & Watson, J. *Calculated Sextic Centrifugal Distortion Constants of Polyatomic Molecules*. Journal of Molecular Spectroscopy, **61** (1976) 29.
- [Ard58] Arditi, M. & Carver, T. R. *Frequency Shift of the Zero-Field Hyperfine Splitting of Cs-133 Produced by Various Buffer Gases*. Physical Review, **112**, #2 (1958) 449.
- [Bar58] Baranger, M. *Problem of Overlapping Lines in the Theory of Pressure Broadening*. Physical Review, **111**, #2 (1958) 494.
- [Bar72] Barnes, W., *et al.* *Measurements and Analysis of the ν_3 Band of Methane*. Journal of Chemical Physics, **56** (1972) 5160.
- [Bea58] Beaty, E. C., *et al.* *Narrow Hyperfine Absorption Lines of Cs-133 in Various Buffer Gases*. Physical Review, **112**, #2 (1958) 450.
- [Ben65] Bennett, J. & Ashley, E. *Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold Evaporated in Ultrahigh Vacuum*. Applied Optics, **4**, #2 (1965) 221.
- [Ber72] Berman, P. R. *Speed-dependent Collisional Width and Shift Parameters in Spectral Profiles*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **12** (1972) 1331.
- [Ber98] Berman, R. *Direct Measurements of Line Mixing, Line Broadening, and translational Line Shape in the $\nu_1 + \nu_2$ Q-Branch of pure CO₂*. Dissertation, University of Toronto (1998).
- [Ber05] Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules (second edition)*. Oxford University Press (2005).
- [Bir96] Birk, M., *et al.* *Determination of line strengths by Fourier-transform spectroscopy*. Applied Optics, **35** (1996) 2971.
- [Bir12] Birk, M. & Wagner, G. *Temperature-dependent air broadening of water in the 1250-1750 cm⁻¹ range*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **113** (2012) 889.
- [Blo98] Blobel, V. & Lohrmann, E. *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Teubner Verlag (1998).
- [Boo07] Boone, C. D. *et al.* *Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **105** (2007) 525.

- [Bou06] Boudon, V., *et al.* *The vibrational levels of methane obtained from analysis of high-resolution spectra.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **98** (2006) 394.
- [Bou09] Boudon, V. *et al.* *Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane $^{12}\text{CH}_4$ in the region from 0 to 4800cm^{-1} .* Chemical Physics, **356** (2009) 131.
- [BR66] Ben-Reuven, A. *Impact broadening of microwave spectra.* Physical Review, **145** (1966) 7.
- [Bra84] Brault, J. W. *Fourier Transform Spectrometry* (1984).
- [Bre61] Breene, R. G. *The Shift and Shape of Spectral Lines.* Pergamon Press (1961).
- [Bro00] Bronstein, I. N. *Taschenbuch der Mathematik.* Harri Deutsch Verlag (2000).
- [Bru06] Bruker. *IFS 125HR User Manual* (2006).
- [Bul11] Buldireva, J., *et al.* *Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gases.* Imperial College Press (2011).
- [Cha43] Chandrasekhar, S. *Stochastic problems in physics and astronomy.* Reviews of Modern Physics, **15** (1943) 1.
- [Cha80] Chackerian, C. & Guelachvili, G. *Ground State Rotational Constants of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$.* Journal of Molecular Spectroscopy, **84** (1980) 447.
- [Cha83] Chackerian, C. *$^{12}\text{CH}_3\text{D}$ rovibrational intensities and the jovian D/H ratio.* Astrophysical Journal, **273** (1983) L47.
- [Cha00] Champion, J. *et al.* *The infrared spectrum of CH_3D between 900 and 3200cm^{-1} : extended assignment and modeling.* Journal of Molecular Structure, **517-518** (2000) 1.
- [Ciu97] Ciurylo, R. & Szudy, J. *Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **57** (1997) 411.
- [Cot66] Cottrell, T. L. *et al.* *Measurement of Vibrational Relaxation Times by the Spectrophone.* Transactions of the Faraday Society, **62** (1966) 2655.
- [Dah08] Dahmen, W. & Reusken, A. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler.* Springer (2008).
- [Dau13] Daumont, L. *et al.* *New assignments in the $2\mu\text{m}$ transparency window of the $^{12}\text{CH}_4$ Octad band system.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **116** (2013) 101.
- [Den25] Dennison, D. *The Molecular Structure and Infra-Red Spectrum of Methane.* Astrophysical Journal, **62** (1925) 84.
- [Dev94] Devi, V., *et al.* *Temperature dependence of Lorentz air-broadening and pressure-shift coefficients of $^{12}\text{CH}_4$ lines in the $2.3\mu\text{m}$ spectral region.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, **51**, #3 (1994) 439.

- [Dic53] Dicke, R. H. *The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines*. Physical Review, **89**, #2 (1953) 472.
- [DiR05] DiRocco, H. *The exact expression of the Voigt profile function*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **92** (2005) 231.
- [Dlu97] Dlugokencky, E. *et al.* *Is the amplitude of the seasonal cycle changing?* Atmospheric Environment, **31** (1997) 21.
- [Dlu11] Dlugokencky, E. *et al.* *Global atmospheric methane: budget, changes and dangers*. Philosophical Transactions of the Royal Society, **369** (2011) 2058.
- [DN79] Dang-Nhu, M. *Spectral Intensities in the ν_3 Bands of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$* . Journal of Molecular Spectroscopy, **77** (1979) 57.
- [Dug97] Duggan, P. *Testing Linshape Models: Measurement for $\nu=1-0$ CO Broadened by He and Ar*. Journal of Molecular Spectroscopy, **186** (1997) 90.
- [Dun63] Duncan, J. & Mills, I. *The calculation of force constants and normal coordinates - IV XH_4 and XH_4 molecules*. Spectrochimica Acta, **20** (1963) 523.
- [Fan63] Fano, U. *Pressure broadening as a prototype of relaxation*. Physical Review, **131** (1963) 259.
- [Fil64] Filler, A. H. *Apodization and Interpolation in Fourier-Transform Spectroscopy*. Journal of the Optical Society of America, **54** (1964) 762.
- [Fö07] Föllinger, O. *Laplace-, Fourier und z-Transformation*. Hüthig Verlag Heidelberg (2007).
- [Fox80] Fox, K. *Rotational partition function of methane*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, **24** (1980) 347.
- [Gal61] Galatry, L. *Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines*. Physical Review, **122** (1961) 1218.
- [Gam90] Gamache, R. R., *et al.* *Total Internal Partition Sums in the Temperature Range 70-3000 K: Atmospheric Linear Molecules*. Journal of Molecular Spectroscopy, **142** (1990) 205.
- [Gam92] Gamache, R. & Rothman, L. *Extension of the HITRAN database to non-LTE applications*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **48** (1992) 519.
- [Gam00] Gamache, R. *et al.* *Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere*. Journal of Molecular Structure, **517-518** (2000) 407.
- [Gam02] Gamache, R. & Fischer, J. *Partition sums for non-local thermodynamic equilibrium application*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **74** (2002) 273.
- [Gam03] Gamache, R. *et al.* *Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **82** (2003) 401.

- [Gar12] Gardinger, T. D. *et al.* *Absolute high spectral resolution measurements of surface solar radiation for detection of water vapour continuum absorption.* Philosophical Transactions of the Royal Society A, **370** (2012) 2590.
- [Gda99] Gdanitz, R. *Methoden der Quantenchemie* (1999). Vorlesung Sommersemester 1999.
- [Ger68] Gersten, J. & Foley, H. *Combined Doppler and Collision Broadening.* Journal of the Optical Society of America, **58**, #7 (1968) 933.
- [Ger97] Gerthsen, C. *Gerthsen Physik.* Springer (1997).
- [Gol00] Goldman, A. *et al.* *HITRAN partition functions and weighted transition-moments squared.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **66** (2000) 455.
- [Gra79] Gray, D. & Robiette, A. *The anharmonic force field and equilibrium structure of methane.* Molecular Physics, **37**, #6 (1979) 1901.
- [Gri86] Griffiths, P. R. *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* John Wiley and Sons (1986).
- [Hak06] Haken, H. & Wolf, C. *Molekülphysik und Quantenchemie.* Springer Verlag (2006).
- [Har89] Harris, D. & Bertolucci, M. *Symmetry and Spectrometry.* Dover Publications, Inc., New York (1989).
- [Har08] Hartmann, J.-M. *Collisional Effects on Molecular Spectra.* Elsevier (2008).
- [Has95] Hase, F. *Messung des Apparateprofils eines hochauflösenden FTIR-Spektrometers.* Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995).
- [Has00] Hase, F. *Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption.* Dissertation, Universität Karlsruhe (2000).
- [Has04] Hase, F. *et al.* *Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements.* Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **87** (2004) 25.
- [Hec60a] Hecht, K. *The Vibration-Rotation Energies of Tetrahedral xy_4 Molecules Part I Theory of Spherical Top Molecules.* Journal of Molecular Spectroscopy, **5** (1960) 355.
- [Hec60b] Hecht, K. *Vibration-Rotation Energies of Tetrahedral XY_4 Molecules Part II The Fundamental ν_3 of CH_4 .* Journal of Molecular Spectroscopy, **5** (1960) 390.
- [Hei27] Heisenberg, W. *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik.* Zeitschrift fuer Physik, **43** (1927) 172.
- [Her45] Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure, II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules,* Bd. II. Princeton: D van Nostrand (1945).
- [Her61] Herranz, J. *The Rotational Structure of the Fundamental Infrared Bands of Methane-Type Molecules.* Journal of Molecular Spectroscopy, **6** (1961) 343.
- [Hil82] Hilborn, R. C. *Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that.* American Journal of Physics, **50** (1982) 982.

- [Hil74] Hilico, J. C. & Dang-Nhu, M. *Coeficients de couplage relatifs a la structure fine de rotation-vibration des molecules tetraedriques*. Le Journal de Physique, **35**, #7-8 (1974) 527.
- [Hou62] Hougen, J. T. *Classification of rotational energy levels for symmetric-top molecules*. Journal of Chemical Physics, **37** (1962) 1433.
- [Hoy72] Hoy, A., *et al.* *Anharmonic force constant calculation*. Molecular Physics, **24**, #6 (1972) 1265.
- [Hum82] Humblícek, J. *Optimized computation of the Voigt and complex probability functions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **27**, #437-441.
- [I13] I, W. G. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press (2013).
- [IRW14] IRWG, Hg. *IRWG Uniform Retrieval Parameter Summary* (2014).
- [Jah35] Jahn, H. *Rotation und Schwingung des Methanmoleküls*. Annalen der Physik (Leipzig), **23** (1935) 529.
- [Jah38] Jahn, H. *A new-Coriolis perturbation in the methane spectrum II. Energy levels*. Proceedings of the Royal Society of London, **168A** (1938) 495.
- [Joh35] Johnston, M. & Dennison, M. *The Interaction Between Vibration and Rotation for Symmetrical Molecules*. Physical Review, **48** (1935) 868.
- [Jon58] Jones, L. & Goldblatt, M. *Infrared Spectrum and Molecular Constants of CT₄*. Journal of Molecular Spectroscopy, **2** (1958) 103.
- [Jon59] Jones, L. & McDowell, R. *Force Constants of Methane. Infrared Spectra and Thermodynamic Functions of Isotopic Methanes*. Journal of Molecular Spectroscopy, **3** (1959) 632.
- [Kau81] Kauppinen, J. K., *et al.* *Noise in Fourier self-deconvolution*. Applied Optics, **20** (1981) 1866.
- [Kau92] Kauppinen, J. & Saarinen, P. *Line-shape distortions in misaligned cube corner interferometers*. Applied Optics, **31**, #1.
- [Kay55] Kaylor, H. & Nielsen, A. *Infrared Spectrum and Molecular Constants of CD₄*. Journal of Chemical Physics, **23** (1955) 2139.
- [Klo08] Klose, B. *Meteorologie: Eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*. Springer Lehrbuch (2008).
- [Koc00] Kochanov, V. & Ptashnik, I. *Approximation of the Width of the Line Profile Narrowed by Collisions*. Optics and Spectroscopy, **89**, #5 (2000) 678.
- [Koh38] Kohlrausch, K. *Der Smekal-Raman-Effekt Ergänzungsband 1931-37*. Springer (1938).
- [Kol10] Kollmar, C. & Neese, F. *The coupled electron pair approximation: variational formulation and spin adaptation*. Molecular Physics, **108** (2010) 2449–2458.

- [Kuc62a] Kuchitsu, K. & Bartell, L. *Effect of Anharmonic Vibrations on the Bond Lengths of Polyatomic Molecules II. Cubic Constants and Equilibrium Bond Lengths of Methane*. Journal of Chemical Physics, **36**, #9 (1962) 2470.
- [Kuc62b] Kuchitsu, K. & Bartell, L. *Effect of Anharmonic Vibrations on the Bond Lengths of Polyatomic Molecules I. Model of Force Field and Application to Water*. Journal of Chemical Physics, **36**, #9 (1962) 2460.
- [Kuc78] Kuchitsu, K. & Bartell, L. *Representations of molecular force fields V. O the equilibrium structure of methane*. Journal of Chemical Physics, **68**, #3 (1978) 1213.
- [Lak15] LakeShore. *User's Manual Model 218 Temperature Monitor* (2015).
- [Lan98] Lance, B. *et al. Correlated and Non-correlated Line Shape Models under Small Line-shift Condition: Analysis of Self-perturbed CH₃D*. Journal of Molecular Spectroscopy, **189** (1998) 124.
- [Lau13] Lauda. *Originalbetriebsanleitung Proline Cryomate* (2013).
- [Lav90] Lavorel, B. *et al. Study of collisional effects on band shapes of the $\nu_1/2\nu_2$ Fermi dyad in CO₂ gas with stimdated Raman Spectroscopy. 1. Rotational and vibrationai relaxation in the $2\nu_2$ band*. Journal of Chemical Physics, **93** (1990) 2176.
- [Lee95] Lee, T., *et al. An accurate ab initio quartic force field and vibrational frequencies for CH₄ and isotopomers*. Journal of Chemical Physics, **102**, #1 (1995) 254.
- [Lel98] Lelieveld, J. *et al. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane*. Tellus, **50B** (1998) 128.
- [Lev44] Levenberg, K. *A Method for the Solution of certain non-linear Problems in Least Squares*. Quarterly of Applied Mathematics, **2** (1944) 168.
- [Lew11] Lewars, E. G. *Computational Chemistry*. Springer (2011).
- [Lis15] Lisak, D., *et al. Quadratic speed dependence of collisional broadening and shifting for atmospheric applications*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **151** (2015) 43.
- [Liu01] Liu, Y. *et al. Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile*. Journal of the Optical Society of America B, **18**, #5 (2001) 666.
- [Loo15] Loos, J., *et al. Pressure broadening, -shift, speed dependence and line mixing in the ν_3 rovibrational ban of N₂O*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **151** (2015) 300.
- [Loo17] Loos, J. *Verbesserung der spektroskopischen Datenbasis von H₂O für die Anwendung in bodengestützter Fernerkundung der Atmosphäre*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2017).
- [Lor06] Lorentz, H. A. *The Absoption and Emission Lines of Gaseous Bodies*. KNAW, **8**, #II (1906) 591.
- [Mar59] Margenau, H., *et al. Frequency Shifts in Hyperfine Splitting of Alkalis Caused by Foreign Gases*. Physical Review, **115**, #1 (1959) 87.

- [Mar63] Marquardt, D. *An Algorithm for Least-Squares Estimation of nonlinear Parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, **11** (1963) 431.
- [Max60] Maxwell, J. C. *Illustration of the Dynamical Theory of Gases*. Philosophical Magazine, **20** (1860) 19.
- [MB65a] Moret-Bailly, J. *Calculation of the Frequencies of the Lines in a Threefold Degenerate Fundamental Band of a Spherical Top Molecule*. Journal of Molecular Spectroscopy, **15** (1965) 344.
- [MB65b] Moret-Bailly, J. *Clebsch-Gordan Coefficients Adapted to Cubic Symmetry*. Journal of Molecular Spectroscopy, **15** (1965) 355.
- [MB74] Moret-Bailly, J. *Note - About the Symmetry of Rotation-Vibration Wavefunction of Molecules*. Journal of Molecular Spectroscopy, **50** (1974) 483.
- [McC73] McClatchey, R. A. *et al. Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation*. Air Force Cambridge Research Laboratories (1973).
- [McD66] McDowell, R. S. *The Infrared Bands of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$* . Journal of Molecular Spectroscopy, **21** (1966) 280.
- [McD80] McDowell, R., *et al. Quasi-cw inverse Raman spectroscopy of the ν_1 fundamental of $^{13}\text{CH}_4$* . Journal of Chemical Physics, **72** (1980) 1071.
- [McD87] McDowell, R. *Rotational partition functions for spherical-top molecules*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, **38**, #5 (1987) 337.
- [McD90] McDowell, R. *Rotational partition functions for symmetric-top molecules*. Journal of Chemical Physics, **93** (1990) 2801.
- [Mic91] Michelson, A. A. *Visibility of interference-fringes in the focus*. Philosophical Magazine, **31** (1891) 256.
- [Mic02] Michelson, A. A. *Light Waves and Their Users*. University of Chicago Press (1902).
- [MKS97] MKS. *MKS Baratron Type 127A and Type 128A Absolute Pressure Transducers* (1997).
- [MKS08] MKS. *MKS Instruction Manual Type PR4000B Digital Power Supply and Readout* (2008).
- [Mon07] Mondelain, D. *et al. Measurement of the temperature dependence of line mixing and pressure broadening parameters between 296 and 90 K in the ν_3 band of $^{12}\text{CH}_4$ and their influence on atmospheric methane retrievals*. Molecular Spectroscopy, **244** (2007) 130.
- [Mor29] Morse, P. *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review, **34** (1929) 57.
- [Mul33] Mulliken, R. *Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond*. Physical Review, **43** (1933) 279.
- [Mur72] Murray, J. R. & Javan, A. *Effect of Collisions and Raman Line Profiles of Hydrogen and Deuterium Gas*. Journal of Molecular Spectroscopy, **42** (1972) 1.

- [Nel64] Nelkin, M. & Ghatak, A. *Simple Binary Collision Model for Van Hove's $g_s(\gamma, t)$* . Physical Review, **135**, #1A.
- [Nie51] Nielsen, H. *The Vibration-Rotation Energies of Molecules*. Reviews of Modern Physics, **23**, #2.
- [Nie11] Niederer, J. *The Infrared Spectrum of Methane*. Dissertation, ETH Zürich (2011).
- [Nik97] Nikitin, A., *et al.* *Improved Algorithms for the Modeling of Vibrational Polyads of Polyatomic Molecules: Application to T_d , O_h and C_3 Molecules*. Journal of Molecular Spectroscopy, **182** (1997) 72.
- [Nik02] Nikitin, A. *et al.* *Analysis of the CH_3D Nonad from 2000 to 3300 cm^{-1}* . Journal of Molecular Spectroscopy, **216** (2002) 225.
- [Nik03] Nikitin, A., *et al.* *The MIRS computer package for modeling the rovibrational spectra of polyatomic molecules*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **82** (2003) 239.
- [Nik13] Nikitin, A. V., *et al.* *New dipole moment surfaces of methane*. Chemical Physics Letters, **565** (2013) 5.
- [Nor76] Norton, R. H. & Beer, R. *New apodizing functions for Fourier spectrometry*. Journal of the Optical Society of America, **66** (1976) 419.
- [Oli77] Olivero, J. J. & Longbothum, R. L. *Empirical Fits to the Voigt Line Width: A brief Review*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **17** (1977) 233.
- [Orp03] Orphal, J. & Chance, K. *Ultraviolet and visible absorption cross-sections for HITRAN*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **82** (2003) 491.
- [Owy78] Owyong, A., *et al.* *Cw stimulated Raman gain spectroscopy of the ν_1 fundamental of methane*. Chemical Physics Letters, **59** (1978) 156.
- [Pen59] Penner, S. S. *Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities*. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1959).
- [Pic80] Pickett, H. M. *Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines*. Journal of Chemical Physics, **73** (1980) 6090.
- [Pin97] Pine, A. *N_2 and Ar broadening and line mixing in the P and R branches of the ν_3 band of CH_4* . Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **57**, #2 (1997) 157.
- [Pin00] Pine, A. & Gabard, T. *Speed-dependent broadening and line mixing in CH_4 perturbed by Ar and N_2 from multispectrum fits*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **66** (2000) 69.
- [Pov06] Povh, B., *et al.* *Teilchen und Kerne: Eine Einführung in die physikalischen Konzepte*. Springer-Verlag (2006).
- [Pul71] Pulay, P. *Ab Initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries III Second Row Hybrides*. Molecular Physics, **21**, #2 (1971) 329.

- [Pul72] Pulay, P. & Meyer, W. *Near Hartree-Fock Calculation of the Force Constants and Dipole Moment Derivatives in Methane*. Journal of Chemical Physics, **56**, #5 (1972) 2109.
- [Pul78] Pulay, P., *et al.* *Cubic force constants and equilibrium geometry of methane from Hartree-Fock and correlated wavefunctions*. Journal of Chemical Physics, **68**, #11 (1978) 5077.
- [Qua10] Quack, M. *et al.* *High resolution infrared spectroscopy and global vibrational analysis for the CH₃D and CHD₃ isotopomers of methane*. Molecular Physics, **108** (2010) 1209.
- [Qua13a] Quack, M. *et al.* *Analysis of the rovibrational spectrum of ¹³CH₄ in the Octad range*. Journal of Molecular Spectroscopy, **291** (2013) 33.
- [Qua13b] Quack, M. *et al.* *High resolution spectroscopy and the first global analysis of the Tetradecad region of methane ¹²CH₄*. Phys. Chem. Chem. Phys., **15** (2013) 10071.
- [Rao87] Rao, D. R. & Oka, T. *Dicke Narrowing and Pressure Broadening in the Infrared Fundamental Band of HCl Perturbed by Ar*. Journal of Molecular Spectroscopy, **122** (1987) 16.
- [Rao92] Rao, K. N. & Weber, A. *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*. Academic Press (1992).
- [Rau66] Rautian, S. & Sobel'man, L. *The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines*. Soviet Physics Uspekhi, **9**, #5 (1966) 701.
- [Ray87] Raynes, T. *et al.* *Calculation of the force field of the methane molecule*. Molecular Physics, **60**, #3 (1987) 509.
- [Rei13] Reinhold, J. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*. Springer Spektrum (2013).
- [Rey13] Rey, M., *et al.* *Predictions for methane spectra from potential energy and dipole moment surfaces: Isotopic shifts and comparative study of ¹³CH₄ and ¹²CH₄*. Journal of Molecular Spectroscopy, **291** (2013) 85.
- [Rey14] Rey, M., *et al.* *Accurate first-principles calculation for ¹²CH₃D infrared spectra from isotopic and symmetry transformation*. The Journal of Chemical Physics, **141** (2014) 044316.
- [Rob79] Robiette, A. & Dang-Nhu, M. *Rotational partition functions of methane and its isotopic species*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, **22** (1979) 499.
- [Roh94] Rohart, F., *et al.* *Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: Studies on CH₃F by millimeter wave coherent transients*. Journal of Chemical Physics, **101**, #8 (1994) 6475.
- [Ros34a] Rosenthal, J. *Vibrations of Pentahedral Pentatomic Molecules Part I. Potential Energy Part II. Kinetic Energy and Normal Frequencies of Vibration*. Physical Review, **45** (1934) 538.

- [Ros34b] Rosenthal, J. *Vibrations of Pentahedral Pentatomic Molecules Part III. Comparison with Experimental Data Part IV. Isotopic Shifts*. Physical Review, **46** (1934) 730.
- [Ros36] Rosenthal, J. *Vibrations of Pentahedral Pentatomic Molecules Part V. General Criteria for Potential Functions*. Physical Review, **49** (1936) 535.
- [Ros75] Rosenkranz, P. W. *Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere*. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, **23** (1975) 498.
- [Rot87] Rothman, L. S. *et al.* *The HITRAN database: 1986 edition*. Applied Optics, **26**, #19 (1987) 4058.
- [Rot98] Rothman, L. S. *et al.* *The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **60**, #5 (1998) 665.
- [Rot06] Rothman, L. S. *et al.* *Einstein A-coefficient and statistical weights for molecular absorption transition in the HITRAN database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **98** (2006) 130.
- [Rot13] Rothman, L. S. *et al.* *The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **130** (2013) 4.
- [Saa92] Saarinen, P. & Kauppinen, J. *Spectral line-shape distortions in Michelson interferometers due to off-focus radiation source*. Applied Optics, **31**, #13 (1992) 2353.
- [Sal12] Salby, M. *Physics of the Atmosphere and Climate*. Cambridge University Press (2012).
- [Sch92] Schreier, F. *The Voigt and Complex Error Function: a Comparison of Computational Methods*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **48** (1992) 743.
- [Sch07] Schwabl, F. *Quantenmechanik I*. Springer (2007).
- [Sep14] Sepulveda, E. *et al.* *Tropospheric CH₄ signals as observed by NDACC FTIR at globally distributed sites and comparison to GAW surface in situ measurements*. Atmospheric Measurement Techniques, **7** (2014) 2337.
- [Sha39a] Shaffer, W., *et al.* *The Rotation-Vibration Energies of Tetrahedrally Symmetric Pentatomic Molecules I*. Physical Review, **56** (1939) 858.
- [Sha39b] Shaffer, W., *et al.* *The Rotation-Vibration Energies of Tetrahedrally Symmetric Pentatomic Molecules II*. Physical Review, **56** (1939) 1051.
- [Sha42] Shaffer, W. *Infra-Red Spectra of Axially Symmetric XY₃Z Molecules*. Journal of Chemical Physics, **10**, #1 (1942) 1.
- [Sha44] Shaffer, W. *Degenerate Modes of Vibration and Perturbation in Polyatomic Molecules*. Reviews of Modern Physics, **16**, #3 and 4 (1944) 245.
- [Sha80] Shavitt, I. & Redmon, L. *Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches*. Journal of Chemical Physics, **73** (1980) 5711.
- [Sib88] Sibert, E. *Theoretical studies of vibrational excited polyatomic molecules using canonical Van Vleck perturbation theory*. Journal of Chemical Physics, **88** (1988) 4378.

- [Sim49] Simanouti, T. *The Normal Vibrations of Polyatomic Molecules as Treated by Urey-Bradley Field*. Journal of Chemical Physics, **17**, #3 (1949) 245.
- [Smi71a] Smith, E. W. *An Impact Theory for Doppler and Pressure Broadening I*. Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer, **11** (1971) 1547.
- [Smi71b] Smith, E. W. *An Impact Theory for Doppler and Pressure Broadening II*. Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer, **11** (1971) 1567.
- [Smi81] Smith, E. W. *Absorption and dispersion in the O₂ microwave spectrum at atmospheric pressures*. Journal of Chemical Physics, **74**, #12 (1981) 6658.
- [Smi92] Smith, M. & Rinsland, C. *Temperature dependence of broadening and shifts of methane lines in the ν_4 band*. Spectroscopica Acta, **48A**, #9 (1992) 1257.
- [Str94] Strow, L., et al. *A compilation of first-order line-mixing coefficients for CO₂ Q-branches*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, **52**, #3/4 (1994) 281.
- [Sun16] Sung, K. et al. *Measurements and modeling of cold ¹³CH₄ spectra in the 3750-4700 cm⁻¹ region*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **174** (2016) 88.
- [Sus73] Susskind, J. *Analysis of the ν_4 band of CH₄*. Molecular Spectroscopy, **45** (1973) 457.
- [Sus11] Sussmann, R. et al. *Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network*. Atmospheric Measurement Techniques, **4** (2011) 943–1964.
- [Sut06] Sutcliffe, B. T. *The idea of a potential energy surface*. Molecular Physics, **104** (2006) 5.
- [Tar75] Tarrago, G., et al. *The Ground State of Methane ¹²CH₄ through the Forbidden Lines of the ν_3 Band*. Journal of Molecular Spectroscopy, **57** (1975) 246.
- [Tar87] Tarrago, G., et al. *Absorption of ¹²CH₃D at 6 – 10 μ m: Triad ν_3 , ν_5 , ν_6* . Journal of Molecular Spectroscopy, **126** (1987) 149.
- [Ten14] Tennyson, J. et al. *Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (iupac technical report)*. Pure Appl. Chem., **86** (2014) 1931.
- [Tik77] Tikhonov, A. & Arsenin, V. *Solutions of Ill-posed Problems (Scripta series in mathematics)*. John Wiley and Sons Inc (1977).
- [Tra13] Tran, H. et al. *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** (2013) 89.
- [Tuc05] Tuckermann, R. *Thermische Oxidation von Methan: Reaktionsmechanismus* (2005). Atmosphärenchemie WS 2005/06, Universität Braunschweig.
- [Tyu13] Tyuterev, V. et al. *Accurate Spectroscopic Models for Methane Polyads Derived from a Potential Energy Surface Using High-Order Contact Transformation*. The Journal of Physical Chemistry A, **117** (2013) 13779.

- [Ule90] Ulenikov, O. *et al.* *Anharmonic cubic force field of methane*. Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics, **23** (1990) 1149.
- [Ure31] Urey, H. & Bradley, C. *The Vibrations of Pentatomic Tetrahedral Molecules*. Physical Review, **38** (1931) 1969.
- [Vac] Vacuum, P. *Pfeiffer Vacuum PKR 251*.
- [Var84] Varghese, P. L. & Hanson, R. K. *Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution*. Applied Optics, **23** (1984) 2376.
- [Ven99] Venuti, E., *et al.* *High dimensional anharmonic potential energy surfaces: The case of methane*. Journal of Chemical Physics, **110**, #15 (1999) 7339.
- [Wan99] Wang, X. & Sibert, E. *A nine-dimensional perturbative treatment of the vibrations of methane and its isotopomers*. Journal of Chemical Physics, **111**, #10 (1999) 4510.
- [Wel99] Wells, R. *Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **62** (1999) 29.
- [Wil35] Wilson, E. *The Statistical Weights of the Rotational Levels of Polyatomic Molecules, Including Methane, Ammonia, Benzene, Cyclopropane and Ethylene*. Journal of Chemical Physics, **3** (1935) 276.
- [Wil55] Wilson, E., *et al.* *Molecular Vibrations*. Dover Publications Inc. New York (1955).
- [Wil57] Wilmshurst, J. & Bernstein, J. *The infrared spectra of CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CD₃H, and CD₄*. Canadian Journal of Chemistry, **35** (1957) 226.
- [Wil95] Willetts, A. & Handy, N. *The anharmonic constants for a symmetric top*. Chemical Physics Letters, **235** (1995) 286.
- [Wit56] Wittke, J. P. & Dicke, R. H. *Redetermination of the Hyperfine Splitting in the Ground State of Atomic Hydrogen*. Physical Review, **103**, #3 (1956) 620.
- [Wit81] Witschel, W. *The influence of Coriolis-coupling on the partition function of spherical top molecules*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **25** (1981) 463.
- [Wue02] Wuebbles, D. & Hayhoe, K. *Atmospheric methane and global change*. Elsevier Earth-Science Reviews, **57** (2002) 177.
- [Zü13] Zülicke, L. *Molekulare Theoretische Chemie: Eine Einführung*. Springer Spektrum (2013).

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Johannes Orphal für die Ermöglichung der Arbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung sowie für die interessante Aufgabenstellung und die Übernahme des Referats. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Höpfner für die Durchsicht der Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Bedanken möchte ich mich zudem bei Herrn Dr. Thomas Blumenstock für seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft in den vergangenen Jahren. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dr. Frank Hase für die vielen Ratschläge bei allen wissenschaftlichen Fragestellungen, seine Bereitschaft für unzählige Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Beteiligten der Kollaboration dieses DFG-Projektes¹ bedanken. Dieser Dank richtet sich zum einen an Herrn Dr. Mathias Palm für die Projektleitung sowie für die Ermöglichung einer Auswertung von Atmosphärenmessungen zur Validierung der Ergebnisse. Zum anderen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Manfred Birk und Herrn Dr. Georg Wagner für die hilfreichen Anmerkungen und Hinweise im Zusammenhang mit den Labormessungen und deren Interpretation. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Joep Loos für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Durchführung der Messreihen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei der gesamten Boden-Gruppe sowie bei allen Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die fachliche und moralische Unterstützung insbesondere in der Endphase dieser Arbeit.

¹DFG-Projekt-Nr.: HA 6190/1-1