

# Anwendung von Wavelet-Transformationen auf Spektren und Zeitreihen von Spurengasmessungen durch IR-TDLAS

von

Lenard Kron



MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR CHEMIE

Bachelorarbeit in Physik  
vorgelegt dem Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
(FB 08)  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
am 15. August 2018

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Patrick Windpassinger
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Johannes Lelieveld



Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Lenard Kron', written in a cursive style.

Mainz, den 15. August 2018

Lenard Kron  
Max-Planck-Institut für Chemie  
Hahn-Meitner-Weg 1  
Johannes Gutenberg-Universität  
D-55128 Mainz  
lekron@students.uni-mainz.de



## Zusammenfassung

In dieser Bachelorarbeit wurden die AQABA-2017-Rohdaten eines QCLAS-Kohlenstoffmonoxid Detektors ausgewertet und in Mischungsverhältnisse der Einheit parts per billion volume (ppbv) umgerechnet. Gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung wurden zudem die absoluten Fehler der berechneten Werte bestimmt und ergaben damit eine Gesamt-Messunsicherheit von etwa 25% (mit Detektionsgrenze 12 ppb) @ 1 s beziehungsweise 1.5% (0.9 ppb) @ 300 s.

Außerdem wurde durch Computersimulation ein Verfahren basierend auf der kontinuierlichen Wavelet-Transformation entwickelt, das Interferenzen aus  $2f$ -Absorptionsspektren fast vollständig entfernen und dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis um bis zu 6 Größenordnungen erhöhen kann. Das Verfahren wurde anschließend an den gemessenen Spektren getestet und konnte die Detektionsgrenze auf 7.6 ppb @ 1 s reduzieren. Durch eine weitere Simulation wurde ein Verfahren basierend auf der diskreten Wavelet-Transformation zum Approximieren von Daten auf eine geringere Zeitaufösung ausgearbeitet, das abhängig von den Eigenschaften des Signals und des Rauschens eine Verbesserung zur herkömmlichen Mittelwertbildung bringt. Das Verfahren wurde für einige Wavelets der Daubechies-Familie an der Zeitreihe der Messdaten getestet. Aufgrund von Randeffekten und Anomalien ist weitere Forschung nötig, um eine gute Alternative zur Mittelwertbildung zu finden.

## Abstract

This thesis describes the complete processing of raw data that was measured by a QCLAS carbon monoxide detector during AQABA campaign 2017 and the eventual conversion of the measured spectra into mixing ratios in units of parts per billion volume (ppbv). The absolute error of each data point was calculated through propagation of error and resulted in a total measurement uncertainty of approximately 25% (with an uncertainty limit of 12 ppb) @ 1 s and 1.5% (0.9 ppb) @ 300 s, respectively.

Furthermore, an algorithm based on the continuous wavelet transform was developed by computer simulation, that was able to almost completely remove interference fringes from  $2f$ -absorption-spectra so that the signal-noise-ratio was increased by up to 6 orders of magnitude. The procedure was finally tested on measured spectra and was able to decrease the uncertainty limit down to 7.6 ppb @ 1 s.

Another procedure based on the discrete wavelet transform was developed through simulation, that approximates data points at lower time resolution. Depending on different properties of signal and noise this procedure showed improvements relative to averaging. The algorithm was tested on experiment data for some wavelets of the Daubechies family, but due to boundary effects this method requires further testing.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Messprinzip</b>	<b>2</b>
2.1	Wirkungsweise der Frequenz-Modulation-Spektroskopie . . . . .	2
2.2	Aufbau des Messgeräts . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Grundlegendes zur Wavelet-Analyse</b>	<b>6</b>
3.1	Kontinuierliche Wavelet-Transformation . . . . .	6
3.2	Diskrete Wavelet-Transformation . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Vorauswertung</b>	<b>11</b>
4.1	Vorbereitung der Daten . . . . .	11
4.2	Korrektur der Schwankungen . . . . .	13
4.3	Artefakte . . . . .	14
4.4	Präzision und Detektionslimit . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Anwendung der CWT auf Spektren</b>	<b>17</b>
5.1	Qualitativer Test an simulierten Spektren . . . . .	17
5.2	Quantitative Analyse der Simulation . . . . .	19
5.3	Anwendung auf AQABA-Spektren . . . . .	21
<b>6</b>	<b>Anwendung der DWT auf Zeitreihen</b>	<b>23</b>
6.1	Qualitativer Test an simulierten Zeitreihen . . . . .	23
6.2	Quantitative Analyse der Simulation . . . . .	25
6.3	Anwendung auf AQABA-Zeitreihe . . . . .	27
<b>7</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>29</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>31</b>
A.1	Herleitungen und Formeln . . . . .	31
A.1.1	Herleitung der Harmonischen . . . . .	31
A.1.2	Fehlerformeln von Mittelwert und DWT . . . . .	31
A.1.3	Fehler der linearen Interpolation . . . . .	32
A.2	Tabellen und Abbildungen . . . . .	33
A.2.1	Daubechies-Wavelets . . . . .	33
A.2.2	Vorauswertung . . . . .	34
A.2.3	CWT Simulation . . . . .	39
A.2.4	Anwendung der CWT . . . . .	42
A.2.5	DWT Simulation . . . . .	45
A.2.6	Anwendung der DWT . . . . .	50
A.3	Details zu Software und Algorithmen . . . . .	55
<b>B</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>56</b>
<b>C</b>	<b>Danksagung</b>	<b>57</b>



# 1 Einleitung

Zur Messung von Spurengas-Konzentrationen ist die Laser-Absorptionsspektroskopie ein hervorragendes Werkzeug. Dabei verwendet man durchstimmbare Laser, beispielsweise Diodenlaser (**t**unable **d**iode **l**aser – **TDL**), deren Wellenlängen im Bereich eines charakteristischen Schwingungs-Rotationsübergangs des jeweils zu untersuchenden Gases liegen. Durch die Anregung des Moleküls wird ein Teil der eingestrahlichten Laserleistung absorbiert und ist als Absorptionslinie auf dem Detektor zu erkennen.

Mithilfe verschiedener Messtechniken lässt sich dabei die Präzision soweit erhöhen, dass dadurch Mischungsverhältnisse im *ppt*-Bereich (parts per trillion,  $\approx 10^{-12}$ ) messbar werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren basieren auf dem oben erwähnten Prinzip und sind in Abschnitt 2 weiter erläutert.

Wavelet-Transformationen sind ähnlich zu Fourier-Transformationen mathematische Zeit-Frequenz-Transformationen, die in der Signalverarbeitung und Datenanalyse sehr vielseitig nutzbar sind. Dabei unterscheidet man zwischen diskreten und kontinuierlichen Wavelet-Transformationen, die sich durch ihre Eigenschaften und Anwendungsbereiche voneinander abgrenzen. So wird die kontinuierliche Wavelet-Transformation vor allem zur Datenanalyse verwendet, zum Beispiel in der Meteorologie oder der Ozeanographie [TC98; MKO93], während die diskrete Wavelet-Transformation zur Signalverarbeitung verwendet wird; ein sehr großer Anwendungsbereich ist zum Beispiel die Bildkompression [BEL07, S. 157–169].

In dieser Arbeit finden beide Arten von Wavelet-Transformationen auf unterschiedliche Weisen Verwendung; die genaue Methodik wird in Abschnitt 3 detailliert betrachtet.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist die Anwendung verschiedener Methoden aus dem Bereich der Wavelet-Analyse auf Absorptionsspektren beziehungsweise Zeitreihen von Spurengasmessungen während der AQABA-Kampagne im Zeitraum Juni - August 2017 (**A**ir **q**uality and **c**limate **c**hange in the **A**rabian **B**asin), um dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen. Dabei verwende ich Messwerte, die mithilfe eines Kohlenstoffmonoxid QCLAS-Detektors aufgenommen wurden. Die gemessenen Spektren werden zunächst mit Absorptionsspektren, die der Detektor bei der Messung eines Gases mit bekannter Konzentration erfasst, verglichen, um dadurch einen absoluten Wert für die Konzentrationen in der Umluft zu erhalten. Danach werden einige Methoden anhand von Simulationen analysiert und schließlich auf die Datensätze angewendet.



**Abbildung 1.1:** Route der Aqaba 2017 Kampagne; Bildquelle: Google Earth, Bearbeitung MPIC

## 2 Experimenteller Aufbau und Messprinzip

### 2.1 Wirkungsweise der Frequenz-Modulation-Spektroskopie

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz (2.1) nimmt die Intensität eines Strahls bei Absorption durch das Medium, durch welches der Strahl propagiert, exponentiell ab. Hier bezeichnet  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten. Für kleine Konzentrationen des Absorber-Materials kann die absorbierte Intensität als näherungsweise linear angenommen werden [Dem11a].

$$\frac{dI}{I} = -\alpha(\omega) dx \Rightarrow I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\omega)x} \quad (2.1)$$

$$I(\omega) = I_0(\omega) \cdot e^{-\alpha(\omega)L} \approx I_0(\omega) (1 - \alpha(\omega)L) \quad \text{für } \alpha(\omega)L \ll 1$$

Das Absorptionsprofil  $\alpha(\omega)$  kann aufgrund der Doppler-Verbreiterung als Gauß-Verteilung interpretiert werden, da der Laser durch den Doppler-Effekt und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Moleküle ein breiteres Spektrum anregen kann. [Dem11b] Die halbe Halbwerts-Breite beträgt dann  $\delta\omega = \sigma\sqrt{2\ln(2)}$

$$\alpha_G(\omega) = -A_0 \cdot e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.2a)$$

$$\frac{d^2\alpha_G}{d\omega^2} = \frac{A_0}{\sigma^2} \left(1 - \frac{(\omega-\omega_0)^2}{\sigma^2}\right) e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.2b)$$

Ein weiterer Effekt ist die Druck-Verbreiterung, die eine Verbreiterung der natürlichen Linienbreite hervorruft und dadurch eine Lorentz-Verteilung induziert. Hier bezeichnet  $\gamma$  die halbe Halbwerts-Breite (half-width-at-half-maximum; HWHM). [Dem11b]

$$\alpha_L(\omega) = -\frac{A_0}{1 + \left(\frac{\omega-\omega_0}{\gamma}\right)^2} \quad (2.3a)$$

$$\frac{d^2\alpha_L}{d\omega^2} = \frac{2A_0}{\gamma^2} \cdot \frac{3\left(\frac{\omega-\omega_0}{\gamma}\right)^2 - 1}{\left(1 + \left(\frac{\omega-\omega_0}{\gamma}\right)^2\right)^3} \quad (2.3b)$$

Abhängig von Temperatur und Druck resultiert in der Realität eine Mischung aus beiden Absorptionsprofilen, ein sogenanntes Voigt-Profil [Dem11b].

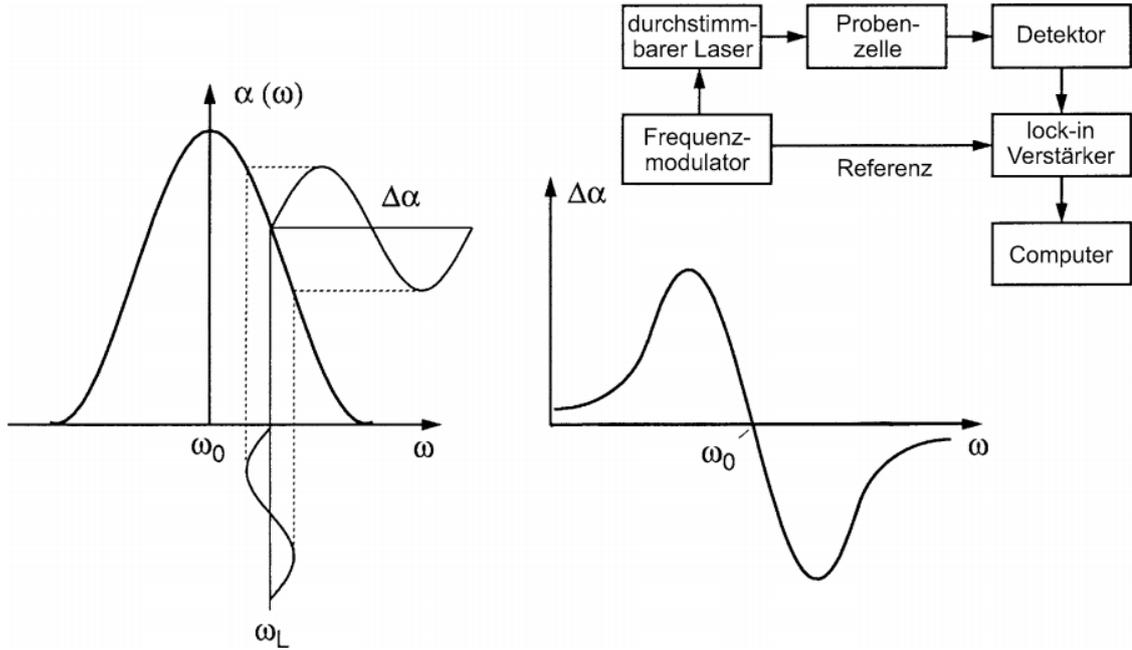
Die Laserfrequenz wird mit einem niederfrequenten Dreieckssignal (12.5 Hz) moduliert und trifft beim Durchlaufen der Rampe auf die Übergangsfrequenz  $\omega_0$ . Zusätzlich wird die Frequenz mit einem sinusförmigen Signal mit Modulations-Frequenz  $\Omega$  frequenzmoduliert; man spricht von Frequenz-Modulation-Spektroskopie (**FMS**). Durch die Frequenz-Modulation enthält das Fourier-Spektrum des modulierten Lasersignals neben der Träger-Frequenz  $\omega_T$  Seitenbänder in Abständen von  $\pm n\Omega$ , deren Amplituden  $A_n$  durch die Bessel-Funktionen  $J_n(a/\Omega)$  beschrieben werden [Far17]. In (2.4) ist die resultierende Frequenz dargestellt.

$$\omega = \omega_T + a \cos(\Omega t) \quad (2.4)$$

Vernachlässigt man die schwache Frequenzabhängigkeit von  $I_0$  in (2.1), so lässt sich der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  um die Linienmitte  $\omega_0$  aufgrund der Achsensymmetrie als cos-Fourier-Reihe (2.5) entwickeln mit Fourier-Koeffizienten  $H_n(\omega_T)$ . Diese werden auch als  $n$ -te Harmonische bezeichnet.

$$\alpha(\omega_T + a \cos(\Omega t)) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\omega_T) \cos(n\Omega t) \quad (2.5)$$

$$H_n(\omega_T) = \frac{2\Omega}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} \alpha(\omega_T + a \cos(\Omega t)) \cos(n\Omega t) dt$$



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Wirkung der Frequenzmodulation auf das erhaltene Signal; die Trägerfrequenz  $\omega_T$  wird hier mit  $\omega_L$  bezeichnet; die Skizze oben rechts zeigt schematisch einen möglichen Versuchsaufbau; entnommen aus [Dem13]

Im Grenzfall kleiner Modulations-Amplituden  $a$  im Vergleich zur Linienbreite  $\delta\omega$  kann eine Taylor-Entwicklung  $\alpha$  um  $\omega_T$  am ersten nicht verschwindenden Glied abgebrochen werden und führt zu (2.6); damit ist die  $n$ -te Harmonische proportional zur  $n$ -ten Ableitung des Linienprofils. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.1 grafisch veranschaulicht. Eine Herleitung von (2.6) befindet sich im Anhang unter Unterabschnitt A.1.

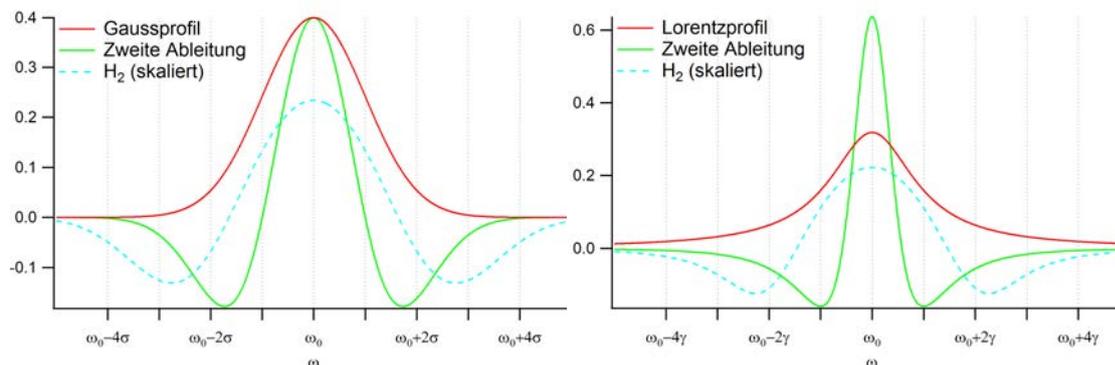
$$H_n(\omega_T) \approx \frac{a^n}{n!2^{n-1}} \left. \frac{d^n \alpha}{d\omega^n} \right|_{\omega_T} \quad (2.6)$$

Gibt man das detektierte Signal in einen Lock-In-Verstärker, der auf das  $n$ -fache der Modulations-Frequenz  $\Omega$  eingestellt ist, so erhält man ein Signal proportional zur  $n$ -ten Harmonischen; genauer:

$$S_n(\omega_T) \propto I_0 H_n(\omega_T) L \quad (2.7)$$

Im Experiment wird das Signal mit der zweifachen Modulations-Frequenz demoduliert; man spricht von der  $2f$ -Spektroskopie. Nach [RL81] ist  $H_2$  dann besonders groß, wenn  $a$  etwa  $2.2 \cdot \delta\omega$  entspricht; daher ähnelt das tatsächliche Signal nur noch der zweiten Ableitung. Die Absorptionsprofile ((2.2a), (2.3a)) sind mit ihren zweiten Ableitungen ((2.2b), (2.3b)) und ihren numerisch nach (2.5) berechneten zweiten Harmonischen  $H_2$  in Abbildung 2.2 dargestellt.

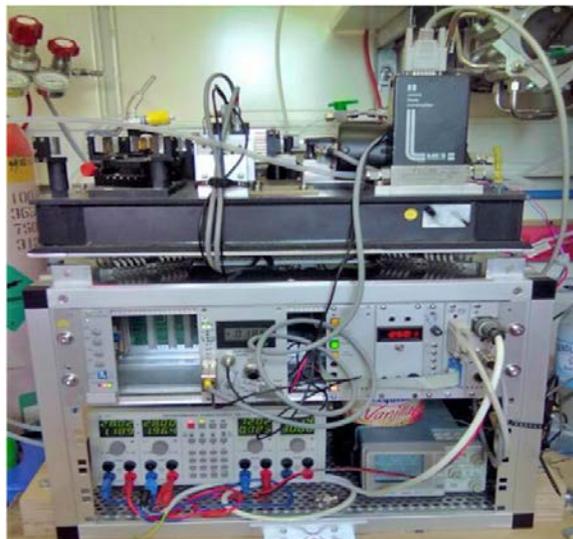
In (2.7) lässt sich ein linearer Zusammenhang mit der optischen Weglänge erkennen, das Signal ist also proportional zur Weglänge. Der verwendete Laser ist auf eine Wellenzahl von etwa  $2190 \text{ cm}^{-1}$  eingestellt und operiert dadurch in unmittelbarer Nähe zur  $\nu_1$  R12 Linie [Gor+17]. Die Amplitude der Modulation beträgt 25 kHz, dies entspricht bei dieser Linie etwa  $a \simeq 2.25\delta\omega$ . Durch dieses Verfahren lässt sich einerseits das Hintergrund-Rauschen verringern, da im Allgemeinen das technische Rauschen proportional zu  $f^{-1}$  abfällt [Hea08], andererseits werden dadurch lineare Anteile möglicher Untergründe durch dominante Absorptionsübergänge von häufig vorkommenden Molekülen, wie zum Beispiel



**Abbildung 2.2:** Vergleich der zweiten Ableitungen mit den zweiten Harmonischen  $H_2$  für  $a = 2.2\gamma$  von Gauß- (o.) bzw. Lorentz-Profil (u.); die Absorptionsprofile sind positiv dargestellt, die zweiten Harmonischen sind zur Anschaulichkeit skaliert.

Wasser, vollständig unterdrückt [Dem13; Gor+17]. Die grundlegende Rauschquelle, die in einem solchen Aufbau die Detektionsgrenze festlegt, sind sogenannte Etalon-Strukturen, die beispielsweise durch thermische Vibrationen der optischen Bauteile die optische Weglänge innerhalb der Herriott-Zelle verändern und dadurch periodische Interferenzen erzeugen [Per+07].

## 2.2 Aufbau des Messgeräts

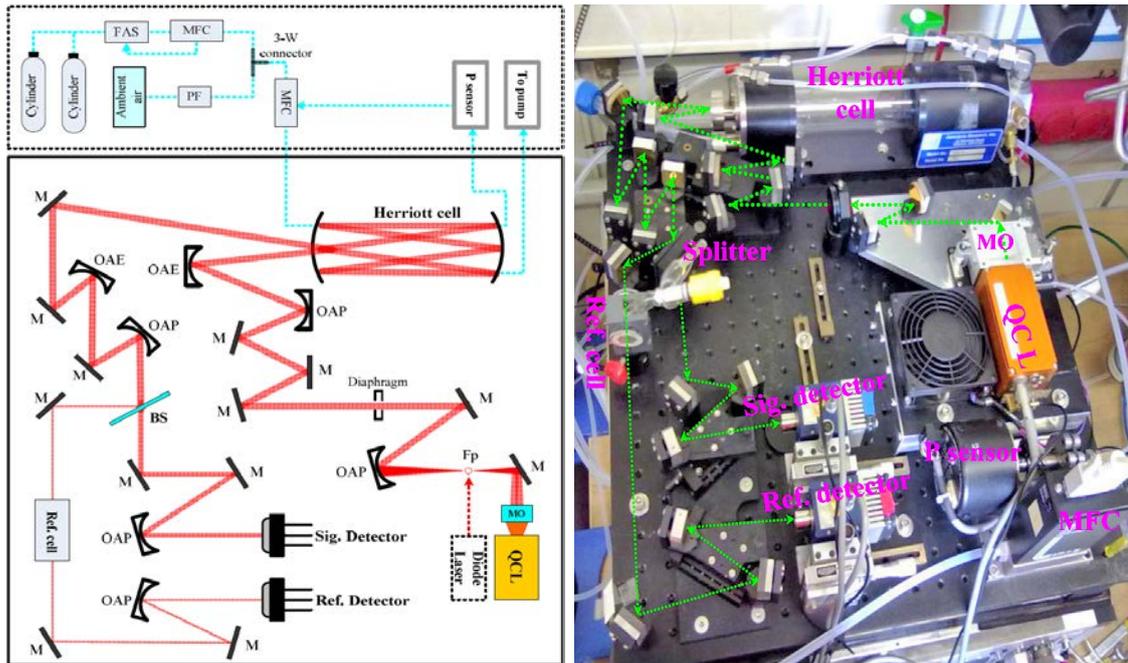


**Abbildung 2.3:** Frontansicht des Messgeräts, entnommen aus [LPF13]

Im Experiment wird ein Quanten-Kaskaden-Laser (QCL) der Marke Alpes Lasers verwendet, da QCLs im Vergleich zu herkömmlichen Dioden-Lasern im mittleren Infrarotbereich bei annähernd Raumtemperatur im *continuous wave* (cw)-Modus betrieben werden können [Fai+94]. Der Strahlengang wird in eine 20 cm lange Herriott-Zelle geleitet, in der sich das zu vermessende Gas befindet. Dort wird der Laserstrahl 182 mal reflektiert, was in einer optischen Weglänge von etwa 36 m resultiert. Diese Weglänge steht, wie bereits in Unterabschnitt 2.1 gezeigt, in direktem Zusammenhang zur Amplitude des erhaltenen Signals. Der Strahl wird vor dem Erreichen des Detektors an einem Strahlteiler in einen weiteren Strahl aufgeteilt, der eine Referenz-Zelle durchläuft, die mit hochkonzentriertem CO gefüllt ist, und von einem

separaten Detektor gemessen wird. Die Referenz-Zelle wird im laufenden Experiment zur Frequenzverriegelung verwendet, um die Laserfrequenz stabil auf der Übergangslinie zu halten.

Der Laser sowie sein Gehäuse werden mittels thermoelektrischer Peltier-Elemente gekühlt. Ein Fluid-Automation-System regelt die Zufuhr von Kalibrierungs-Gas bzw. Umluft, mithilfe von Mass-Flow-Controllern wird der Durchfluss durch die Herriott-Zelle konstant gehalten, ein Druckmessgerät kontrolliert den Druck in der Zelle ( $\approx 50$  hPa).



**Abbildung 2.4:** Schematischer Aufbau (l., [Li+12]) und Fotografie (r., [LPF13]) des Messgeräts; mit Quanten-Kaskaden-Laser **QCL**, flachen Spiegeln **M**, Spiegelobjektiv **MO**, außeraxiale Parabolspiegel **OAP** bzw. Ellipsenspiegel **OAE**, Brennpunkt **F<sub>P</sub>**, Strahlteiler **BS**, Mass-Flow-Controller **MFC**, Partikelfilter **PF** und Fluid-Automatation-System **FAS**

In Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 ist das Messgerät fotografisch und schematisch dargestellt, genauere Informationen zu Aufbau und Wirkungsweise finden sich in [Li+12; LPF13].

### 3 Grundlegendes zur Wavelet-Analyse

#### 3.1 Kontinuierliche Wavelet-Transformation

Als *Wavelet* wird eine  $L^2$ -integrierbare Funktion  $\psi(t)$  bezeichnet, falls sie für  $|t| \rightarrow \infty$  schnell auf 0 abfällt und die sogenannte *Zulässigkeitsbedingung* (3.1) [Far92; BEL07, S. 112] erfüllt, mit der Fourier-Transformierten  $\hat{\psi}(\omega)$ .

$$C_\psi = \int_0^\infty \frac{|\hat{\psi}(\omega)|^2}{\omega} d\omega < \infty \tag{3.1}$$

Diese Bedingung impliziert (3.2), also muss der Mittelwert des Wavelets verschwinden.

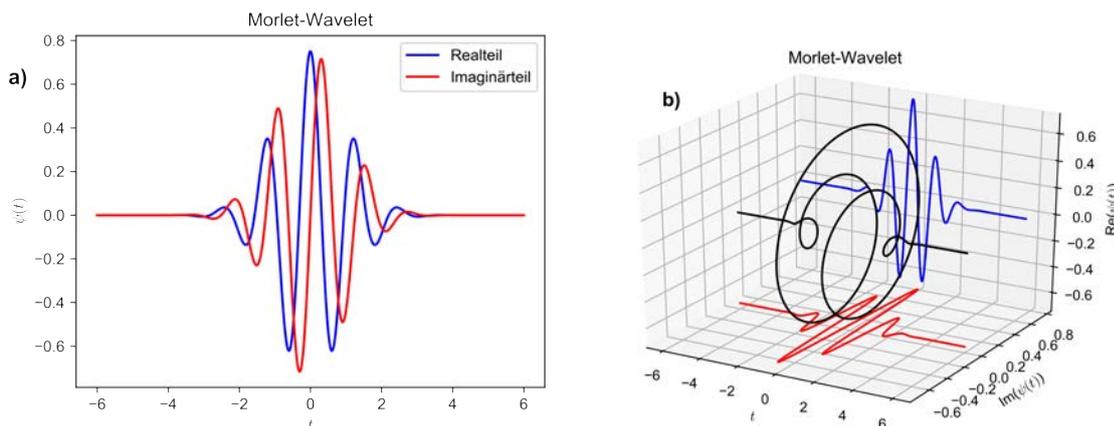
$$\int_{-\infty}^\infty \psi(t) dt = 0 \quad \text{bzw.} \quad \hat{\psi}(0) = 0 \tag{3.2}$$

Die kontinuierliche Wavelet-Transformation (CWT) bildet dann eine Funktion  $f(t)$  nach  $\mathcal{W}(a, b)$  ab und ist durch (3.3) definiert. Die Transformation lässt sich also als  $L^2$ -Skalarprodukt mit gestreckten bzw. gestauchten und verschobenen Versionen des „Mutter-Wavelets“  $\psi(t)$  verstehen [Far92]; oder aber als Faltung von  $f$  mit gestreckten bzw. gestauchten  $\psi_a(t) = a^{-1/2}\psi(-t/a)$  an der Stelle  $b$ . [BEL07]

$$\mathcal{W}(a, b) = \int_{-\infty}^\infty f(t)\psi^*\left(\frac{t-b}{a}\right) a^{-1/2} dt \quad a \in \mathbb{R}^+ \tag{3.3}$$

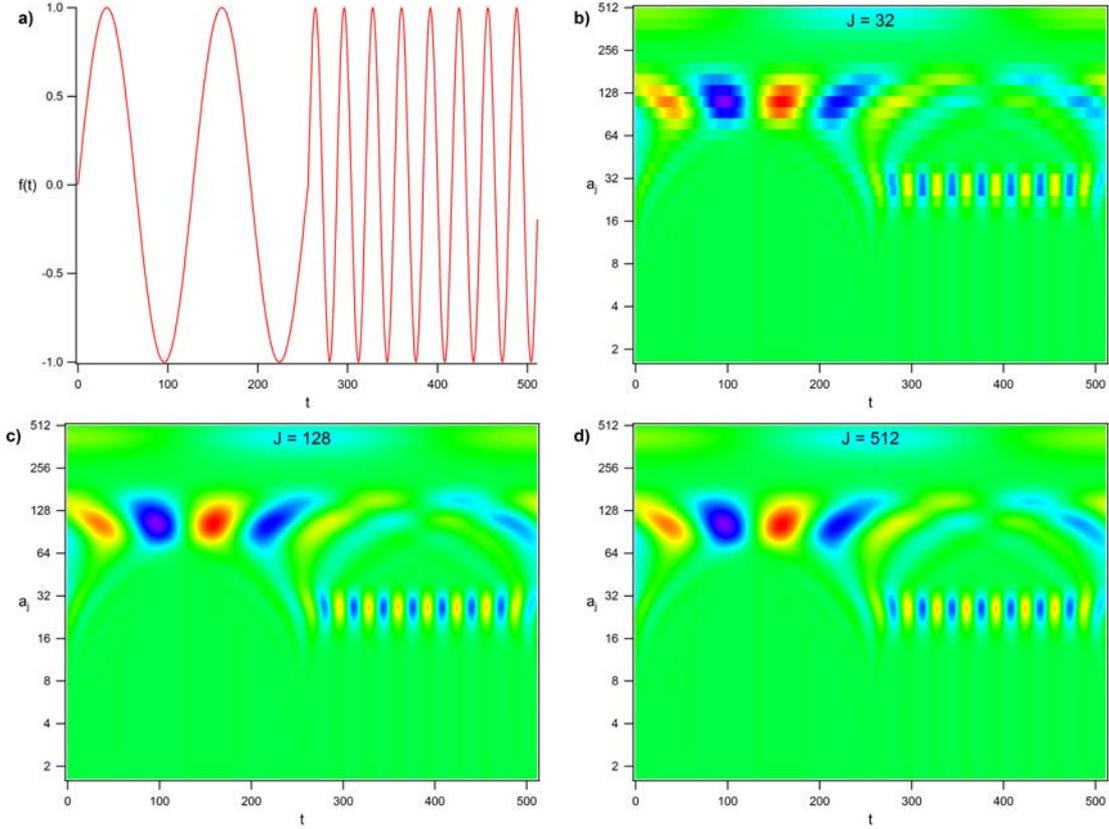
Durch die Betrachtung als Faltung lässt sich mittels Faltungstheorem und inverser Fourier-Transformation [BEL07] eine inverse Transformation (3.4) herleiten [Dau90]; hierbei betrachten wir nur den Realteil, da wir eine reellwertige Funktion  $f$  annehmen.

$$f(t) = \Re\left\{ C_\psi^{-1} \int_{-\infty}^\infty db \int_0^\infty \frac{da}{a^2} \mathcal{W}(a, b) \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \right\} \tag{3.4}$$



**Abbildung 3.1:** Morlet-Wavelet mit  $\omega_0 = 5$ ; a) Real- und Imaginärteil; b) Darstellung der komplexwertigen Funktion als Trajektorie

Für die Auswertung wird das Morlet-Wavelet (3.5) verwendet [Far92], das definiert ist als komplexwertige Oszillation mit Gauß'scher Einhüllenden; um (3.1) zu erfüllen, ist dabei ein Korrekturterm nötig, der ab  $\omega_0 \gtrsim 5$  vernachlässigt werden kann [MKO93; BEL07, S. 158]. Im weiteren Verlauf wird  $\omega_0$  stets auf 5 gesetzt; Abbildung 3.1 zeigt den Graphen des Wavelets.



**Abbildung 3.2:** a) Sinus-Signal mit nicht stetiger Frequenz-Änderung bei  $t = N/2$ ; Realteile der CWT-Matrix mit b)  $J = 32$ ; c)  $J = 128$ ; d)  $J = 512$

$$\psi(t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \cdot e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (3.5)$$

Bei einer Messung ist keine kontinuierliche Funktion gegeben, sondern lediglich diskrete Messwerte  $x_i$  an den Zeitpunkten  $t_i = i \cdot \delta t$ , daher lassen sich die Integrale in Summen umschreiben und man erhält die Koeffizienten abhängig von Skalierung  $a$  und Translations-Index  $k = b(\delta t)^{-1}$  (3.6a) bzw. die Inverse Transformation (3.6b), bei der über alle Skalierungen  $a_j$  summiert wird [TC98].

$$\mathcal{W}(a, k) = \sum_{i=0}^N x_i \psi^* \left( \frac{(i - k)\delta t}{a} \right) \quad (3.6a)$$

$$x_i = \frac{\delta j \delta t^{1/2}}{C_\delta \psi(0)} \sum_{j=0}^J \frac{\Re \{ \mathcal{W}(a_j, i) \}}{a_j^{1/2}} \quad (3.6b)$$

Hier sind  $C_\delta$ ,  $\psi(0)$  vom Wavelet abhängige Konstanten; da später die Spektren mit Kalibrierungen verglichen werden, ist nur das relative Verhältnis von Bedeutung, daher reicht (3.7) aus.

$$x_i \propto \sum_{j=0}^J \frac{\Re \{ \mathcal{W}(a_j, i) \}}{a_j^{1/2}} \quad (3.7)$$

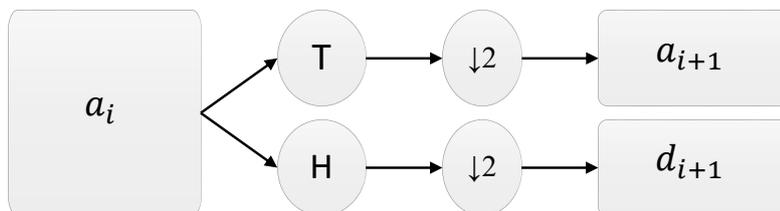
Für eine größtmögliche Bandbreite ist es nach [TC98] sinnvoll, eine logarithmische Skala zu wählen und nach [MKO93] den Startparameter  $a_0$  entsprechend zu konfigurieren, dass die äquivalente Fourier-Periode des verwendeten Wavelets etwa  $2\delta t$  ergibt; die daraus

resultierenden Zusammenhänge sind in (3.8) aufgeführt.

$$\begin{aligned} a_j &= a_0 \cdot 2^{j\delta j} \\ J &= \delta j^{-1} \log_2 \left( \frac{N\delta t}{a_0} \right) \\ a_0 &= \frac{5 + 3\sqrt{3}}{2\pi} \delta t \end{aligned} \quad (3.8)$$

Zur Vergleichbarkeit und einheitlicheren Umrechnung der CWT-Matrizen ist es weiterhin sinnvoll, den Parameter  $J$  fest zu wählen.  $J$  bezeichnet die Anzahl der Skalenteile und hängt dadurch bei festem  $N$  mit der Feinheit der Skala  $\delta j$  zusammen. In Abbildung 3.2 sind CWT-Matrizen eines Sinus-Signals mit nicht stetiger Frequenzänderung für verschiedene Werte von  $J$  dargestellt. Für  $N = 512$  führt  $J = 128$  zu einer angemessenen Auflösung der Spektren bei relativ geringem Speicherplatzverbrauch und wird deshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf 128 gesetzt.

### 3.2 Diskr



**Abbildung 3.3:** Skizze der  $i$ -ten Iteration der DWT, mit Hochpassfilter H, Tiefpassfilter T und Downsampling-Operator  $\downarrow 2$

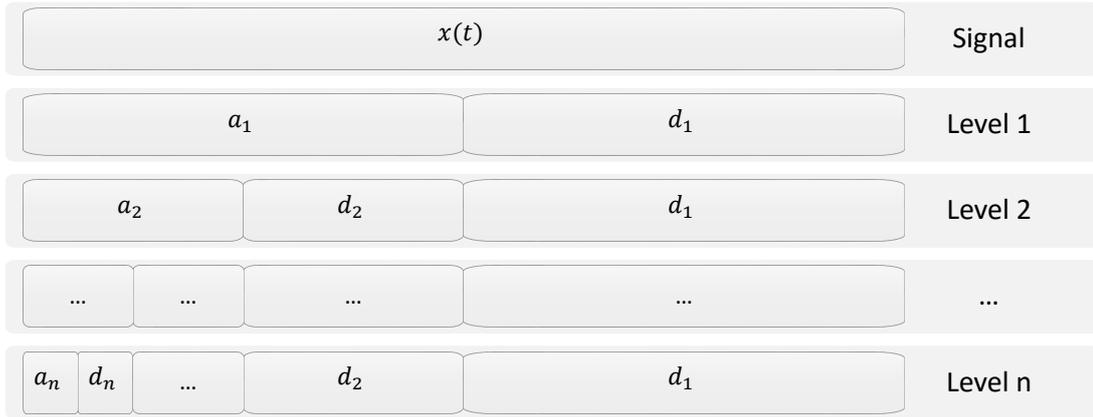
Im Gegensatz zur CWT wird das Wavelet in der diskreten Wavelet-Transformation (DWT) diskret gestreckt bzw. gestaucht und verschoben. Die gebildeten Wavelets bilden eine orthogonale Basis des  $L^2$ , und decken jeweils eine unterschiedliche Bandbreite ab. [Far92]

$$\psi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \psi(2^j t - k) \quad j, k \in \mathbb{Z} \quad (3.9)$$

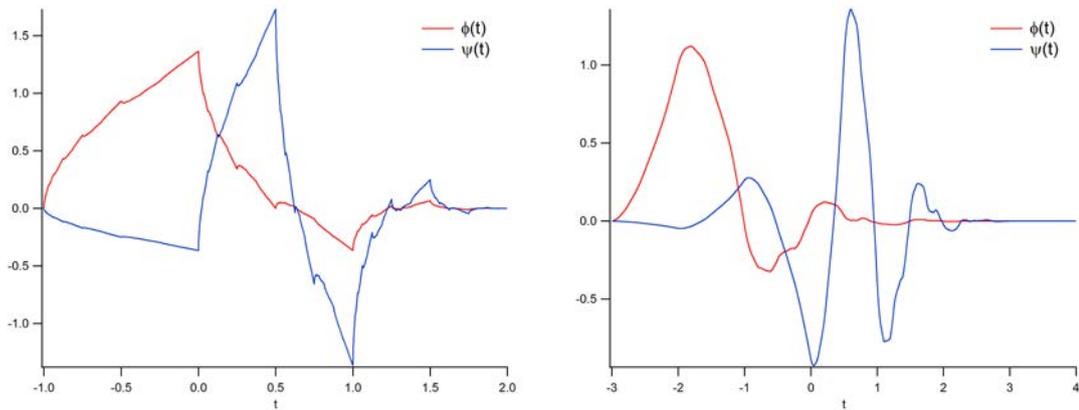
Dazu wird neben dem Wavelet eine zugehörige Skalierungsfunktion  $\varphi(t)$  definiert, die auf  $L^2$  normiert ist und verwendet wird, um beliebige, auch nicht  $L^2$ -integrierbare Funktionen darzustellen [Far92]. Für die Skalierungsfunktion können ebenfalls skalierte und verschobene Funktionen definiert werden (3.10); zusammen mit den Wavelets können diese als iterative Filterbank implementiert werden. Dieses Schema wurde erstmals von [Mal89] eingeführt und verbindet damit die DWT mit der Multi-Skalen-Analyse.

$$\varphi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \varphi(2^j t - k) \quad j, k \in \mathbb{Z} \quad (3.10)$$

Die genaue Prozedur ist dabei eine iterative Anwendung des Hochpassfilters H und Tiefpassfilters T auf das Signal  $x(t)$  bzw. die Approximations-Koeffizienten  $a_i$  und anschließendes Downsampling  $\downarrow 2$  zum Erzeugen der Approximations-Koeffizienten  $a_{i+1}$  und Detail-Koeffizienten  $d_{i+1}$  der nächsten Stufe [BEL07].  $\downarrow 2$  bezeichnet dabei das Verwerfen der Datenpunkte mit ungeradzahligem Index, da nach Anwenden eines Filters redundante Informationen entstehen. Dadurch entspricht die Anzahl der Koeffizienten konstant der Anzahl der Datenpunkte. Abbildung 3.3 stellt schematisch einen Iterations-Schritt dar, Abbildung 3.4 verschafft einen Überblick über die gesamte Dekomposition. Die Koeffizienten können analysiert und verarbeitet werden, die Rekonstruktion erfolgt



**Abbildung 3.4:** Schema einer DWT als iterierte Filterbank: Darstellung der Dekomposition des Signals nach  $n$  Iterationen



**Abbildung 3.5:** Daubechies Wavelets (blau) und Skalierungsfunktionen (rot); **a)**  $N = 4$ ; **b)**  $N = 8$

dann analog zur Dekomposition, nämlich durch Upsampling der Koeffizienten und die Verwendung von inversen Filtern  $H^*$  und  $T^*$  [BEL07].

In dieser Arbeit wird das Daubechies-Wavelet verwendet; dieses und seine Skalierungsfunktion sind nicht analytisch definiert, sondern werden numerisch durch einen Kaskaden-Algorithmus berechnet [BEL07; Dau88] mithilfe der *Skalierungsgleichung* (3.11a) und *Wavelet-Gleichung* (3.11b); diese Gleichungen folgen aus der Orthogonalität. Dazu müssen zunächst die Filter-Koeffizienten  $h_k$  und  $g_k$  bestimmt werden, eine Herleitung zur Bestimmung dieser findet sich in [Dau88]. Abbildung 3.5 zeigt Beispiele für Daubechies Wavelets und Skalierungsfunktionen für  $N \in \{4; 8\}$ , die Koeffizienten sowie weitere Grafiken befinden sich im Anhang in Unterabschnitt A.2

$$\phi_m(t) = \sqrt{2} \sum_{k=0}^{N-1} h_k \phi_{m-1}(2t - k) \quad (3.11a)$$

$$\psi_m(t) = \sqrt{2} \sum_{k=0}^{N-1} g_k \phi_{m-1}(2t - k) \quad (3.11b)$$

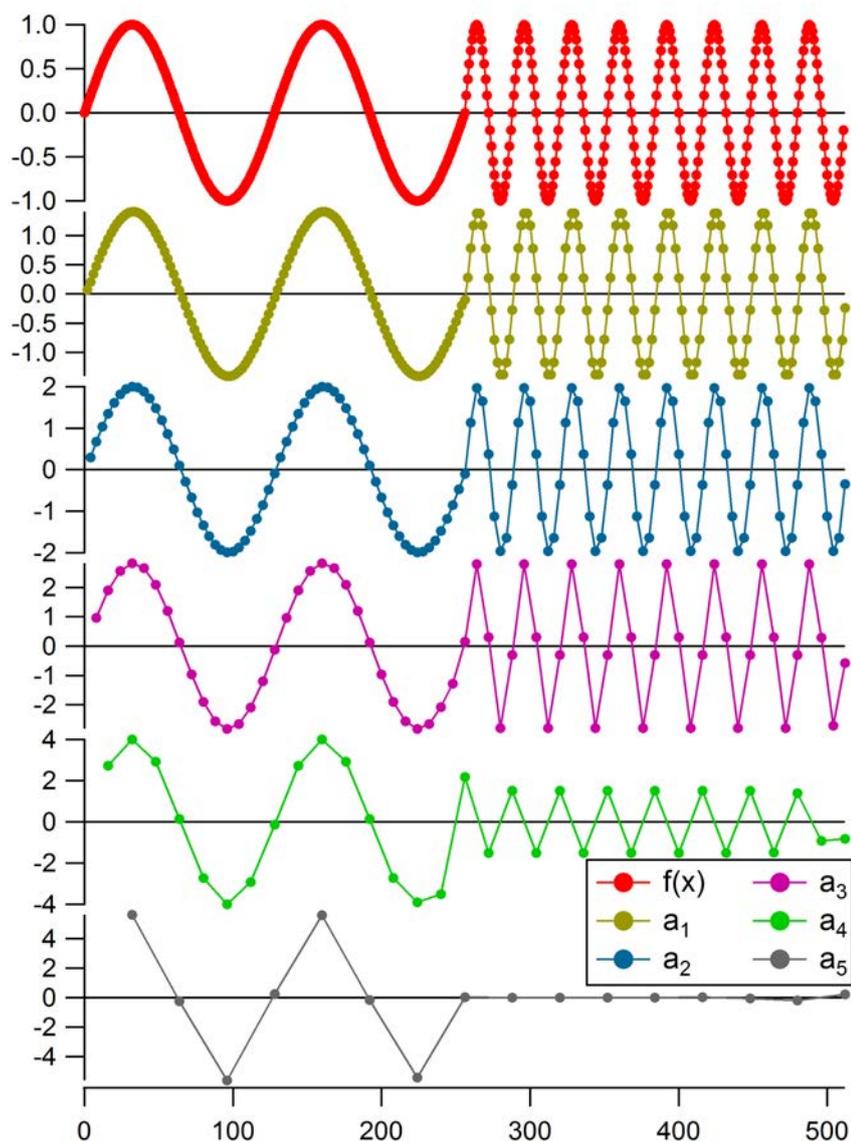
Die Implementation der DWT erfolgt mithilfe der Filter-Koeffizienten und ist definiert durch (3.12) und Gleichung 3.13 [Dau88]. Die jeweiligen Koeffizienten  $a_n$  sind durch die konventionelle Wahl der  $h_k$  und  $g_k$  üblicherweise nicht in der Größenordnung der Ursprungsdatenreihe, sondern müssen für einen direkten Vergleich mit  $2^{-n/2}$  multipliziert

werden; dies wird in Abbildung 3.6 sehr deutlich. Die entsprechend skalierten Koeffizienten sind im Folgenden durch eine Tilde gekennzeichnet:  $\tilde{a}_n = a_n \cdot \sqrt{2^{-n}}$

$$a_{i+1}(x) = \sum_k h_k a_i(k + 2x) \tag{3.12}$$

$$d_{i+1}(x) = \sum_k g_k a_i(k + 2x)$$

$$a_{i-1}(x) = \sum_k (h_{x-2k} a_i(k) + g_{x-2k} d_i(k)) \tag{3.13}$$



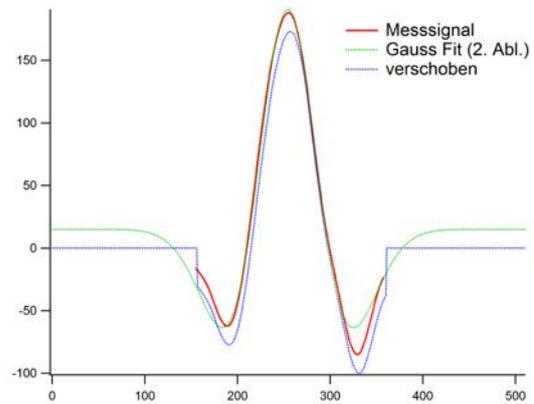
**Abbildung 3.6:** Testsignal aus Unterabschnitt 3.1 und mittels D8-Wavelet berechnete Approximations-Koeffizienten  $a_n$  bis zur Ordnung  $n = 5$

## 4 Vorauswertung

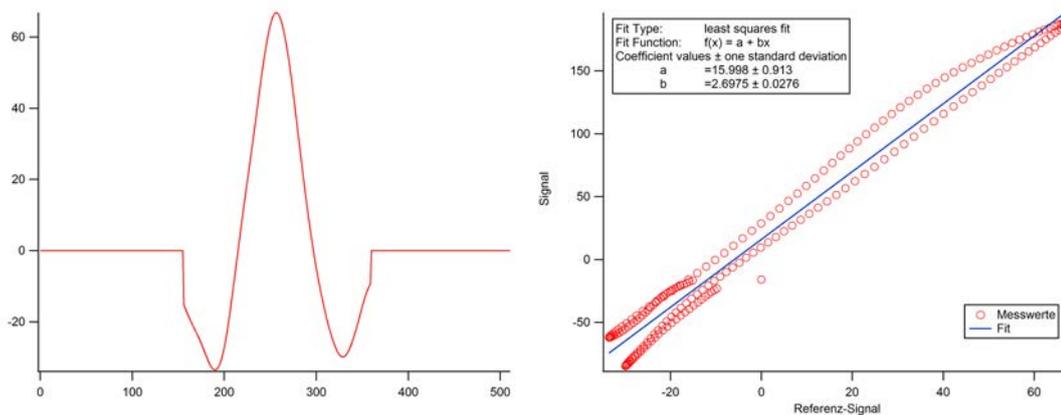
### 4.1 Vorbereitung der Daten

Zunächst müssen die Spektren vereinheitlicht werden, da die Anzahl der aufgenommenen Punkte im Laufe der Datenerfassung variiert. Daher werden die Spektren mittig in Arrays der Länge 512 eingebettet. Anschließend werden die Spektren an ein theoretisches Modell zur Bestimmung von Mitte und  $x$ -Offset angefitet, hier wird einfachheitshalber die zweite Ableitung einer Gauß-Verteilung verwendet (2.2b), da diese zur Bestimmung von Mitte und Offset ausreichend ist und die Verwendung der nur numerisch berechenbaren zweiten Harmonischen an dieser Stelle zu aufwändig ist. Die zweite Ableitung der Lorentz-Verteilung wird nicht verwendet, da sich ihr Verlauf stärker von den zweiten Harmonischen unterscheidet (vgl. Abbildung 2.2).

Dies soll eine Verschiebung bei einem Versagen der Frequenzverriegelung verhindern, da sonst die Maxima der Spektren in Minima des Referenz-Modells fallen und somit negative Konzentrations-Werte ausgeben können. Ein Beispiel dieser Vorkorrektur ist in Abbildung 4.1 dargestellt, im Anhang (Unterabschnitt A.2) findet sich der Vergleich zur Verwendung eines Lorentz-Profiles und der numerisch berechneten zweiten Harmonischen. Nun wird aus den Kalibrierungen ein Spektrum ausgewählt, das als Referenz-Spektrum verwendet wird. Dieses ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Dabei wird automatisch dasjenige Spektrum bestimmt, das die höchste Achsensymmetrie bezüglich der Spektren-Mitte aufweist.

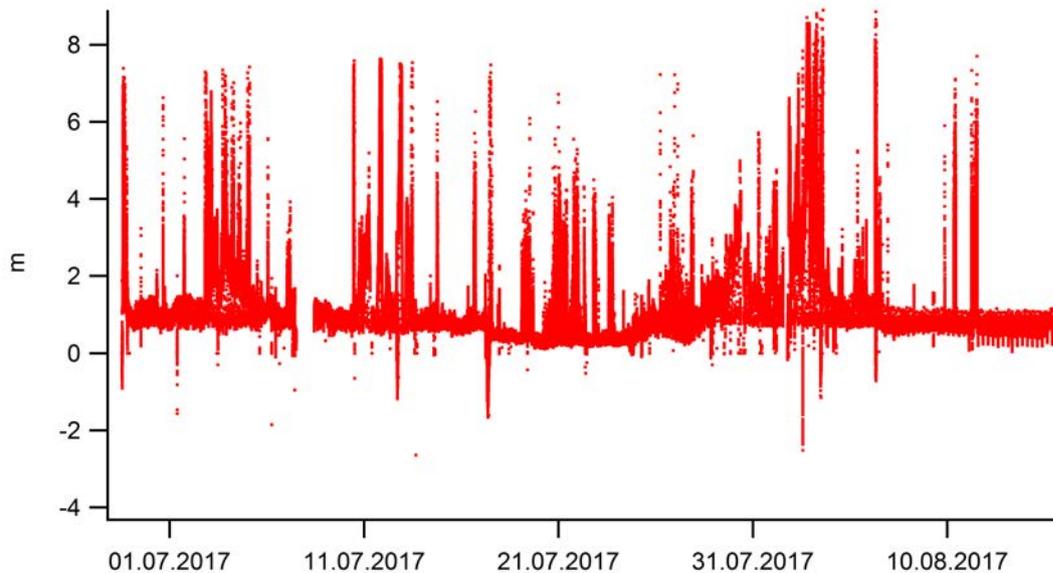


**Abbildung 4.1:** Vorkorrektur eines beliebigen Messpunktes anhand (2.2b); das Signal wird verschoben um  $x_{\text{offset}} = 2$ ,  $y_{\text{offset}} = 14.98$



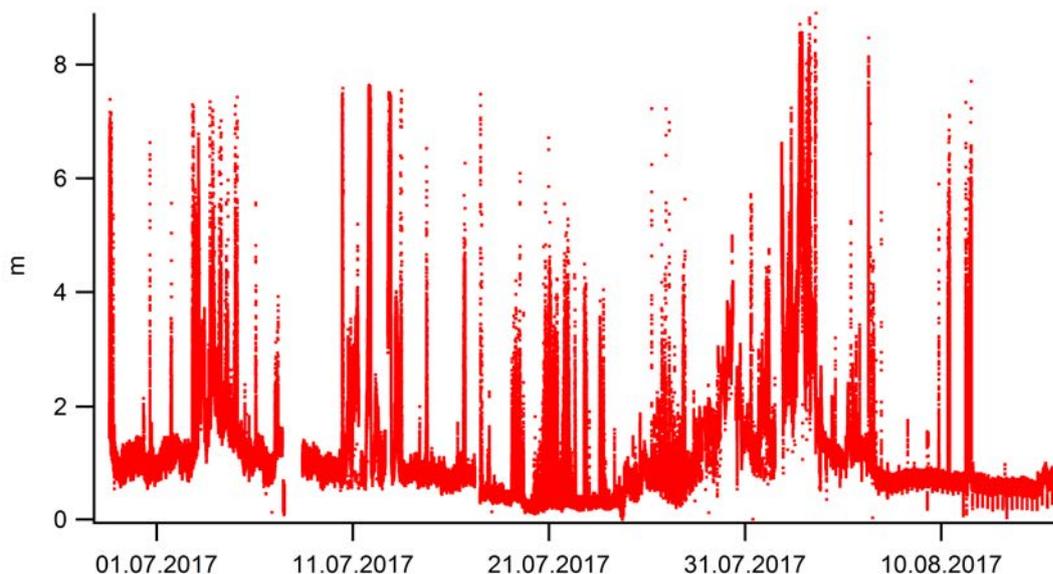
**Abbildung 4.2:** Referenz-Kalibrierungs-Spektrum (l.) und Fit eines gemessenen Spektrums gegen dieses (r.)

Danach werden die Spektren gegen das Referenz-Spektrum aufgetragen, um mithilfe eines linearen Fits das Amplitudenverhältnis zu ermitteln, das dann gerade der Steigung  $m$  entspricht. Daraus resultiert nun eine erste eindimensionale Zeitreihe, die bis auf Variationen der Sensitivität und Laserleistung sowie sonstige Artefakte proportional ist zur Konzentration der gemessenen Umluft. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft den linearen Fit gegen die



**Abbildung 4.3:** Steigungen  $m$  der gemessenen Spektren gegen das Referenz-Spektrum

Referenz für einen beliebigen Datenpunkt; in Abbildung 4.3 ist der zeitliche Verlauf von  $m$  dargestellt. Hier ist das stellenweise Vorkommen von negativen Werten sichtbar, was ein direktes Indiz zum Verlust der Transitions-Linie ist, denn hier verschiebt sich einerseits das Maximum und wird daher als negatives Minimum interpretiert. Andererseits wird bei einem vollständigen Verlust lediglich Rauschen gemessen, das um Null streut und daher vereinzelt zu negativen Werten führt. Datenpunkte in der Nähe eines negativen Werts werden daher als möglicher Linienverlust markiert und „auskommentiert“; diese Stellen decken sich mit Vermerken im Laborbuch zu beobachteten Linienverlusten. Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der Steigung  $m$  ohne Linienverlust.



**Abbildung 4.4:** Steigungen  $m$  bei Vernachlässigung der Linienverluste

## 4.2 Korrektur der Schwankungen

Im Laufe des Experiments wurden regelmäßig Kalibrierungen mit einem Referenz-Gas bekannter Konzentration durchgeführt, um mögliche Schwankungen der Sensitivität zu ermitteln. Zusätzlich zu schwachen Drifts spielen hierbei auch Laser-Justagen eine große Rolle, da diese starke Abweichungen der Laserleistung hervorrufen können. Innerhalb einzelner Segmente  $j$  zwischen den jeweiligen Laser-Justagen werden daher die Kalibrierungen gemittelt, um Korrekturfaktoren  $c_{\text{split},j}$  zu bestimmen (4.1). Diese erhalten durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung aufgrund statistischer Abweichungen der Steigungen  $\Delta m_i$  den statistischen Fehler  $\Delta c_{\text{split},j}$ .

$$\eta_{\text{split},j} = \left[ \frac{1}{n_j} \sum_{i=0}^{n_j} m_i \right]^{-1} \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta \eta_{\text{split},j}}{\eta_{\text{split},j}} = \frac{\eta_{\text{split},j}}{n} \sqrt{\sum_{i=0}^{n_j} (\Delta m_i)^2}$$

Unter Berücksichtigung dieser Korrektur wird dann die Schwankung der Sensitivität durch die Schwankungen der Steigung  $\tilde{m} = m \cdot \eta_{\text{split}}$  bei Kalibrierungen ermittelt und durch Interpolation der laufende Korrekturfaktor  $\eta_{\text{drift}}$  als Reziprok dieser Schwankungen bestimmt. Der statistische Fehler dieser Größe ergibt sich durch Interpolation der Varianz.

Der daraus resultierende Gesamt-Korrekturfaktor  $\eta_g = \eta_{\text{split}} \cdot \eta_{\text{drift}}$  ist in Abbildung 4.5 dargestellt, sein Fehler beträgt

$$\eta_g = \eta_{\text{split}} \cdot \eta_{\text{drift}}$$

$$\frac{\Delta \eta_g}{\eta_g} = \sqrt{\left( \frac{\Delta \eta_{\text{drift}}}{\eta_{\text{drift}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta \eta_{\text{split}}}{\eta_{\text{split}}} \right)^2} \quad (4.2)$$

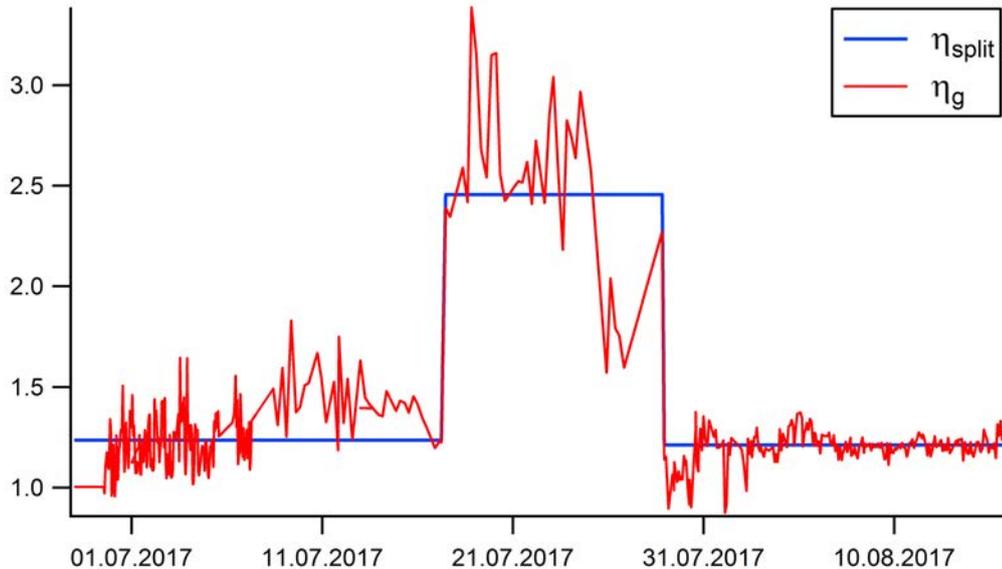
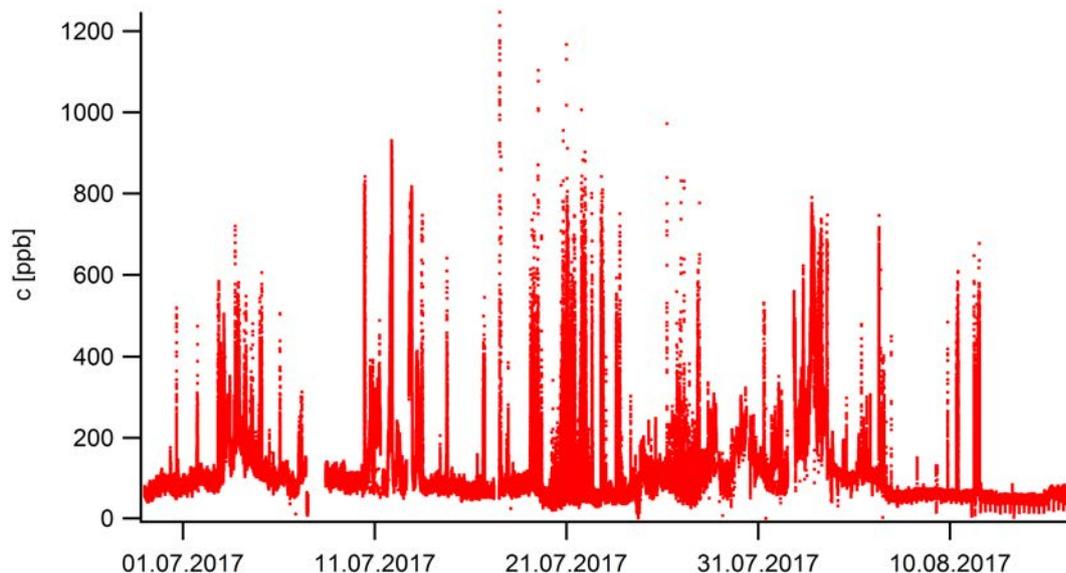


Abbildung 4.5: Korrekturfaktoren  $\eta_g$  und  $\eta_{\text{split}}$

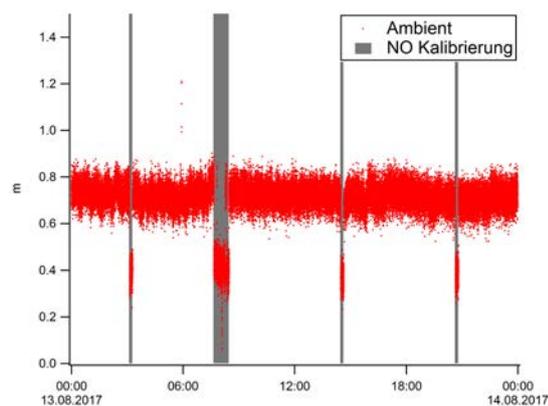
Schließlich können die korrigierten Amplitudenverhältnisse  $m \cdot \eta_g$  durch Multiplikation mit dem Mischungsverhältnis des Kalibrierungs-Gases  $c_{\text{cal}} = (70 \pm 14)$  ppb in Mischungsverhältnisse mit der Einheit ppb (parts per billion), also  $10^{-7}\%$  umgerechnet werden.



**Abbildung 4.6:** Mischungsverhältnis in Einheit ppb nach Korrektur der Sensitivitätsschwankungen

Abbildung 4.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Mischungsverhältnisse aller Ambient-Messungen. Da die Unsicherheit der Konzentration der verwendeten Gasflasche relativ hoch ist, wird auch weiterhin mit den Steigungen  $m$  als Relativkonzentrationen gerechnet, um eine sinnvollere Abschätzung über die Genauigkeit des Messinstrumentes machen zu können.

### 4.3 Artefakte



**Abbildung 4.7:** Systematische Absenkung der gemessenen Mischungsverhältnisse während Kalibrierungen des am Schlauchsystem mit angeschlossenen NO-Messgeräts

Der in Abbildung 4.6 gezeigte Datensatz ist nun bereinigt bezüglich verschiedener Faktoren des Messgeräts, beschreibt allerdings noch nicht das tatsächliche Mischungsverhältnis der umgebenden Luft, da noch einige Faktoren des gemessenen Gases das tatsächliche Mischungsverhältnis der umgebenden Luft beeinflussen.

Hierzu zählt einerseits ein Überschuss an Kalibrierungs-Gas eines anderen Messgeräts, das an dasselbe Luftverteilsystem gekoppelt ist. Durch den Überschuss des Gases in den Leitungen wird die Umgebungsluft verdrängt, wodurch die resultierenden Konzentrationswerte systematisch abgesenkt werden. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Eine Abbildung des bereinigten Datensatzes befindet sich in Unterabschnitt A.2, Abbildung 4.8 zeigt

den Datensatz über Intervalle mit einer Länge von 5 Minuten gemittelt.

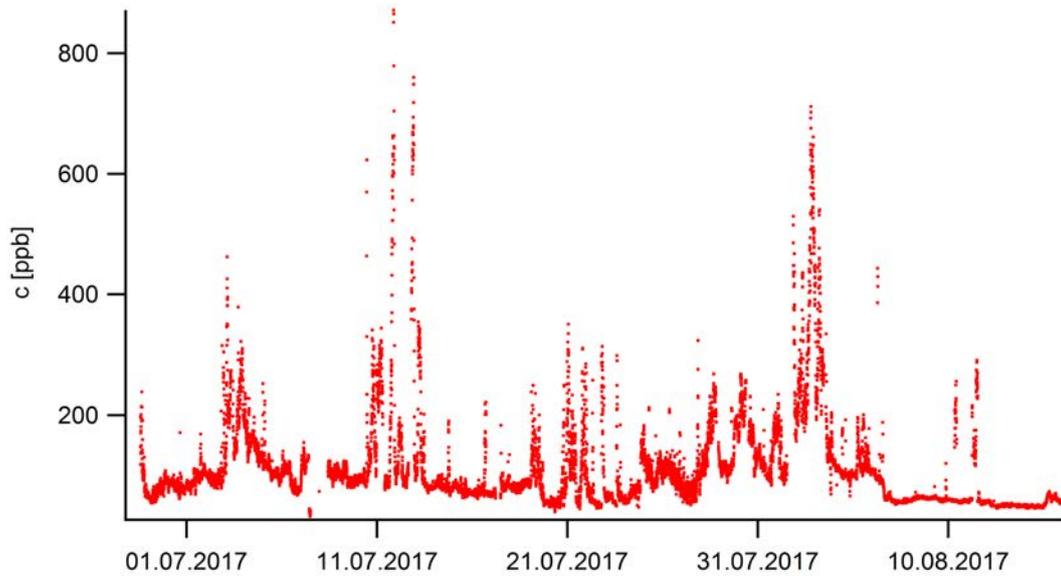


Abbildung 4.8: Mischungsverhältnis bei einer Zeitauflösung von 300 s

Ein anderer großer Faktor sind die eigenen Abgase des Forschungsschiffes. Abhängig von Fahrtrichtung und Windrichtung aus den Metadaten kann ermittelt werden, wann möglicherweise eigene Abgase gemessen wurden. Ein Abgleich dieses Datensatzes mit den erhaltenen Konzentrationswerten zeigt an diesen Stellen oft starke Anstiege um mehrere hundert ppb, die ebenso schnell wieder abfallen. Dies ist ein starkes Indiz für kurzzeitige Messung von Abgasen. In Abbildung 4.9 sowie in Unterabschnitt A.2 sind einige solcher Ereignisse dargestellt. Ein ähnliches Phänomen sind Messungen von Abgasen vorbeifahrender Schiffe. Diese sind allerdings nicht derart trivial kategorisierbar, da dafür nicht genügend Metadaten vorhanden sind.

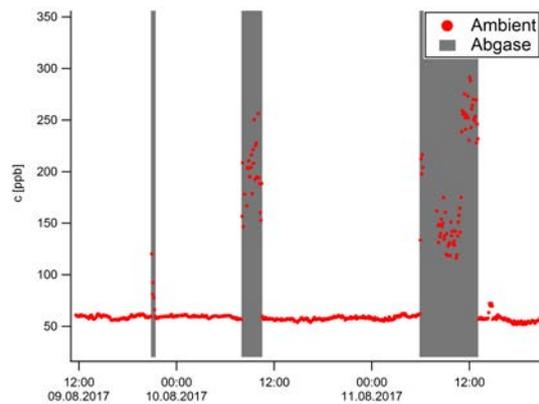
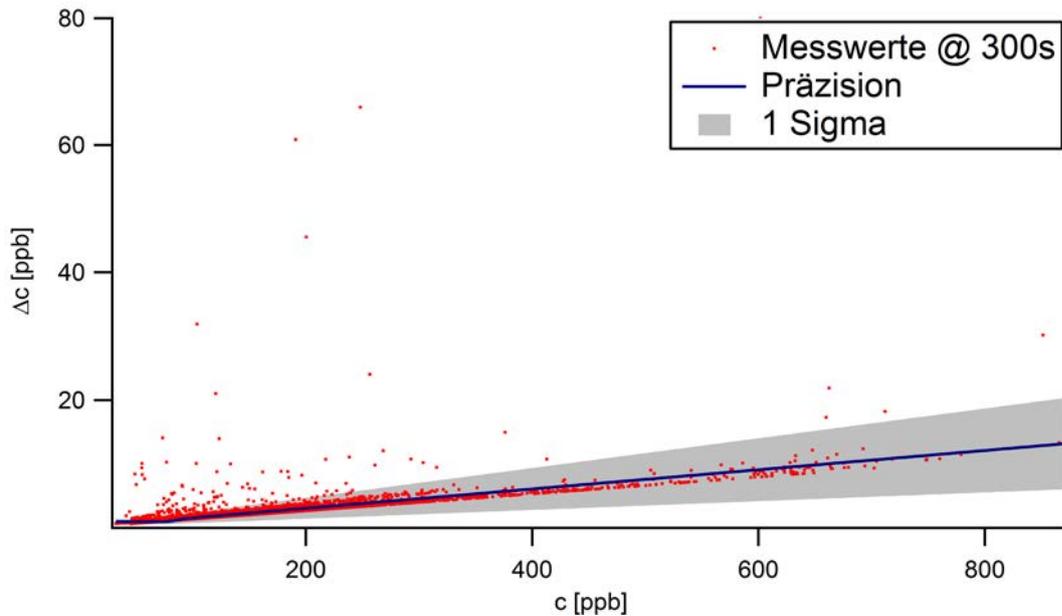


Abbildung 4.9: Korrelation kurzzeitiger Anstiege der gemessenen Mischungsverhältnisse mit relativen Windrichtungen, die eine Messung der eigenen Abgase vermuten lassen

#### 4.4 Präzision und Detektionslimit

Im Folgenden soll die Genauigkeit des Messinstruments abgeschätzt werden. Dafür wird angesetzt, dass der statistische Fehler im Allgemeinen proportional zum Mischungsverhältnis ist, sich allerdings im Grenzfall kleiner Mischungsverhältnisse an ein konstantes Detektionslimit annähert. Zur Bestimmung dieser werden jeweils die Fehler gegen die zugehörigen Messwerte aufgetragen und in den Grenzfällen niedriger bzw. hoher Mischungsverhältnisse eine Konstante bzw. eine Gerade angefitet. Die Steigung der Geraden wird dann als Präzision bezeichnet.



**Abbildung 4.10:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 300 s

Abbildung 4.10 zeigt dies für die errechneten Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 300 s; die übrigen Graphen befinden sich in Unterabschnitt A.2. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

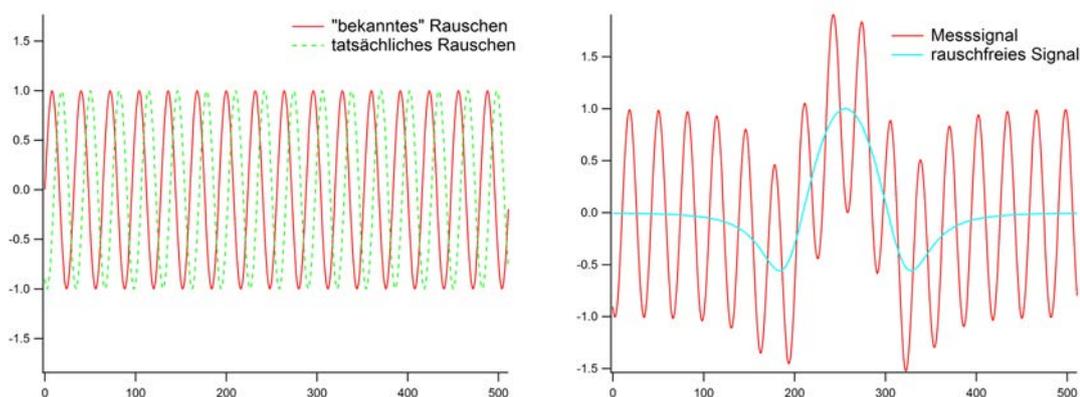
	Steigung $m$		Mischungsverhältnis $c$	
	@ 1 s	@ 300 s	@ 1 s	@ 300 s
Detektionslimit	$0.11 \pm 0.03$	$0.007 \pm 0.005$	$(12.1 \pm 1.8)$ ppb	$(0.9 \pm 0.4)$ ppb
Präzision [%]	$14 \pm 4$	$0.9 \pm 0.7$	$25 \pm 2$	$1.5 \pm 0.8$

**Tabelle 4.1:** Präzision und Detektionslimit des Messgeräts bei unterschiedlichen Zeitauflösungen

## 5 Anwendung der CWT auf Spektren

Die CWT kann verwendet werden, um Signale zeitlich aufgelöst in einzelne Frequenzbänder aufzuteilen. Also könnten durch die Anwendung der CWT auf Absorptionsspektren die Etalon-Strukturen vom  $2f$ -Signal isoliert und damit entfernt werden, sofern die Charakteristik des Rauschens bekannt ist. Dies wird zunächst qualitativ und quantitativ an simulierten Daten getestet und dann auf die aus dem Experiment erhaltenen Spektren angewendet.

### 5.1 Qualitativer Test an simulierten Spektren



**Abbildung 5.1:** links: Verwendetes Hintergrund-Rauschen in der Simulation mit rot, durchgezogen:  $r(t)$  und grün, gestrichelt:  $r(t + \phi)$ ; rechts: rauschfreies Signal  $s_0(t)$  und verrauschtes Signal  $s(t)$ .

In der Simulation wird als rauschfreies Signal  $s_0(t)$  die zweite Harmonische eines Lorentz-Profiles Abbildung 2.2 mit  $\gamma = 32$  verwendet. Zur Nachahmung der Etalon-Struktur wird zunächst ein simples Sinus-Signal erzeugt, dieses wird als reines Rausch-Signal  $r(t)$  gespeichert sowie, verschoben um eine zufällige Phase  $\phi$ , auf die Harmonische addiert, was in der Summe das simulierte Messsignal  $s(t)$  ergibt. Diese sind in Abbildung 5.1 grafisch dargestellt, zur Anschaulichkeit ist hier die Frequenz  $f = 1/\gamma = 1/32$  gewählt.

$$s_0(t) = H_2^{\text{Lorentz}}(t) \quad (5.1)$$

$$r(t) = A_r \sin(2\pi f \cdot t) \quad (5.2)$$

$$s(t) = s_0(t) + r(t + \phi) \quad (5.3)$$

Abbildung 5.2 zeigt die CWT-transformierten Matrizen der simulierten Signale  $\mathcal{S}(a, b)$  und  $\mathcal{R}(a, b)$ . Hier lässt sich erkennen, dass in diesem Fall der Beitrag durch das Rauschen in ganz andere Frequenzbänder einfließt als das reine Signal. Zur Entfernung des Hintergrundsignals wird nun der Betrag der Transformierten des Messsignals innerhalb eines Frequenzbandes um den Absolutwert der maximalen Amplitude  $\tilde{A}$  des Rauschsignals in zeitlicher Nähe  $\Delta t$  verringert, während die komplexe Phase  $\theta$  konstant gehalten wird; genauer:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(a, b) &= |\mathcal{S}(a, b)| e^{i\theta} \\ \tilde{A}(a, b) &= \max_{t \in [b - \Delta t, b + \Delta t]} (|\mathcal{R}(a, t)|) \\ \mathcal{D}(a, b) &= \begin{cases} (|\mathcal{S}(a, b)| - \tilde{A}(a, b)) e^{i\theta} & |\mathcal{S}(a, b)| \geq \tilde{A}(a, b) \\ 0 & |\mathcal{S}(a, b)| < \tilde{A}(a, b) \end{cases} \end{aligned} \quad (5.4)$$

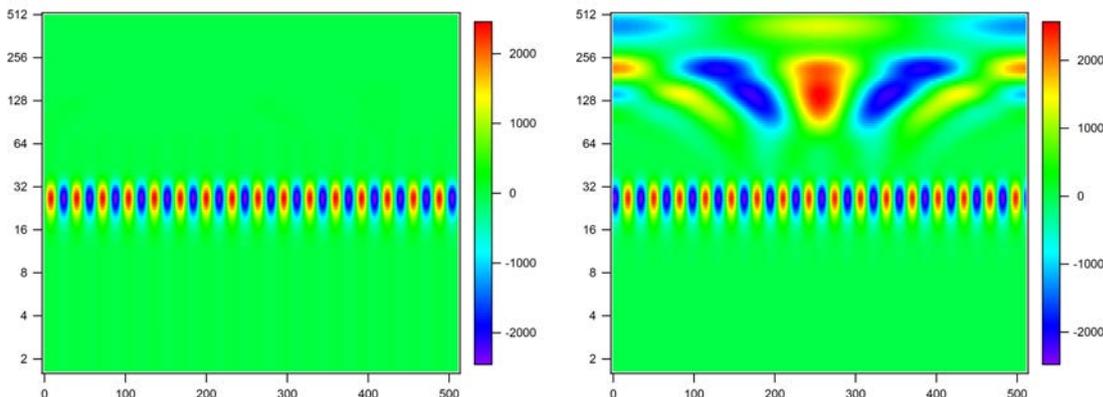


Abbildung 5.2: Realteile der CWT-Matrizen von Rauschsignal  $r(t)$  (links) und Messsignal  $s(t)$  (rechts)

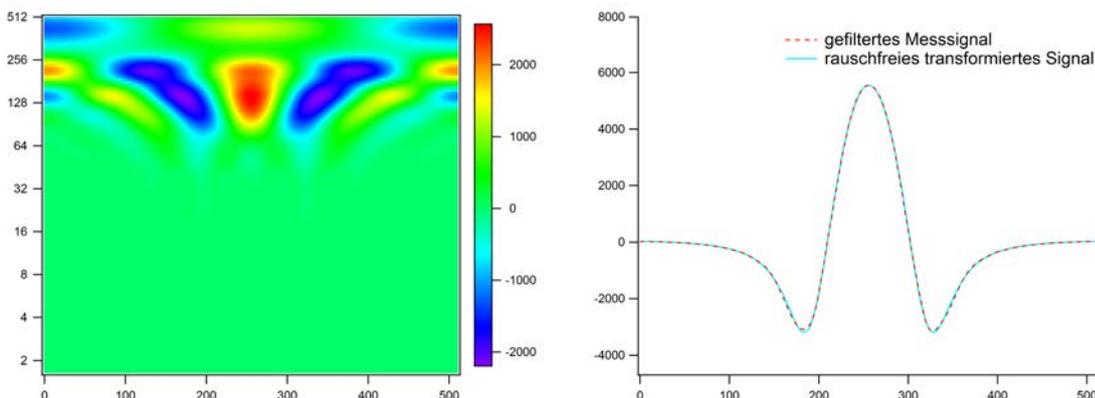


Abbildung 5.3: Realteil der CWT-Matrix nach Anwendung der Filter-Prozedur (5.4) (links) und Rekonstruktion  $d(t)$  sowie hin- und rücktransformiertes Signal  $s_{0,r}(t)$  (rechts)

In Abbildung 5.3 ist das Ergebnis dieser Prozedur  $\mathcal{D}(a, b)$  und die Rekonstruktion des gefilterten Signals  $d(t)$  mittels (3.7) dargestellt. Verglichen mit Abbildung 5.1 ist hier eine deutliche Verbesserung erkennbar. Für einen quantitativen Vergleich wird das rauschfreie Signal einmal hin- und zurück-transformiert, um die Größe  $\lambda$  zu definieren (5.6), die im Folgenden als Signal-Rausch-Verhältnis bezeichnet wird. Dabei steht RMSE für root mean square error.

$$\text{RMSE}(f, g) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(t) - g(t))^2} \tag{5.5}$$

$$\lambda(f, g) = \frac{\max(g)}{\text{RMSE}(f, g)} = \frac{\max(g)}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=0}^{N-1} (f(t) - g(t))^2}} \tag{5.6}$$

Die aus dem angeführten Beispiel resultierenden Werte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet; das Verhältnis der beiden  $\lambda$ -Werte  $\rho = \lambda(d, s_{0,r})/\lambda(s, s_0)$  ergibt dadurch einen Wert von  $\rho = 106.6$ . Das Signal-Rausch-Verhältnis wird in diesem Fall also um einen Faktor von etwa 100 verstärkt.

Daten	Rohdaten	gefiltert
$f, g$	$s(t), s_0(t)$	$d(t), s_{0,r}(t)$
$\max(g)$	1.000	5545
$\text{RMSE}(f, g)$	0.707	36.77
$\lambda(f, g)$	1.414	150.8

Tabelle 5.1: Ergebnis der CWT-Simulation für  $a = 1$ ,  $f = \gamma^{-1}$

## 5.2 Quantitative Analyse der Simulation

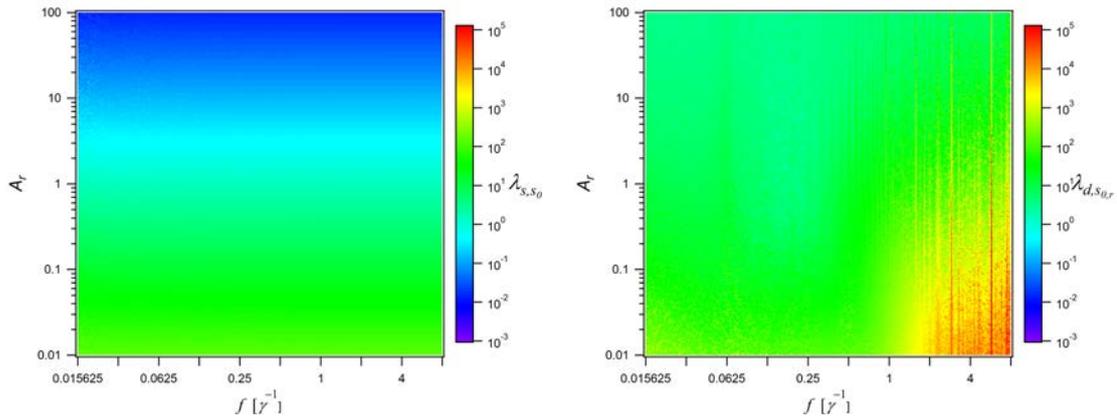


Abbildung 5.4: SNR-Werte der Rohdaten  $\lambda(s, s_0)$  (l.) und der gefilterten Daten  $\lambda(d, s_{0,r})$  (r.) für verschiedene Frequenzen und Amplituden eines zugrundeliegenden Sinus-Rauschens.

Zur quantitativen Analyse wird die Frequenz  $f$  sowie die Amplitude  $A_r$  des Rauschsignals (5.2) variiert und jeweils das Verhältnis  $\rho$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 dargestellt. Hier ist sofort erkennbar, dass der Filter-Algorithmus bei Rauschfrequenzen, die in der selben Größenordnung liegen wie die effektive Linienbreite des  $H_2$  Signals, versagt. Zum besseren Verständnis werden analog zu Unterabschnitt 5.1 einige Beispiele untersucht.

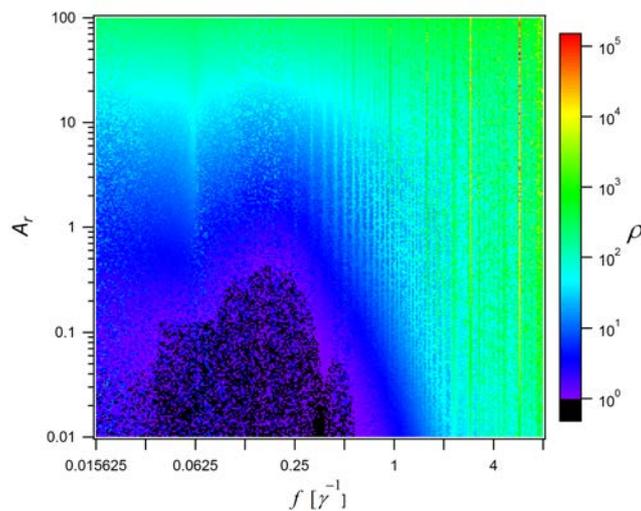
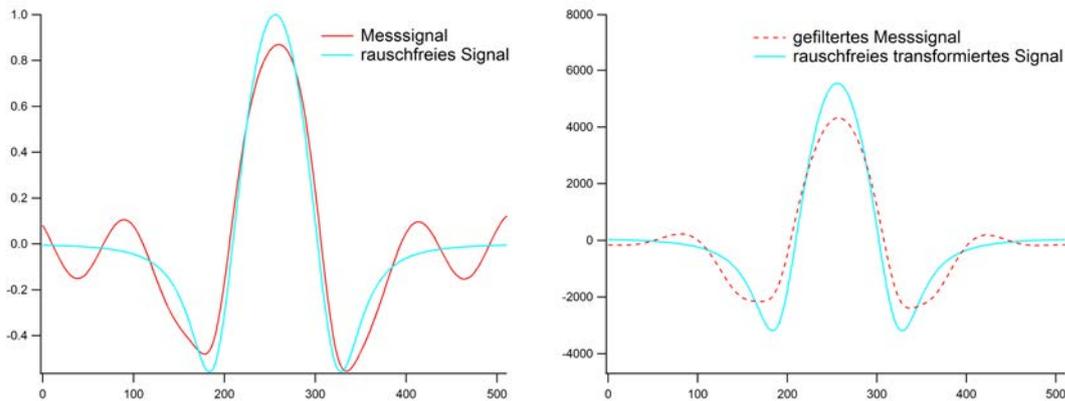
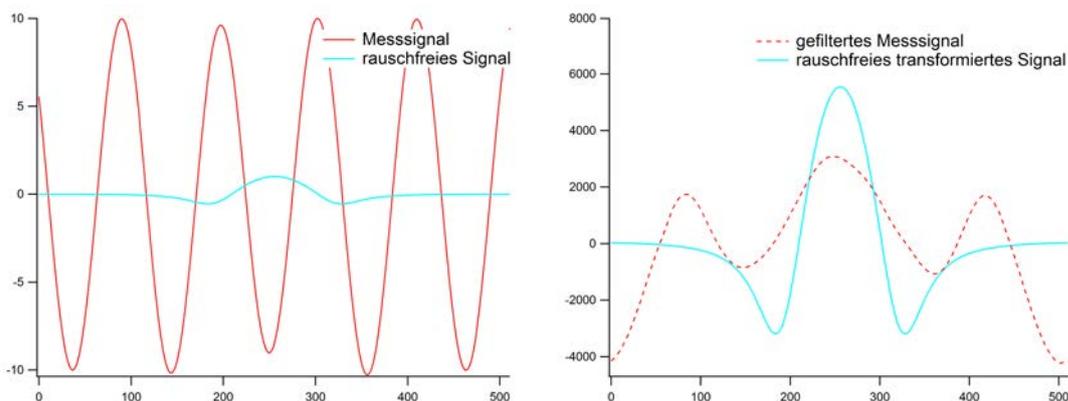


Abbildung 5.5: Verhältnis der SNR-Werte der gefilterten zu den ungefilterten Daten  $\rho$



**Abbildung 5.6:** Simuliertes Messsignal (l.) und gefiltertes Signal (r.) für  $a = 0.14$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

Im Bereich  $f \approx f_{\text{sig}}$  kommt es zu  $\rho$ -Werten  $< 1$ ; es wird für  $a = 0.14$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$  getestet. Das Messsignal und das Ergebnis sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Dort kann man erkennen, dass die Anwendung des Filters das Rauschen überkompensiert und dadurch Teile des echten Signals abzieht. Durch die geringe Amplitude des Rauschsignals ist  $\lambda$  zu Beginn ziemlich hoch ( $\lambda = 10.25$ ). Die Überkompensation hat zur Folge, dass höhere Abweichungen vom echten Signal entstehen, wo zu viel abgezogen wird. In diesem Fall resultiert daraus  $\lambda = 9.050$  und damit  $\rho = 0.883 < 1$ .



**Abbildung 5.7:** Simuliertes Messsignal (l.) und gefiltertes Signal (r.) für  $a = 10$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

Abbildung 5.5 lässt beim ersten Anblick vermuten, dass bei höheren Werten von  $a$  dieses Phänomen ausbleibt, doch das Gegenteil ist der Fall: wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist, fällt hier die Überkompensation noch stärker aus, das hohe  $\lambda$  im Vergleich zum ursprünglichen Messsignal folgt daraus, dass die Schwankungen im Messsignal höher sind als der Abstand des idealen Signals zur Nulllinie. Die Berechnung einer Konzentration an echten Messdaten würde hier zwar eine geringere statistische Ungenauigkeit versprechen, aber dafür eine systematische Abweichung hervorrufen.

In Unterabschnitt A.2 werden die Fälle  $f < f_{\text{sig}}$  und  $f \gg f_{\text{sig}}$  überprüft; bei ersterem kann zwar der Untergrund sehr gut entfernt werden, allerdings wird auch hier zu viel vom Signal abgezogen. Letzterer Fall liefert sehr gute Ergebnisse; im Fall  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$  wird  $\lambda$  um 6 Größenordnungen verbessert. Die Ergebnisse aller Einzeltests sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

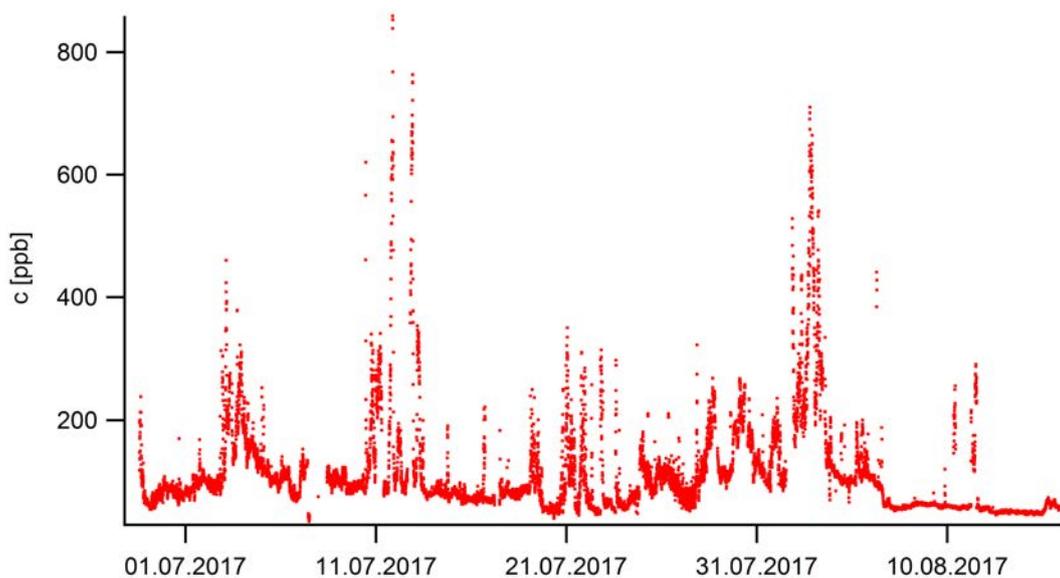
Zusammenfassend ist die erstellte Filtermethode ein effektives Werkzeug, wenn die Frequenz des Rauschsignals groß ist gegenüber der Frequenz der Absorptionslinie.

$a$	$f\gamma$	$\lambda(s, s_0)$	$\lambda(d, s_{0,r})$	$\rho$
1	1	1.414	150.8	106.6
0.14	0.3	10.25	9.050	0.883
10	0.3	0.143	2.660	18.57
30	5	0.047	60400	1281000
1	0.01	1.268	9.864	7.776

**Tabelle 5.2:** Ergebnisse der einzelnen CWT-Simulationen, die in Abschnitt 5 sowie in Unterabschnitt A.2 aufgelistet sind.

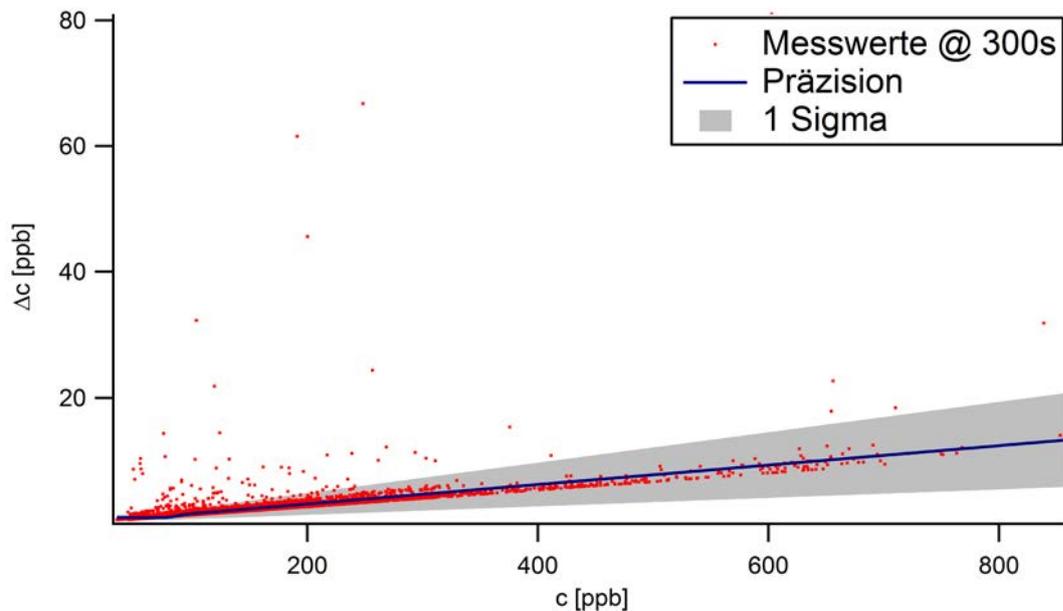
### 5.3 Anwendung auf AQABA-Spektren

Um das Verfahren auf die AQABA-Spektren anzuwenden, werden Informationen über das zugrundeliegende Rauschen benötigt. Allerdings wurden gestützte Nullmessungen aus den folgenden Gründen nicht durchgeführt: Zum Einen ist komplett CO-freies Gas schwer realisierbar, zum Anderen wurde eine genaue Kenntnis der Nulllinie bisher nicht benötigt, da das Mischungsverhältnis in der Umluft äußerst selten auf Werte  $< 1$  ppb abfällt. Ein möglicher Ansatz ist die Nutzung der Signale, die bei einem totalen Linienverlust aufgenommen werden. Da diese jedoch nicht in regelmäßigen Intervallen vorkommen und das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren in diesem Datensatz bereits sehr hoch ist, werden hier keine großen Verbesserungen der Präzision erwartet.



**Abbildung 5.8:** CWT-gefiltertes Mischungsverhältnis bei einer Zeitauflösung von 300 s

Die Steigungen der rücktransformierten Spektren gegen das rücktransformierte Referenz-Spektrum durchlaufen das gleiche Prozedere wie in Abschnitt 4, also wird erneut die Schwankung der Sensitivität korrigiert und anschließend werden die Werte in Mischungsverhältnisse umgerechnet. Der resultierende Datensatz bei einer Zeitauflösung von 300 s ist in Abbildung 5.8 dargestellt; alle weiteren Grafiken befinden sich in Unterabschnitt A.2. Die Berechnung der Präzision erfolgt analog; das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 bzw. in Unterabschnitt A.2 abgebildet und in Tabelle 5.3 aufgelistet.



**Abbildung 5.9:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der CWT-gefilterten Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 300 s

	Steigung $m$		Mischungsverhältnis $c$	
	@ 1 s	@ 300 s	@ 1 s	@ 300 s
Detektionslimit	$0.09 \pm 0.03$	$0.008 \pm 0.005$	$(7.6 \pm 1.8) \text{ ppb}$	$(0.9 \pm 0.4) \text{ ppb}$
Präzision [%]	$15 \pm 4$	$0.9 \pm 0.6$	$26 \pm 3$	$1.5 \pm 0.9$

**Tabelle 5.3:** Präzision und Detektionslimit des Messgeräts bei unterschiedlichen Zeitauflösungen unter Verwendung des CWT-Filter-Algorithmus

Wie erwartet ist keine besondere Verbesserung der Präzision bzw. des Detektionslimits erkennbar, bis auf eine Senkung des Detektionslimits der Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 1 s um mehr als  $1\sigma$  (vgl. Tabelle 4.1). Dies lässt vermuten, dass der Algorithmus tatsächlich bei niedrigeren Konzentrationen Teile des zugrundeliegenden Rauschens entfernen konnte und damit die Unsicherheit der aus dem Fit erhaltenen Steigung verringerte.

## 6 Anwendung der DWT auf Zeitreihen

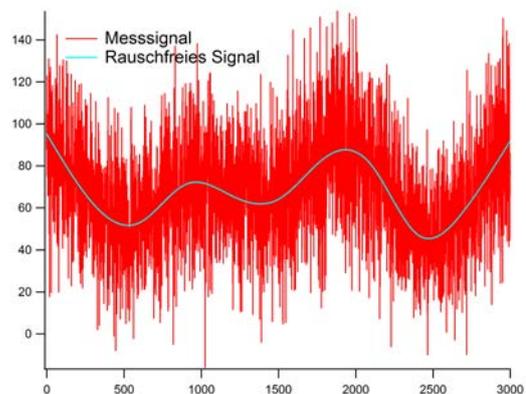
Durch statistische Schwankungen des Messgeräts streuen die gemessenen Mischungsverhältnisse um die tatsächlichen Werte. Beim Mitteln auf eine Zeitauflösung von 1 s auf 300 s werden diese Schwankungen kompensiert; man erhält einen fehlerbehafteten Mittelwert, der die tatsächlichen Werte besser approximiert.

Bei der Anwendung der diskreten Wavelet-Transformation wird eine Datenreihe in Approximations-Koeffizienten und Detailkoeffizienten zerlegt, dabei wird bei jeder Iteration die Zeitauflösung der Approximations-Koeffizienten jeweils halbiert. Daher liefert die DWT eine alternative Methode zur Mittelwertbildung, da auch sie eine Approximation der tatsächlichen Werte auf geringerer Zeitauflösung ermöglicht. Dies wird ebenfalls zunächst anschaulich qualitativ überprüft und dann per Simulation quantitativ getestet.

### 6.1 Qualitativer Test an simulierten Zeitreihen

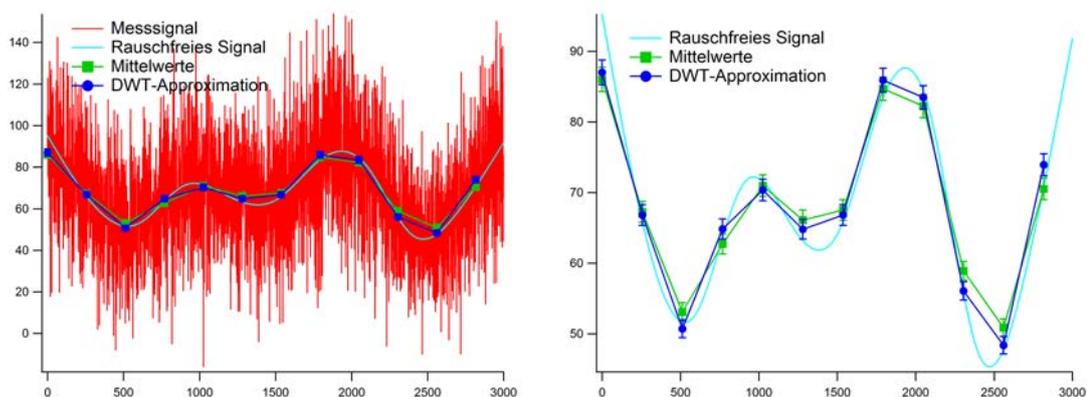
In dieser Simulation wird als rauschfreies Signal  $s_0(t)$  ein Spline durch 10 gleichverteilte Punkte verwendet, das einen willkürlichen Verlauf der Messdaten nachahmen soll. Als Hintergrund wird pseudozufällig generiertes Gauß-verteiltetes Rauschen  $r(t)$  mit einer linear von der Signalstärke abhängenden Standardabweichung verwendet (6.1). Aus der Summe ergibt sich das simulierte Messsignal  $s(t) = r(t) + s_0(t)$ .

$$\sigma(t) = a + b \cdot s_0(t) \quad (6.1)$$



**Abbildung 6.1:** Rauschfreies Signal  $s_0(t)$  und verrauschtes Signal  $s(t)$

Abbildung 6.1 zeigt das rauschfreie Signal  $s_0(t)$  sowie das Messsignal  $s(t)$  für die Parameter  $a = 10$  und  $b = 20\%$ . Nun wird das Signal in Abständen von 256s lokal gemittelt. Innerhalb eines Intervalls wird der Mittelwert  $\mu$  sowie der Fehler  $\Delta\mu$  berechnet, letzterer durch Mittelwertbildung der Varianzen und anschließendem Wurzelziehen sowie Division durch die Wurzel der verwendeten Punkte (A.7). Außerdem werden mithilfe der DWT unter Verwendung des Daubechies Wavelet D8 (Abbildung 3.5, rechts) die Approximations-Koeffizienten achter Ordnung  $\tilde{a}_8$  berechnet; diese besit-



**Abbildung 6.2:** Mittelwerte und DWT-Approximation mit Zeitauflösung von 256s

zen ebenfalls eine Zeitauflösung von 256s. Da die Filter-Operatoren der DWT lineare Operatoren sind, können die zugehörigen Fehler durch Anwendung desselben Verfahrens auf die Varianzen und anschließendes Wurzelziehen bestimmt werden (A.8). In Abbildung 6.2 sind die gemittelten und die DWT-gefilterten Werte dargestellt. Man sieht an diesem Beispiel, dass beide Verfahren eine ähnliche Genauigkeit in der Voraussage der tatsächlichen Werte besitzen. Für einen quantitativen Vergleich wird der RMSE (5.5) beider Verfahren in Tabelle 6.1 verglichen.

Daten	Rohdaten	Mittelwerte			Approximation		
		256s	300s	laufend	256s	300s	laufend
RMSE	23.83	3.25	1.53	2.34	2.81	1.59	2.01

Tabelle 6.1: Ergebnisse der DWT-Simulation

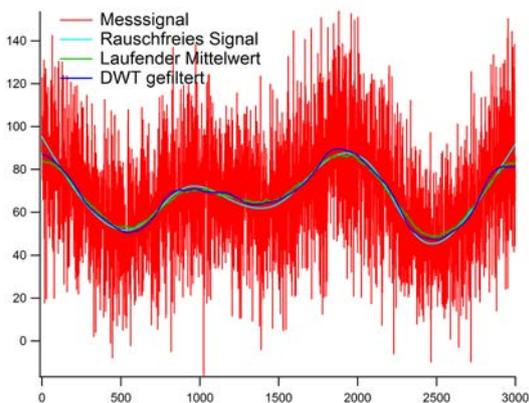


Abbildung 6.3: Laufende Mittelwerte und rücktransformierte DWT-Approximation

Ein Problem der DWT ist die Diskretion; während bei einer Mittelwert-Bildung beliebig große Intervalle gemittelt werden können, nehmen die Approximations-Koeffizienten lediglich Zweierpotenzen als Intervallbreiten an. Um diesem Problem vorzubeugen und eine spätere Anwendung auf 300s Intervalle zu ermöglichen, wird die Approximation rücktransformiert unter Vernachlässigung der Detailkoeffizienten. Dies führt zu einer Datenreihe, die nun Ähnlichkeit zu einem laufenden Mittelwert besitzt. Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich der Rücktransformierten zum laufenden Mittelwert; Abbildung 6.4 zeigt die Auswertung der Datenreihen an diskreten Punkten im Abstand von 300s.

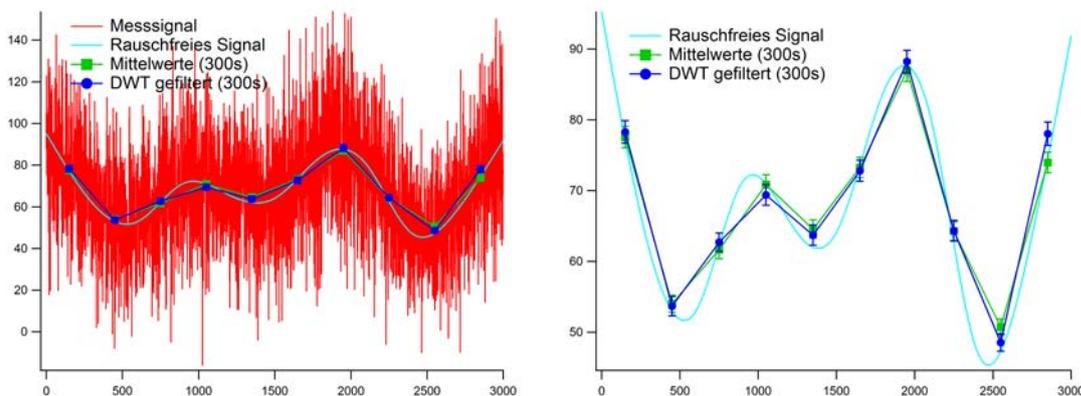
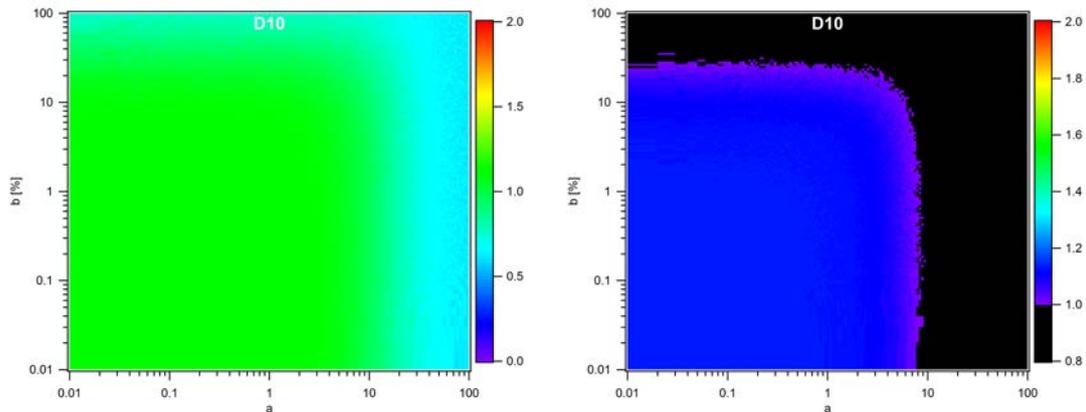


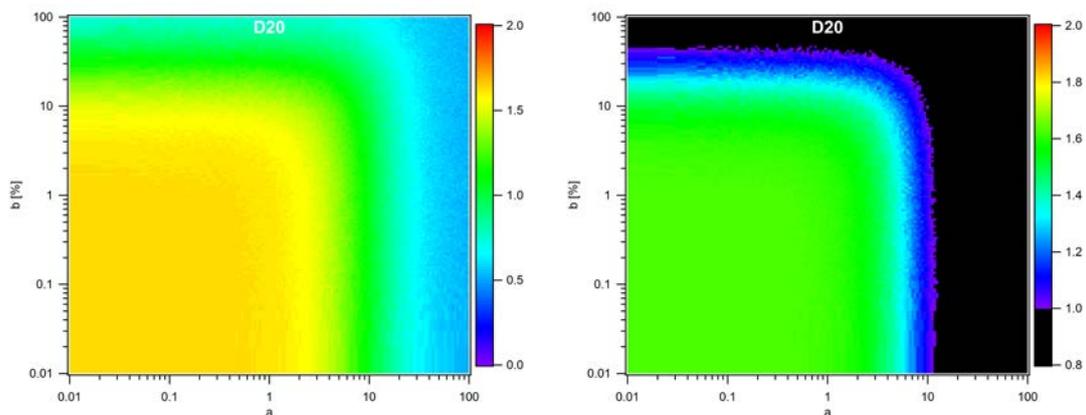
Abbildung 6.4: Mittelwerte und DWT-Approximation mit Zeitauflösung von 300s

## 6.2 Quantitative Analyse der Simulation



**Abbildung 6.5:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D10 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)

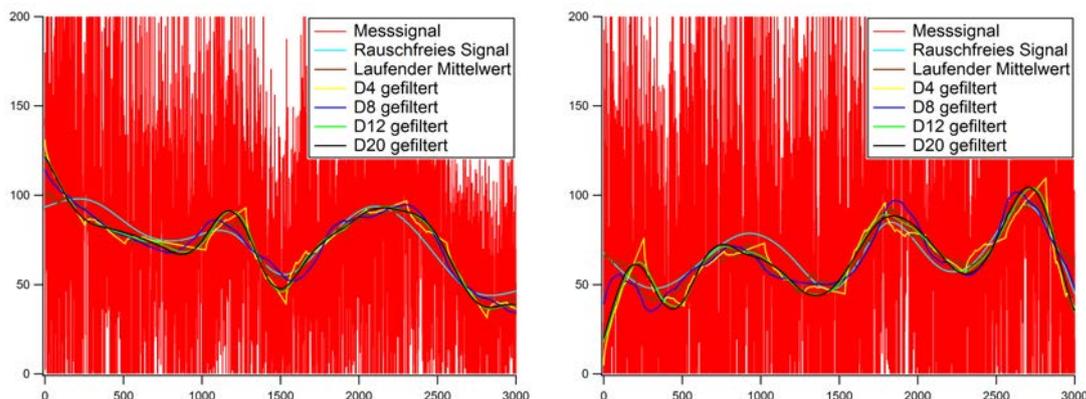
Analog zum Vorgehen bei der CWT werden nun die Komponenten  $a$  und  $b$  variiert, um die aus der Prozedur erhaltenen Parameter der Mittelwertbildung mit der DWT-Filtermethode zu vergleichen. Hier werden neben dem D8-Wavelet auch die Wavelets D4, D6, D10, D12 und D20 aus der Daubechies-Familie untersucht. Um das Ergebnis unabhängiger vom generierten Signal  $s_0(t)$  zu machen, wird der Vorgang 100 mal wiederholt für jeweils neu generierte Signale. Abbildung 6.5 zeigt das Verhältnis der RMSE des Daubechies 10 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts.



**Abbildung 6.6:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D20 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)

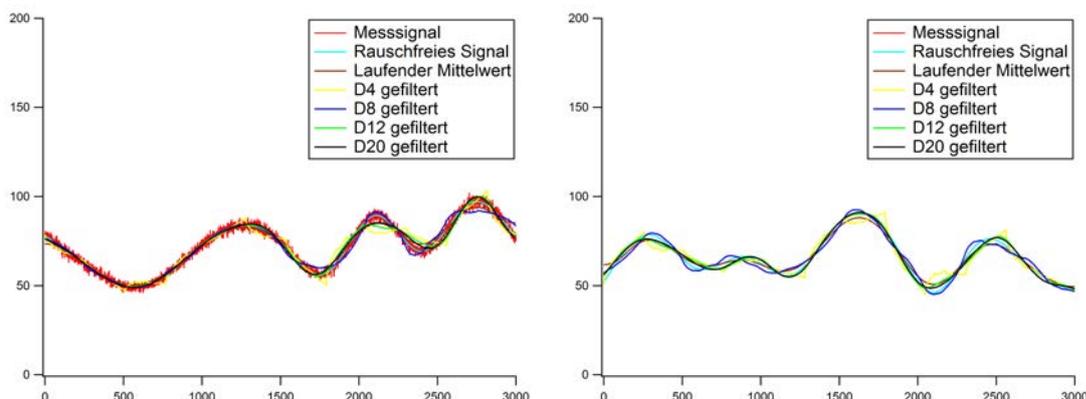
Zunächst fällt auf, dass die getrennte Betrachtung von  $a$  und  $b$  hier keine entscheidende Rolle spielt. Weiterhin ist nur im Bereich geringer Schwankungen  $< 10$  eine Verbesserung des RMSE zu sehen, die in der Größenordnung 1 liegt. Ein besseres Ergebnis liefert das Daubechies 20 Wavelet, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist. Von den übrigen verwendeten Wavelets zeigt in diesem Test lediglich das D12 Wavelet eine Verbesserung; die Ergebnisse befinden sich in Unterabschnitt A.2.

Analog zu Abschnitt 5 werden diese Bereiche zum besseren Verständnis untersucht. Im Bereich hoher Schwankungen Abbildung 6.7 interpretiert der DWT-Algorithmus an manchen Stellen Tendenzen in zufälliges Rauschen; besonders Randeffekte fallen ins Gewicht. Hier liefert der laufende Mittelwert eine deutlich bessere Approximation.



**Abbildung 6.7:** Simuliertes Signal und Messsignal, laufender Mittelwert und diverse DWT-Approximationen für hohe Schwankungen; links:  $a = 1$ ,  $b = 100\%$ ; rechts:  $a = 100$ ,  $b = 1\%$

Im Bereich sehr geringer Schwankungen spiegelt vor allem das D20-gefilterte Signal sehr gut den simulierten Verlauf wieder, während es hier zu Randeffekten des laufenden Mittelwerts kommt, da dieser in beiden Richtungen genügend Messpunkte benötigt, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern, und zusätzlich oft echte Schwankungen des rauschfreien Signals wegmittelt. Abbildung 6.8 zeigt diese Phänomene drastisch für  $a = b = 0$ . In diesen Bereichen konkurriert die DWT allerdings mit dem rohen Messsignal; hier kommt es teilweise zu erhöhten RMSE Werten im Vergleich zum Anfangswert.



**Abbildung 6.8:** Simuliertes Signal und Messsignal, laufender Mittelwert und diverse DWT-Approximationen für niedrige Schwankungen; links:  $a = 1$ ,  $b = 1\%$ ; rechts:  $a = 0$ ,  $b = 0\%$

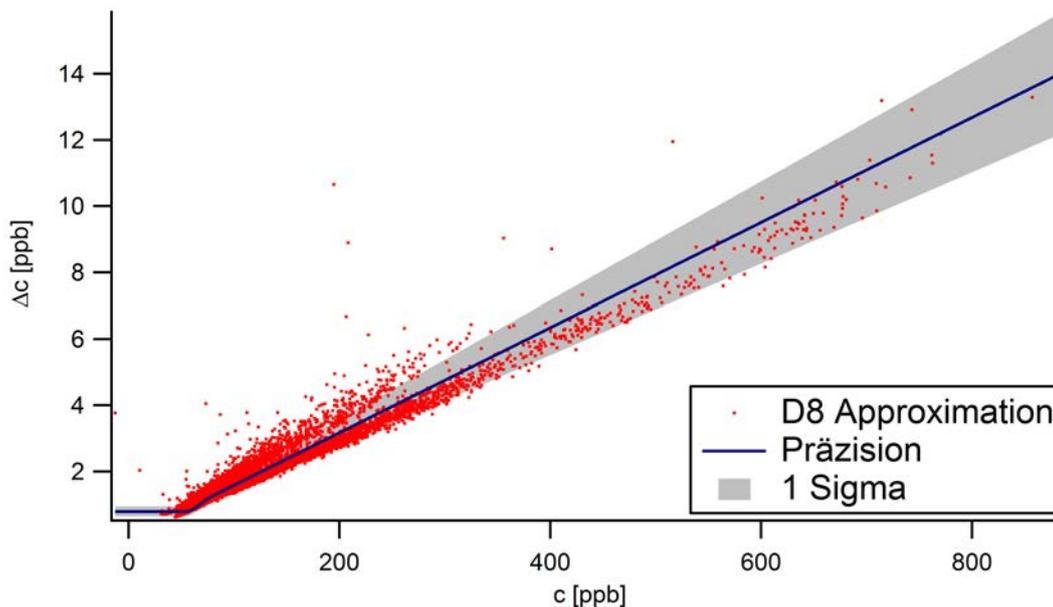
Im Bereich mittlerer Schwankungen gibt es eine Mischung der beiden Grenzfälle, hier ist das Ergebnis stark abhängig vom simulierten Signal; oft liefert der D20-gefilterte Datensatz das beste Ergebnis; wie in Unterabschnitt 6.1 bemerkt unterscheidet es sich aber nicht um Größenordnungen. Die resultierenden RMSEs dieser Einzelsimulationen sind in Tabelle 6.2 aufgelistet, die restlichen Graphen befinden sich in Unterabschnitt A.2.

$a$	$b$ [%]	RMSE							
		Rohdaten	Mittelwert	D4	D6	D8	D10	D12	D20
1	100	79.15	<b>5.056</b>	7.956	7.339	<b>6.221</b>	6.886	7.700	7.510
100	1	99.10	<b>6.931</b>	10.89	8.844	<b>7.924</b>	9.357	9.893	9.605
1	1	<b>1.700</b>	2.121	3.487	2.713	2.225	2.140	2.149	<b>1.674</b>
0	0	<b>0</b>	2.243	3.649	2.807	2.203	2.051	2.070	<b>1.592</b>
1	10	8.066	1.645	2.466	2.043	1.636	<b>1.447</b>	1.517	<b>1.186</b>
10	1	10.679	2.487	3.655	3.258	2.605	<b>2.079</b>	2.317	<b>2.087</b>
10	10	16.66	2.287	3.290	2.949	2.377	<b>2.222</b>	2.386	<b>2.229</b>

**Tabelle 6.2:** Resultierende RMSE Werte der Einzelsimulationen; die besten zwei Resultate pro Zeile sind jeweils fettgedruckt

### 6.3 Anwendung auf AQABA-Zeitreihe

Nun wird der in Unterabschnitt 6.1 und Unterabschnitt A.3 beschriebene Algorithmus auf die endgültigen Zeitreihen Abbildung A.7 und Abbildung A.8 angewandt. Aus Tabelle 4.1 ist bekannt, dass die relative Unsicherheit etwa 25 % beträgt; die DWT sollte also ähnliche Resultate erzielen wie bei dem Testsignal in Unterabschnitt 6.1. Danach werden erneut Detektionslimit und Präzision bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.3 aufgelistet, dort sind auch zum Vergleich die Resultate aus Unterabschnitt 4.4 und Unterabschnitt 5.3 angegeben. Hier ist leider keine Verbesserung  $> 1\sigma$  sichtbar, die Ergebnisse liegen alle in der gleichen Größenordnung; dies entspricht der Erwartung aus Unterabschnitt 6.1.

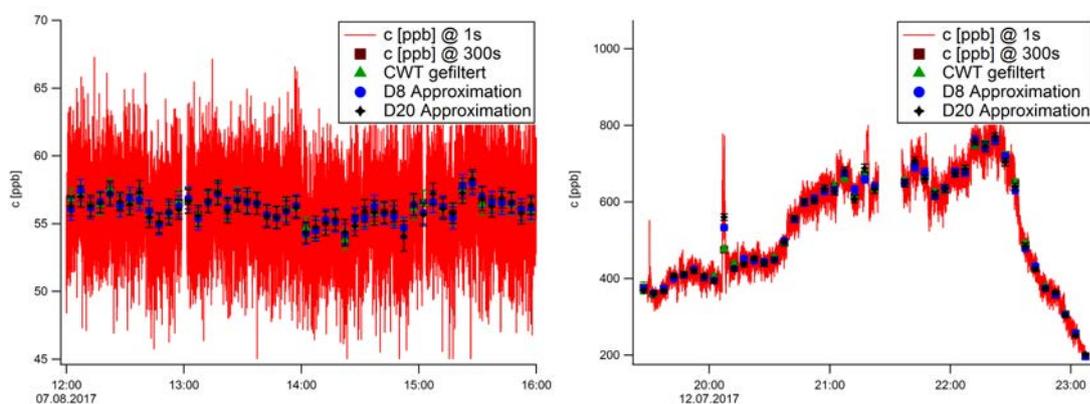


**Abbildung 6.9:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 8 Wavelets

Der direkte Vergleich der Approximationen mit den Mittelwerten zeigt ähnliche Bilder wie in Unterabschnitt 6.1, jedoch werden durch die hohe Anzahl der Datenpunkte einige Phänomene deutlich: der Mittelwert reagiert oft träge auf schnelle Änderungen, während die DWT hier oft dem Trend folgt. Dies ist in Abbildung 6.10 (rechts) zu sehen.

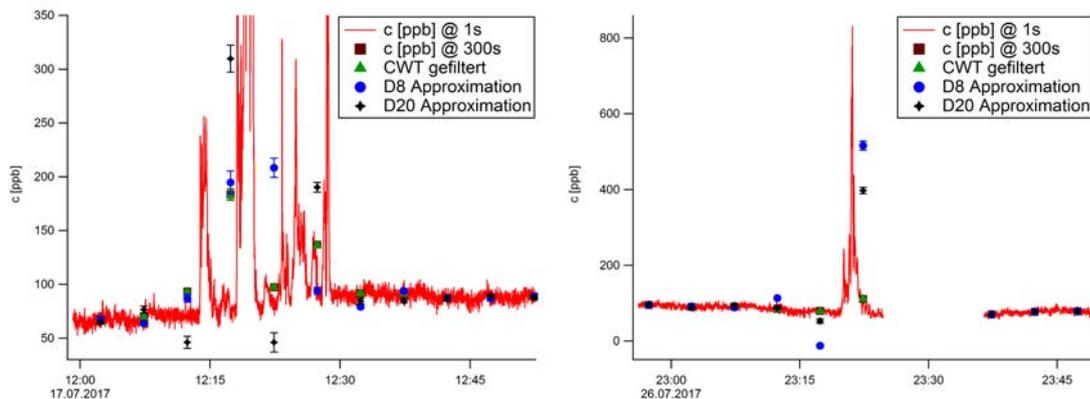
	Steigung $m$		Mischungsverhältnis $c$	
	Det. Limit	Präzision [%]	Det. Limit [ppb]	Präzision [%]
Messung @300 s	$0.007 \pm 0.005$	$0.9 \pm 0.6$	$0.9 \pm 0.4$	$1.5 \pm 0.8$
CWT-gefiltert	$0.008 \pm 0.005$	$0.9 \pm 0.6$	$0.9 \pm 0.4$	$1.5 \pm 0.9$
Daubechies 4	$0.006 \pm 0.004$	$0.8 \pm 0.5$	$0.9 \pm 0.5$	$1.4 \pm 0.7$
Daubechies 6	$0.007 \pm 0.004$	$0.9 \pm 0.4$	$0.8 \pm 0.3$	$1.5 \pm 0.5$
Daubechies 8	$0.007 \pm 0.002$	$0.9 \pm 0.3$	$0.79 \pm 0.15$	$1.6 \pm 0.2$
Daubechies 10	$0.007 \pm 0.003$	$0.9 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.4$
Daubechies 12	$0.007 \pm 0.003$	$0.9 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.3$	$1.5 \pm 0.4$
Daubechies 20	$0.007 \pm 0.003$	$0.9 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.3$

**Tabelle 6.3:** Vergleich von Präzision und Detektionslimit des Messgeräts bei Anwendung verschiedener Methoden



**Abbildung 6.10:** Vergleich der Approximationen und der Mittelwerte; links: konstante niedrige Mischungsverhältnisse; rechts: hohe und schwankende Mischungsverhältnisse

Bei Oszillationen der Messdaten, deren Periodendauer etwa in der Größenordnung der Länge des Intervalls liegen, kommt es stellenweise zu Übersteuerungen von Seiten der DWT; dieser Effekt wird verstärkt, wenn in der Nähe Messdaten fehlen, da es hier zu Randeffecten kommen kann (siehe Abbildung 6.11).



**Abbildung 6.11:** Vergleich der Approximationen und der Mittelwerte; links: starke Oszillationen; rechts: Randeffecte

## 7 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden die Spektren eines QCLAS-Kohlenstoffmonoxid Detektors, der bei der AQABA Kampagne 2017 im Einsatz war, vollständig in Mischungsverhältnisse umgerechnet und von einigen systematischen Fehlerquellen bereinigt. Die resultierenden Mischungsverhältnisse besitzen eine absolute Messunsicherheit von etwa 25% (12 ppb) @ 1 s beziehungsweise 1.5% (0.9 ppb) @ 300 s.

Der ausgearbeitete Algorithmus zur Entfernung von Etalon-Strukturen in  $2f$ -Absorptionsspektren konnte das Hintergrundrauschen für Rauschsignale mit einer Frequenz von  $f \gtrsim \gamma^{-1}$  vollständig entfernen und das Signal-Rausch-Verhältnis so um bis zu 6 Größenordnungen erhöhen. Die gemessenen Spektren waren allerdings nicht sehr gut für einen Test an realen Messdaten geeignet, da die Struktur des zugrundeliegenden Rauschens nicht für alle Datenpunkte ermittelt werden konnte. Dennoch zeigte sich eine Senkung des Detektionslimits um etwa  $2.5\sigma$ .

Außerdem wurde eine Alternative zur Mittelwertbildung für das Approximieren von Daten auf einer geringeren Zeitauflösung getestet, die sich abhängig von Signal und Rauschen besser oder schlechter eignet. Bei der Anwendung auf die gemessene Zeitreihe war keine klare Tendenz sichtbar, es kam allerdings vermehrt zu Randeffekten, weshalb die gemittelte Zeitreihe eine höhere Aussagekraft besitzt.

Als klares Fazit kann man festhalten, dass für beide Verfahren noch weitere Tests nötig sind, die im Rahmen der festgelegten Bearbeitungszeit nicht möglich waren, alleine durch die hohe Anzahl an Wavelet-Familien und Parametern, die hier nicht betrachtet werden konnten. Die Filtermethode, die auf der kontinuierlichen Wavelet-Transformation beruht, sollte an realen Daten getestet werden, die durch regelmäßige Nullmessungen gestützt werden und sichtbare Etalon-Strukturen aufweisen; hier können zum Beispiel in naher Zukunft QCLAS-Messdaten von Formaldehyd auf der CAFE Africa Kampagne verwendet werden, die zurzeit stattfindet. Sollte die Anwendung an realen Messdaten ähnlich gute Resultate liefern wie in der Simulation, so könnten die Ergebnisse dieser Bachelorarbeit bezüglich Frequenzabhängigkeit der Effizienz im Experiment verwirklicht werden, indem beispielsweise der Druck in der Zelle so angepasst wird, dass die resultierende Verbreiterung des Lorentzprofils die Frequenzen von Signal und Rauschen klar voneinander abtrennt. Außerdem könnte man versuchen, das Verfahren durch Laufzeitoptimierung in die Messsoftware so zu implementieren, dass ein in-situ Filtern der Spektren möglich wird.



## A Anhang

### A.1 Herleitungen und Formeln

#### A.1.1 Herleitung der Harmonischen

Die  $n$ -te Harmonische ist gegeben durch (2.5); der Absorptions-Koeffizient  $\alpha$  wird um die Träger-Frequenz  $\omega_T$  Taylor-entwickelt und führt zu

$$\begin{aligned} H_n(\omega_T) &= \frac{2\Omega}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} \alpha(\omega_T + a \cos(\Omega t)) \cos(n\Omega t) dt \\ &= \frac{2\Omega}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} (\omega - \omega_T)^m \cos(n\Omega t) dt \\ &= \frac{2\Omega}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \cos^m(\Omega t) \cos(n\Omega t) dt \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Vertauschen von Integral und Summe sowie Umschreiben der  $\cos$ -Terme in Exponentialfunktionen unter Verwendung der eulerschen Formel  $\cos(x) = (\exp(ix) + \exp(-ix))/2$  führt zu

$$\begin{aligned} H_n(\omega_T) &= \frac{\Omega}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} 2^{-m} (e^{i\Omega t} + e^{-i\Omega t})^m (e^{in\Omega t} + e^{-in\Omega t}) dt \\ &= \frac{\Omega}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m! 2^m} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} e^{i(2k-m)\Omega t} (e^{in\Omega t} + e^{-in\Omega t}) dt \\ &= \frac{\Omega}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m! 2^m} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} (e^{i(2k-m+n)\Omega t} + e^{i(2k-m-n)\Omega t}) dt \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Hier wurde der Binomische Lehrsatz verwendet. Nutzt man nun die Orthogonalität von  $\exp(ix)$  aus, so reduzieren sich die Integranden auf Kronecker-Deltas  $\delta_{2k-m,n}$  bzw.  $\delta_{2k-m,-n}$ , wodurch die Summen über  $k$  wegfallen. Aus  $0 \leq k \leq m$  folgt die Randbedingung  $m \geq n$ .

$$\begin{aligned} H_n(\omega_T) &= \frac{\Omega}{\pi} \sum_{m \geq n}^{\infty} \frac{a^m}{m! 2^m} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \left( \binom{m}{\frac{m-n}{2}} + \binom{m}{\frac{m+n}{2}} \right) \int_0^{\frac{\pi}{\Omega}} dt \\ &= \sum_{m \geq n}^{\infty} \frac{a^m}{m! 2^{m-1}} \left. \frac{d^m \alpha}{d\omega^m} \right|_{\omega_T} \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Der Ausdruck wurde mithilfe der Symmetrie des Binomialkoeffizienten weiter vereinfacht. Bricht man nun die Taylor-Entwicklung am ersten nicht verschwindenden Glied  $m = n$  ab, so führt dies zum Endergebnis

$$H_n(\omega_T) \approx \frac{a^n}{n! 2^{n-1}} \left. \frac{d^n \alpha}{d\omega^n} \right|_{\omega_T} \quad (\text{A.4})$$

#### A.1.2 Fehlerformeln von Mittelwert und DWT

Zur Berechnung der Fehler wird die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung verwendet:

$$\Delta f(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (\text{A.5})$$

Daraus folgt für den Fehler des Mittelwerts:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta \langle x \rangle = \sqrt{\frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2} = \sqrt{\frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{n}} \quad (\text{A.7})$$

Die Fehler der Approximations-Koeffizienten sowie der gefilterten Datenreihe ergeben sich durch iterative Anwendung der aus (A.5), (3.12) und (3.13) resultierenden Formeln unter Vernachlässigung der Detail-Koeffizienten  $d_i$ :

$$\Delta a_{i+1}(x) = \sqrt{\sum_k h_k^2 \Delta a_i(k + 2x)^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta a_{i-1}(x) = \sqrt{\sum_k h_{x-2k}^2 \Delta a_i(k)^2} \quad (\text{A.9})$$

### A.1.3 Fehler der linearen Interpolation

Lineare Interpolation zwischen zwei Punkten  $x_1$  und  $x_2$  zu Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  lässt sich folgendermaßen definieren:

$$x(t) = \frac{t_2 - t}{t_2 - t_1} x_1 + \frac{t - t_1}{t_2 - t_1} x_2 \quad (\text{A.10})$$

Definiere nun  $\delta t = t_2 - t_1$  sowie  $p = \frac{t_2 - t}{\delta t}$  und  $q = \frac{t - t_1}{\delta t}$ ; dabei sind  $p, q \leq 1$ . Die Verwendung von (A.5) führt nun zu:

$$x(t) = p x_1 + q x_2 \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta x(t) = \sqrt{p^2 \Delta x_1^2 + q^2 \Delta x_2^2} \leq \sqrt{p \Delta x_1^2 + q \Delta x_2^2} = \sqrt{(\Delta x^2)(t)} \quad (\text{A.12})$$

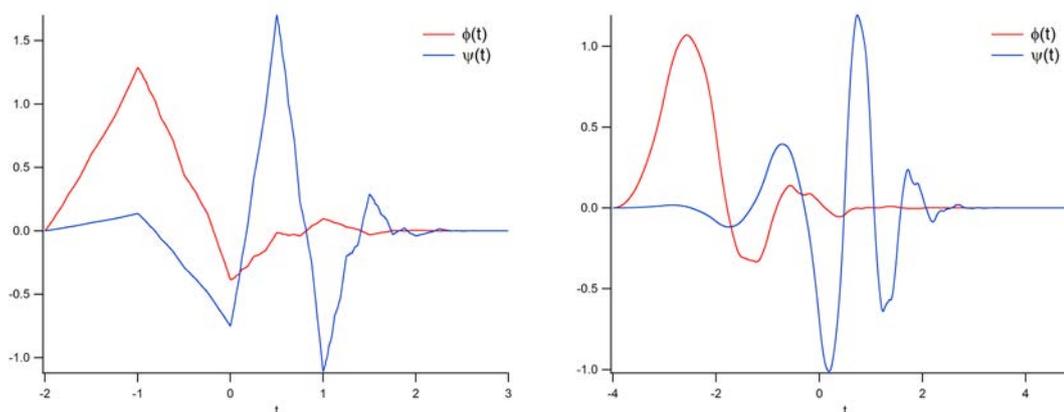
Damit kann der Fehler nach oben durch die Wurzel der Interpolation der Varianzen abgeschätzt werden.

## A.2 Tabellen und Abbildungen

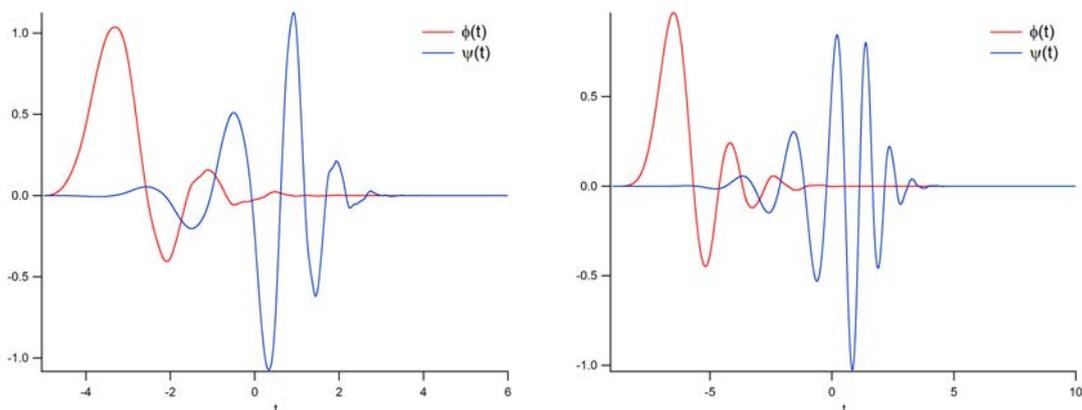
### A.2.1 Daubechies-Wavelets

	D4	D6	D8	D10	D12	D20
$h_0$	0.482963	0.332671	0.230378	0.160102	0.111541	0.026670
$h_1$	0.836516	0.806892	0.714847	0.603829	0.494624	0.188177
$h_2$	0.224144	0.459878	0.630881	0.724309	0.751134	0.527201
$h_3$	-0.129410	-0.135011	-0.027984	0.138428	0.315250	0.688459
$h_4$	–	-0.085441	-0.187035	-0.242295	-0.226265	0.281172
$h_5$	–	0.035226	0.030841	-0.032245	-0.129767	-0.249846
$h_6$	–	–	0.032883	0.077571	0.097502	-0.195946
$h_7$	–	–	-0.010597	-0.006241	0.027523	0.127369
$h_8$	–	–	–	-0.012581	-0.031582	0.093057
$h_9$	–	–	–	0.003336	0.000554	-0.071394
$h_{10}$	–	–	–	–	0.004777	-0.029458
$h_{11}$	–	–	–	–	-0.001077	0.033213
$h_{12}$	–	–	–	–	–	0.003607
$h_{13}$	–	–	–	–	–	-0.010733
$h_{14}$	–	–	–	–	–	0.001395
$h_{15}$	–	–	–	–	–	0.001992
$h_{16}$	–	–	–	–	–	-0.000686
$h_{17}$	–	–	–	–	–	-0.000116
$h_{18}$	–	–	–	–	–	0.000094
$h_{19}$	–	–	–	–	–	-0.000013

**Tabelle A.1:** Filter-Koeffizienten  $h_k$  der Daubechies-Wavelets, entnommen aus [Dau88]. Die Koeffizienten  $g_k$  werden berechnet mit  $g_k = (-1)^k h_{1-k}$ .

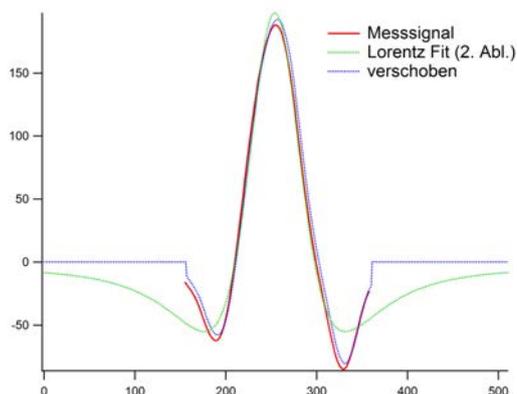


**Abbildung A.1:** Daubechies Wavelets (blau) und Skalierungsfunktionen (rot) für  $N = 6$  (l.), 10 (r.).

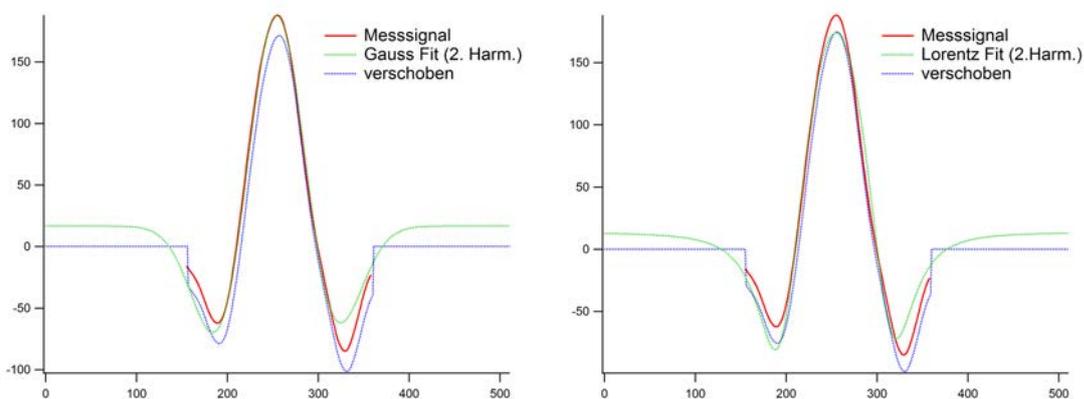


**Abbildung A.2:** Daubechies Wavelets (blau) und Skalierungsfunktionen (rot) für  $N = 12$  (l.), 20 (r.).

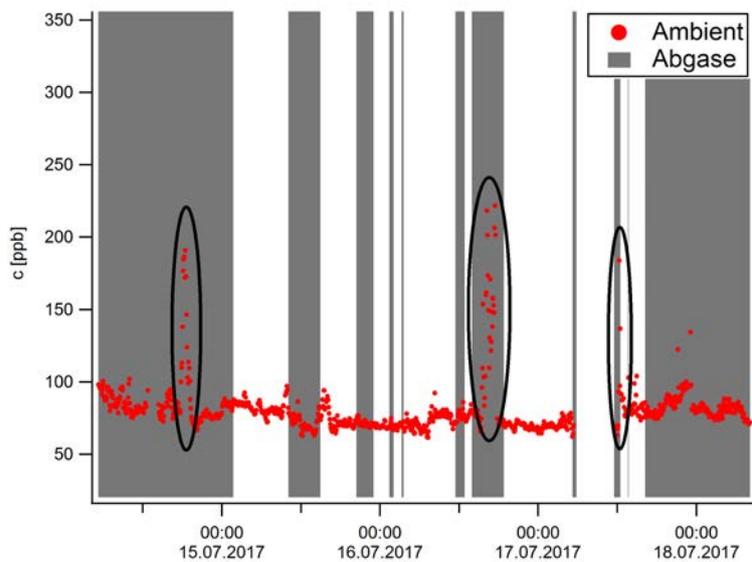
### A.2.2 Vorauswertung



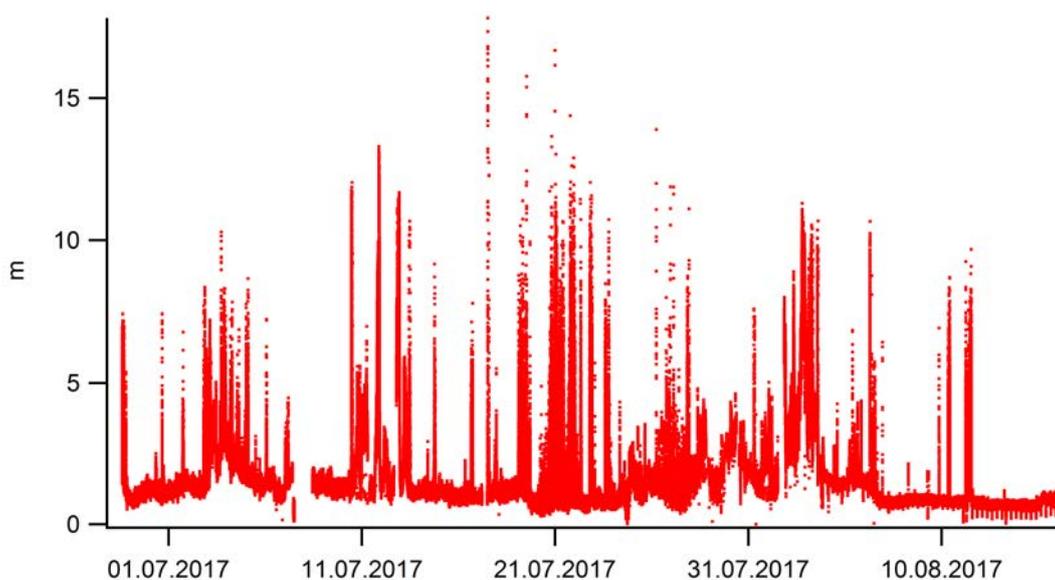
**Abbildung A.3:** Vorkorrektur eines beliebigen Messpunktes anhand (2.3b); das Signal wird verschoben um  $x_{\text{offset}} = 2$ ,  $y_{\text{offset}} = -4.45$ . Hier ist eine deutliche Abweichung der Linienformen zu sehen.



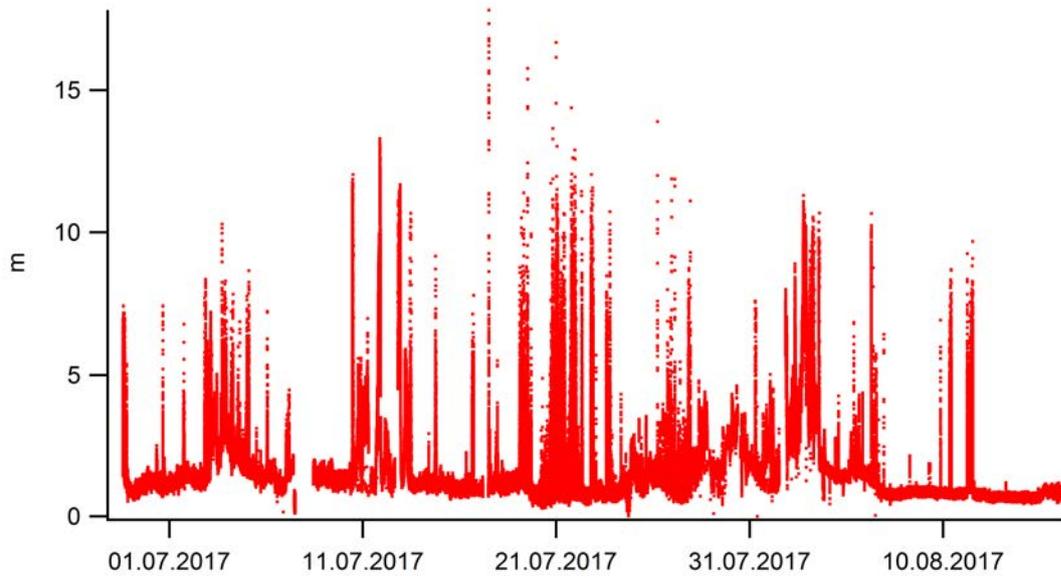
**Abbildung A.4:** Vorkorrektur eines beliebigen Messpunktes anhand (2.5) mit (l.):  $\alpha = \alpha_G$  (2.2a); das Signal wird verschoben um  $x_{\text{offset}} = 2$ ,  $y_{\text{offset}} = 16.60$  bzw. mit (r.):  $\alpha = \alpha_L$  (2.3a); das Signal wird verschoben um  $x_{\text{offset}} = 1$ ,  $y_{\text{offset}} = 13.33$



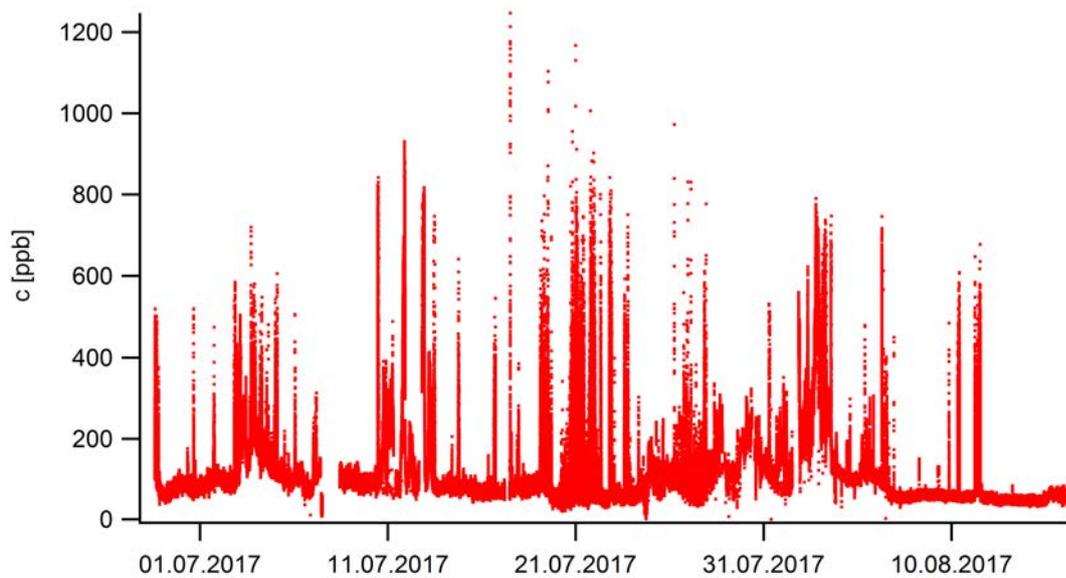
**Abbildung A.5:** Korrelation kurzzeitiger Anstiege (eingekreist) der gemessenen Mischungsverhältnisse mit relativen Windrichtungen, die eine Messung der eigenen Abgase vermuten lassen



**Abbildung A.6:** Steigungen bei einer Zeitauflösung von 1 s nach Korrektur der Schwankungen



**Abbildung A.7:** Steigungen bei einer Zeitauflösung von 1 s; Vollständig bereinigter Datensatz



**Abbildung A.8:** Mischungsverhältnis bei einer Zeitauflösung von 1 s; Vollständig bereinigter Datensatz

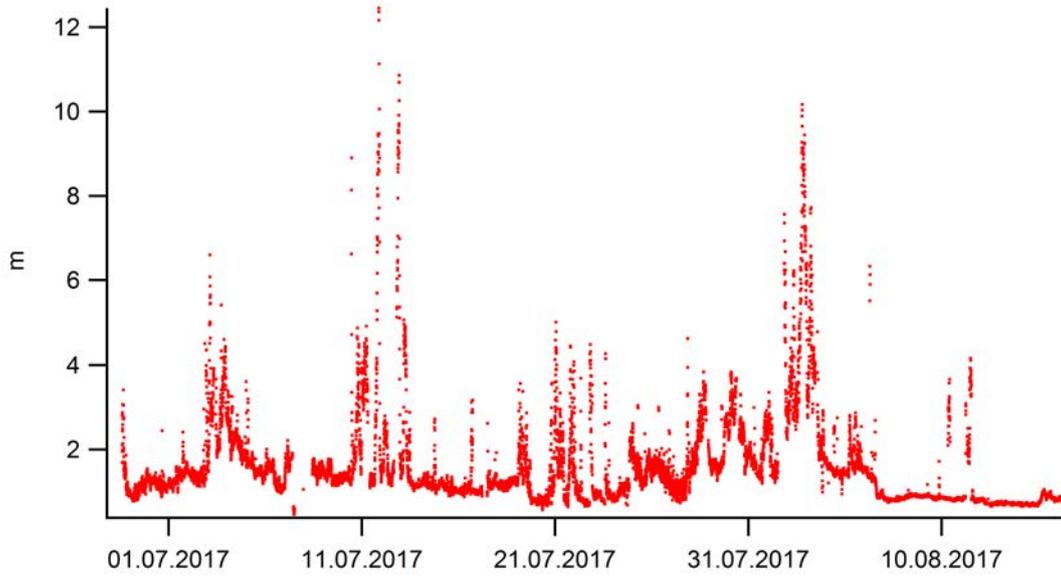


Abbildung A.9: Steigungen bei einer Zeitauflösung von 300 s

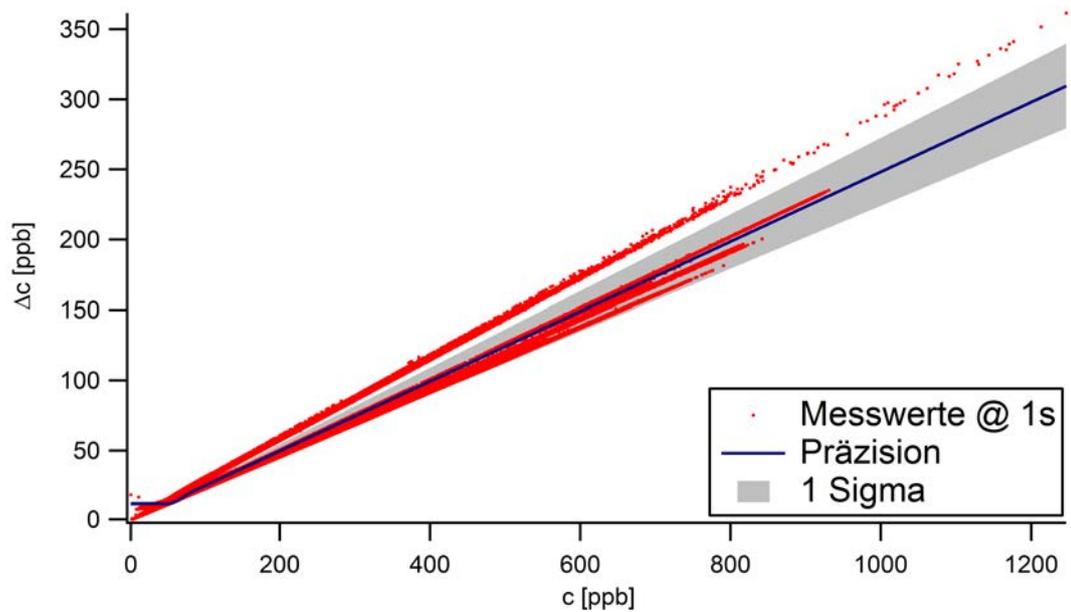
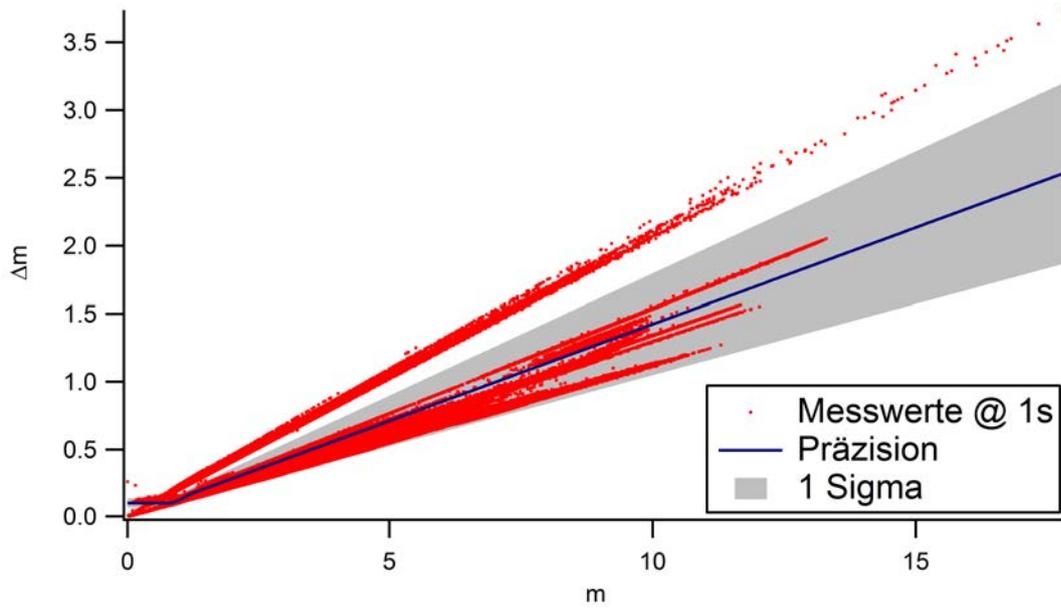
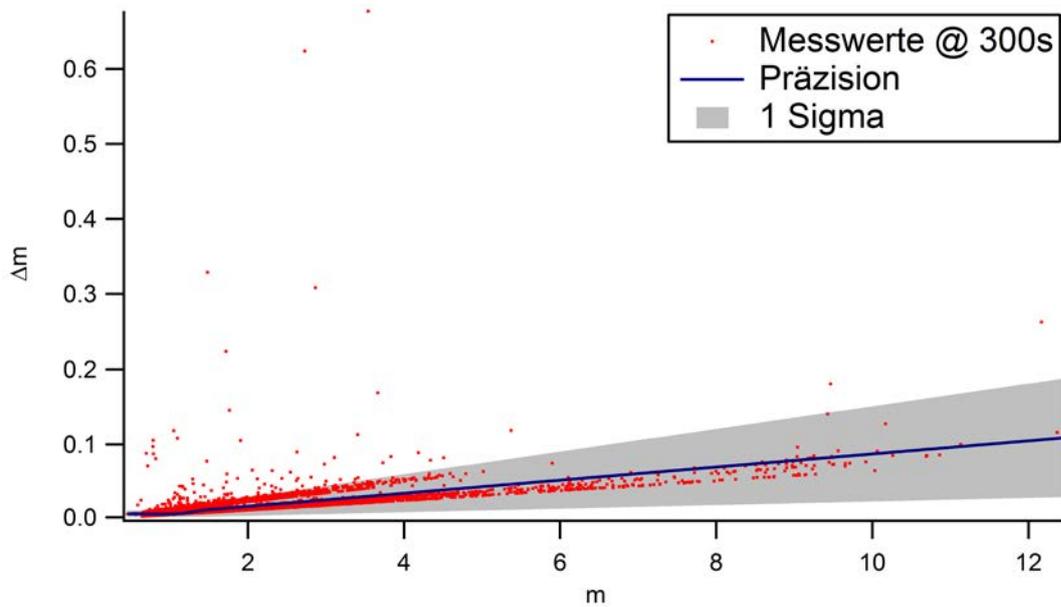


Abbildung A.10: Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 1 s



**Abbildung A.11:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen bei einer Zeitauflösung von 1 s



**Abbildung A.12:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen bei einer Zeitauflösung von 300 s

A.2.3 CWT Simulation

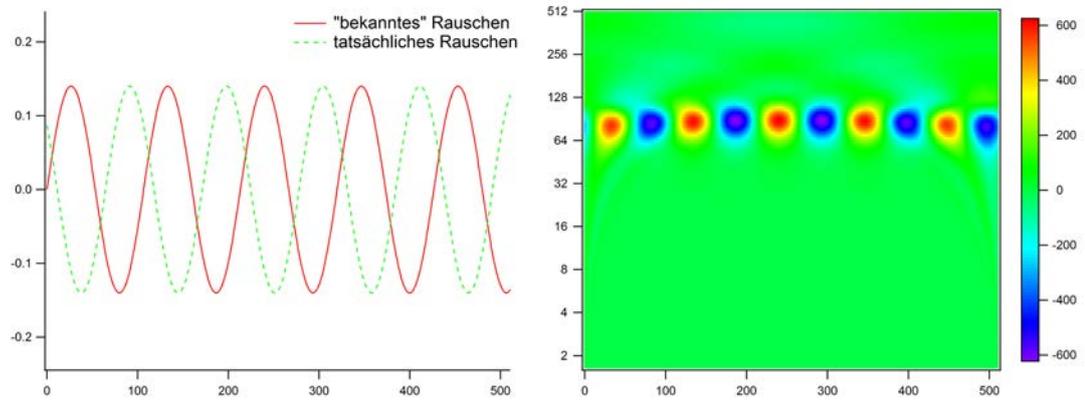


Abbildung A.13: Simuliertes Rauschsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 0.14$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

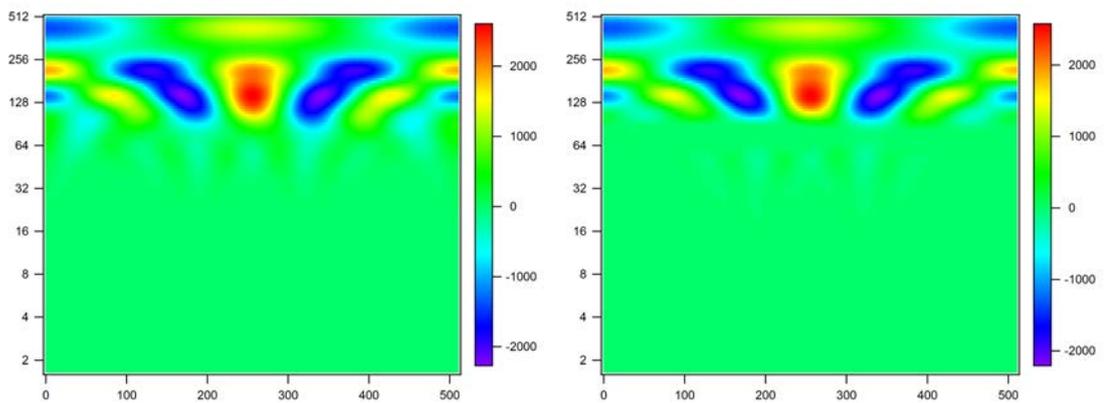


Abbildung A.14: Realteil der CWT-Matrix des Messsignals (l.) und gefilterte CWT-Matrix (r.) für  $a = 0.14$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

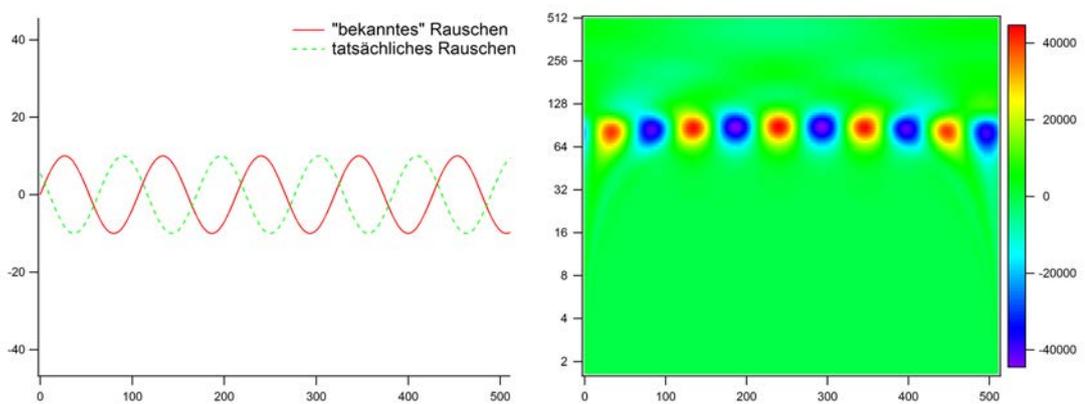


Abbildung A.15: Simuliertes Rauschsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 10$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

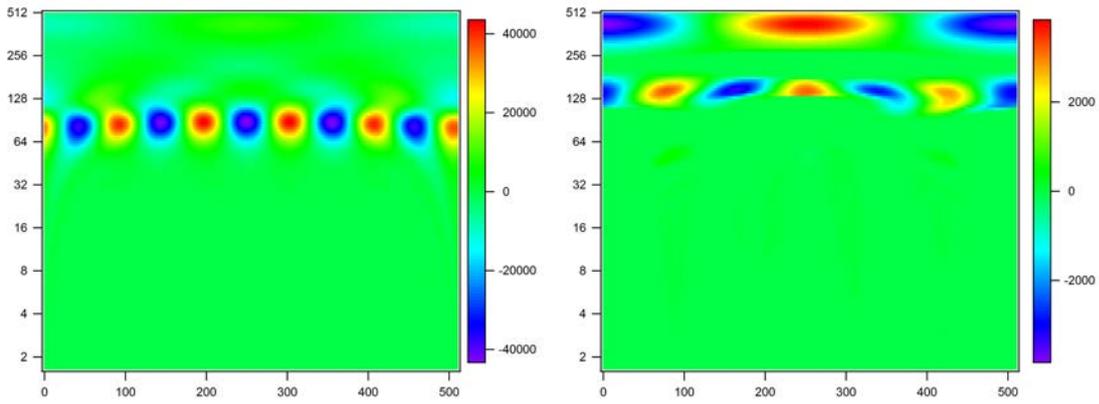


Abbildung A.16: Realteil der CWT-Matrix des Messsignals (l.) und gefilterte CWT-Matrix (r.) für  $a = 10$  und  $f = 0.3\gamma^{-1}$

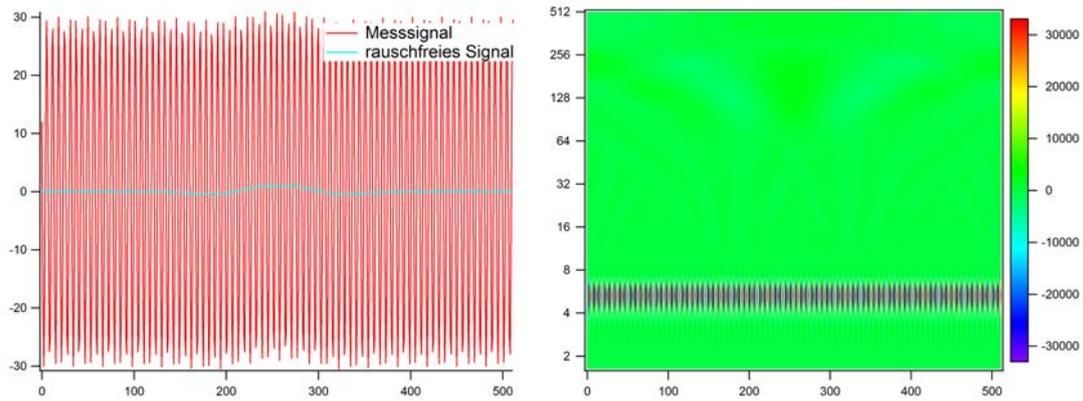


Abbildung A.17: Simuliertes Messsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

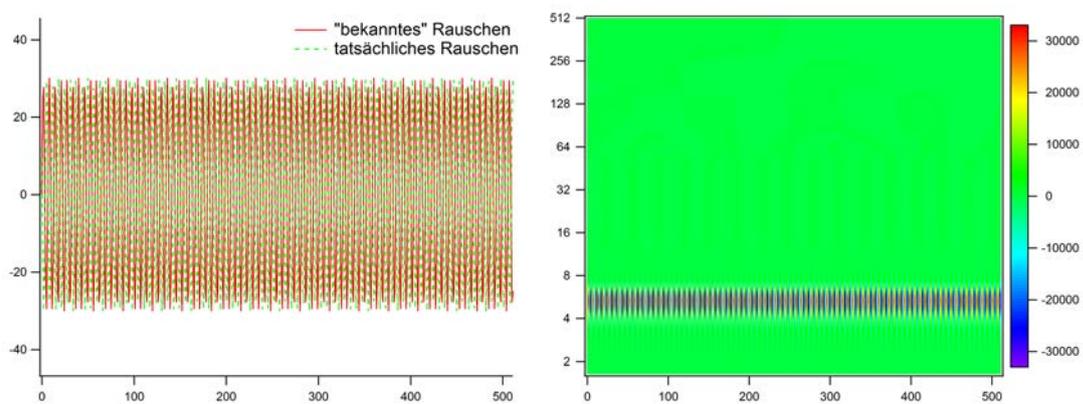


Abbildung A.18: Simuliertes Rauschsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

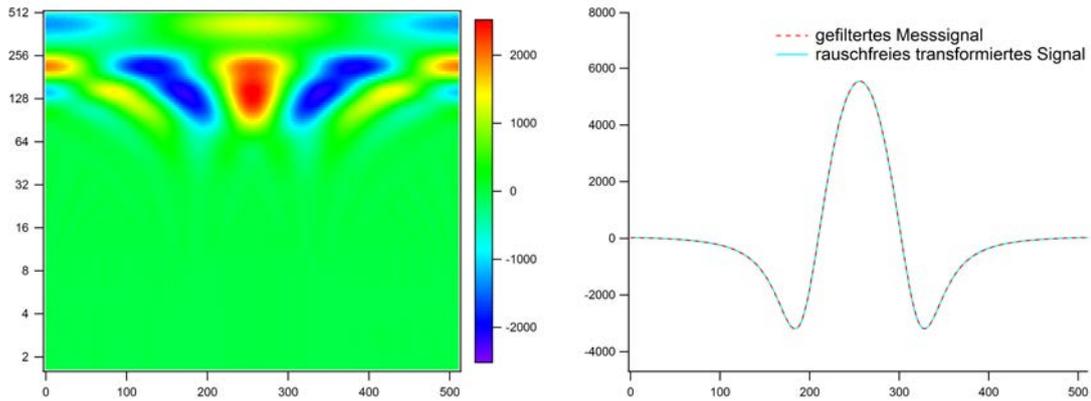


Abbildung A.19: Realteil der gefilterten CWT-Matrix (l.) und gefiltertes Signal (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

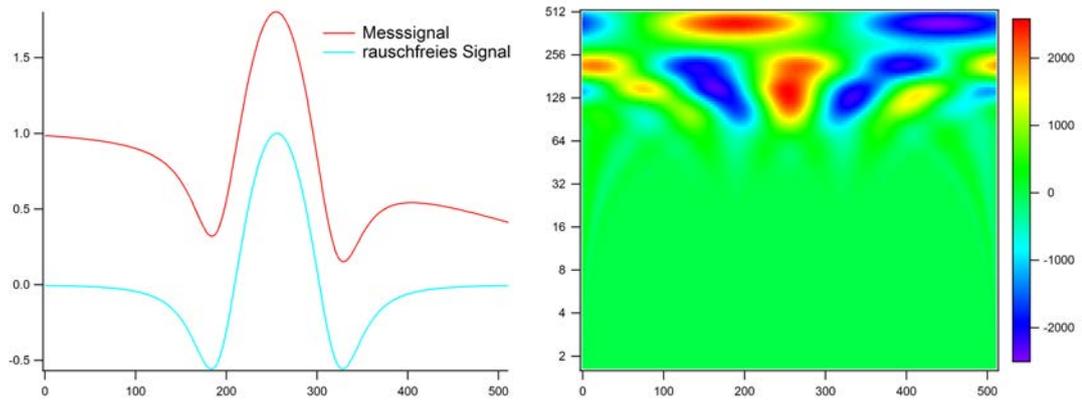


Abbildung A.20: Simuliertes Messsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

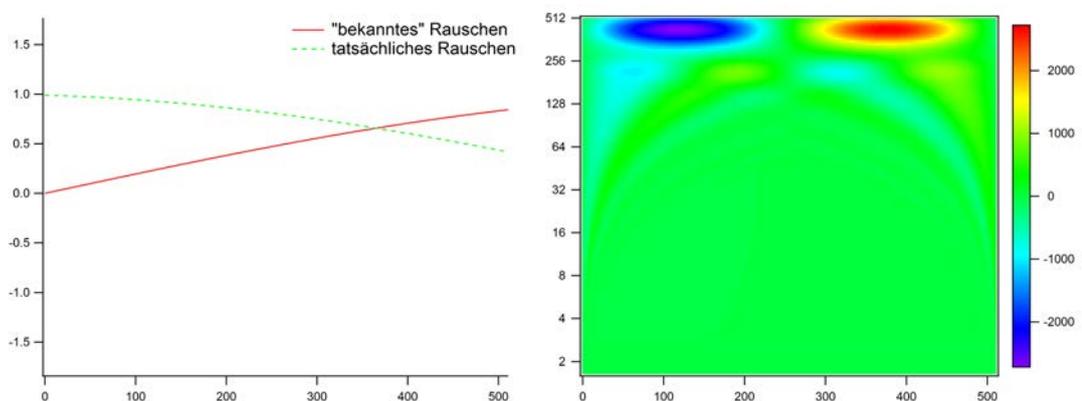


Abbildung A.21: Simuliertes Rauschsignal (l.) und Realteil der CWT-Matrix (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

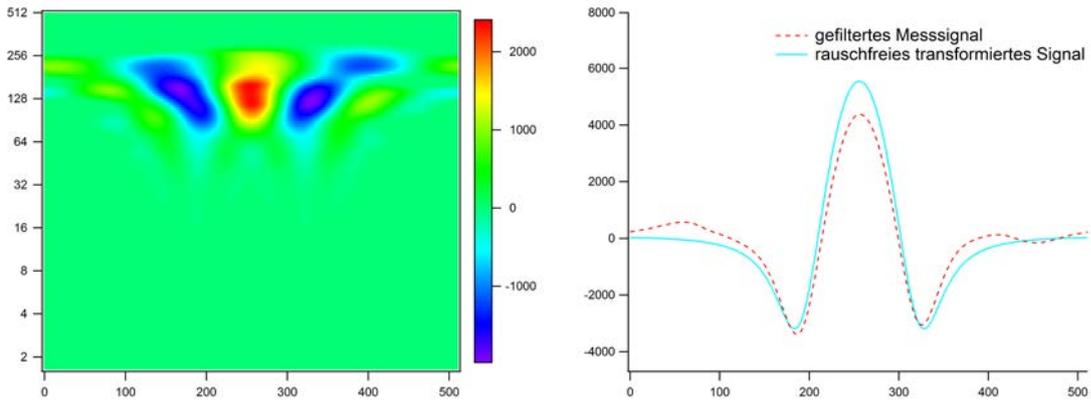


Abbildung A.22: Realteil der gefilterten CWT-Matrix (l.) und gefiltertes Signal (r.) für  $a = 30$  und  $f = 5\gamma^{-1}$

#### A.2.4 Anwendung der CWT

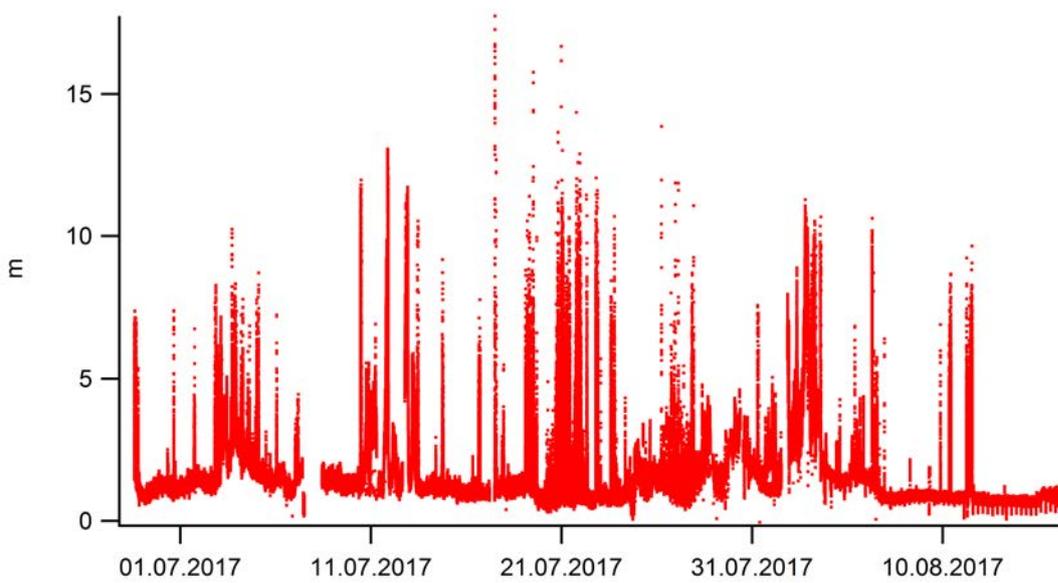


Abbildung A.23: CWT-gefilterte Steigungen bei einer Zeitauflösung von 1 s

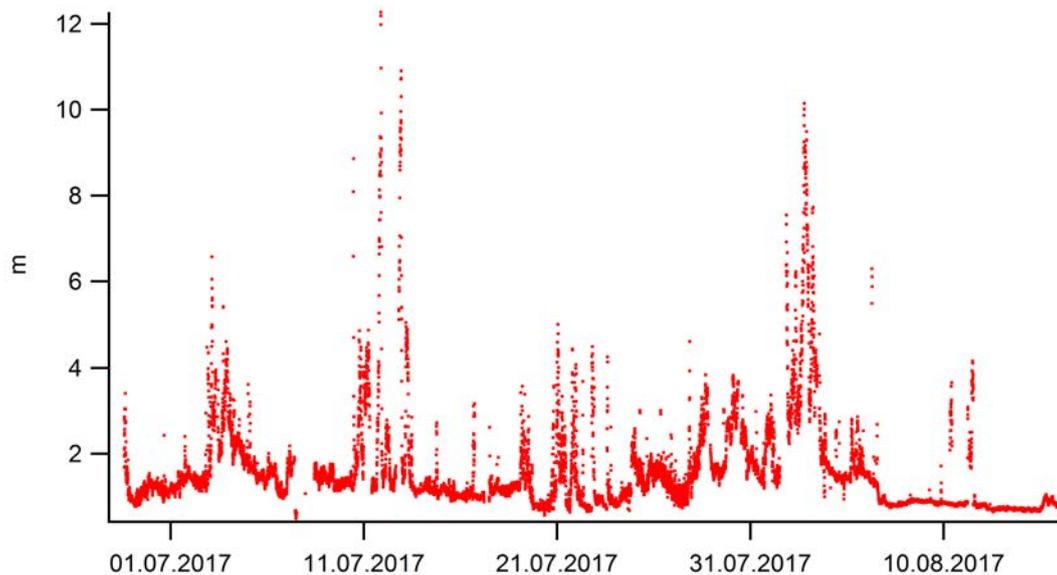


Abbildung A.24: CWT-gefilterte Steigungen bei einer Zeitauflösung von 300 s

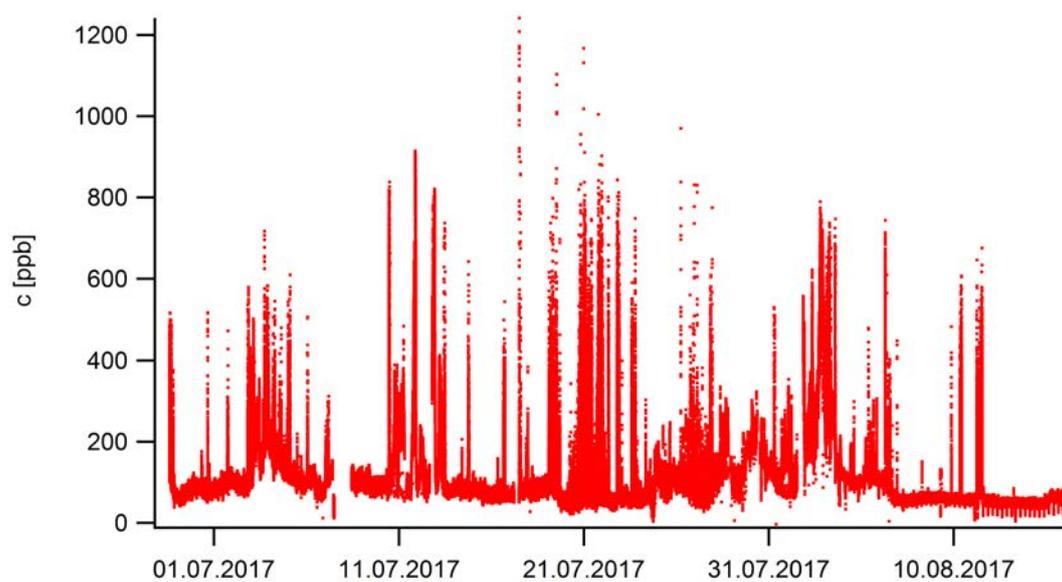
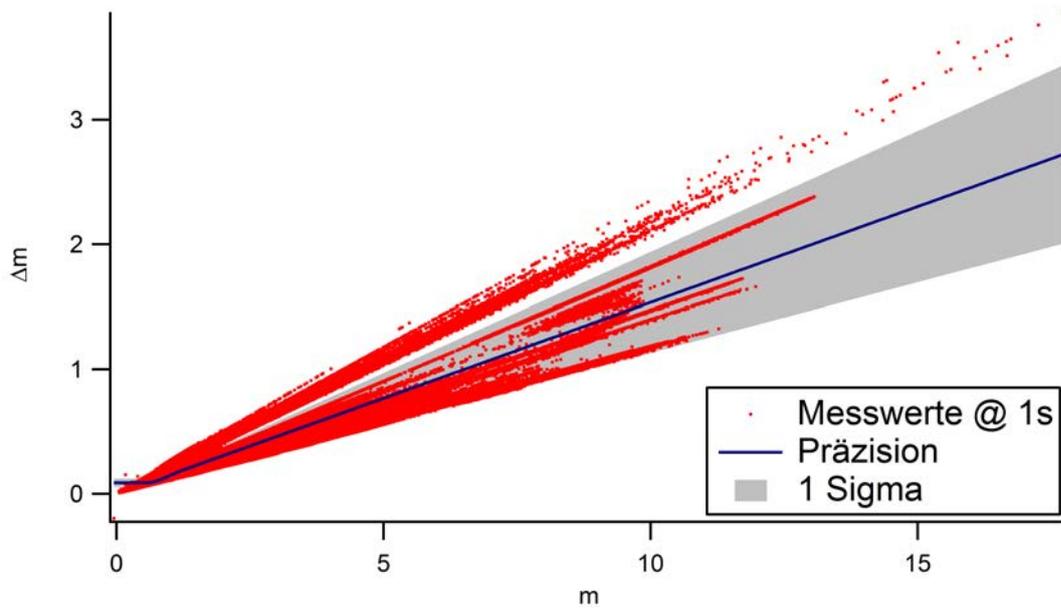
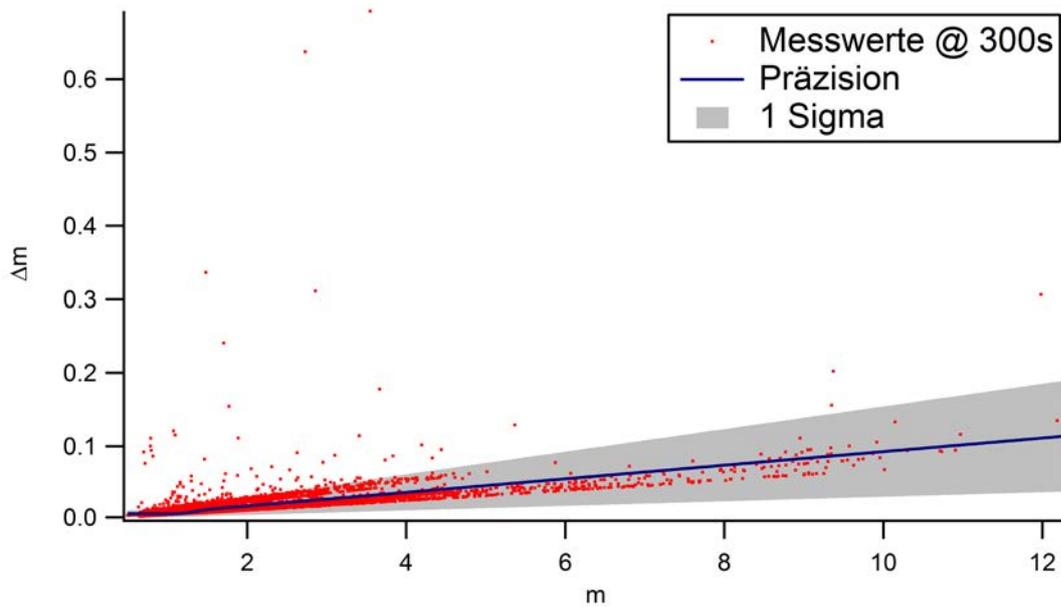


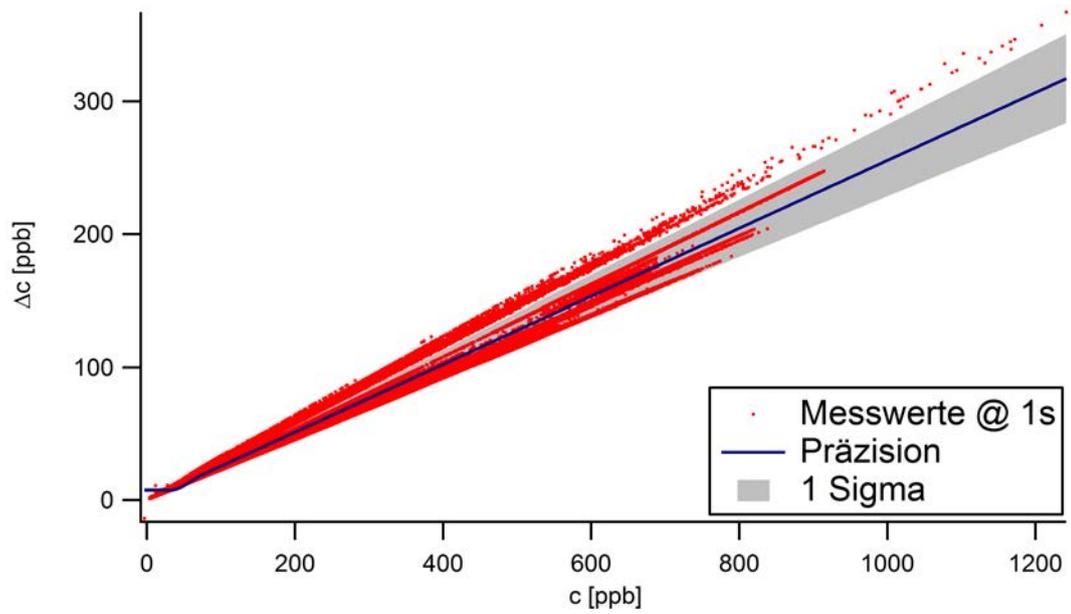
Abbildung A.25: CWT-gefilterte Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 1 s



**Abbildung A.26:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der CWT-gefilterten Steigungen bei einer Zeitauflösung von 1 s

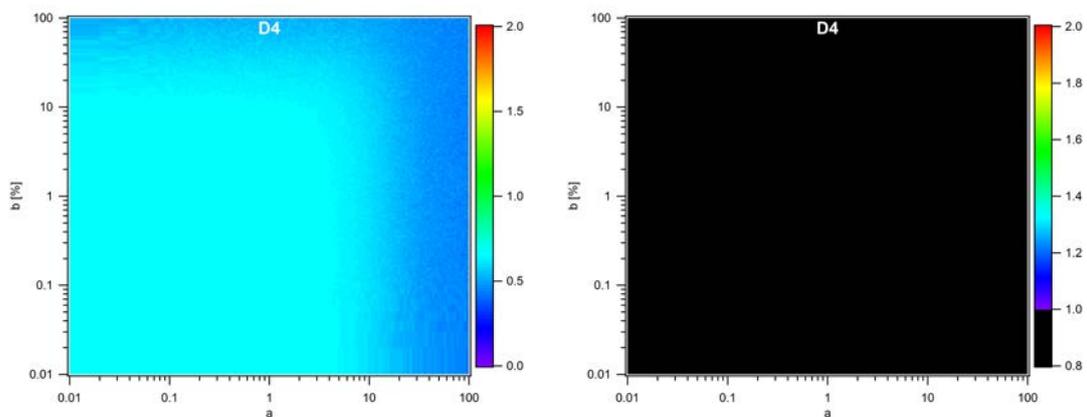


**Abbildung A.27:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der CWT-gefilterten Steigungen bei einer Zeitauflösung von 300 s

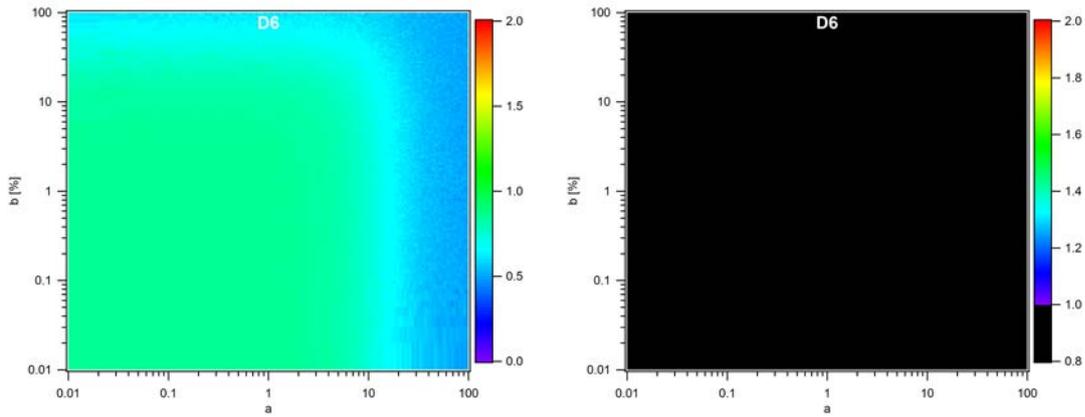


**Abbildung A.28:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der CWT-gefilterten Mischungsverhältnisse bei einer Zeitauflösung von 1s

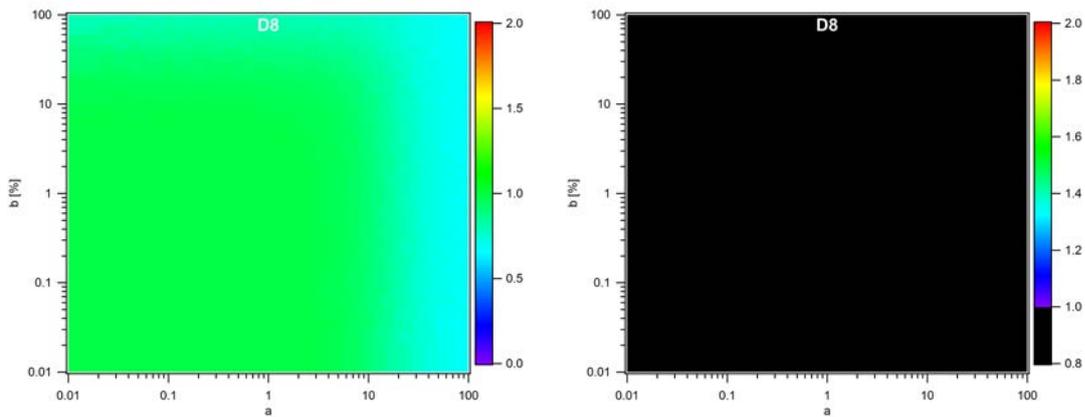
### A.2.5 DWT Simulation



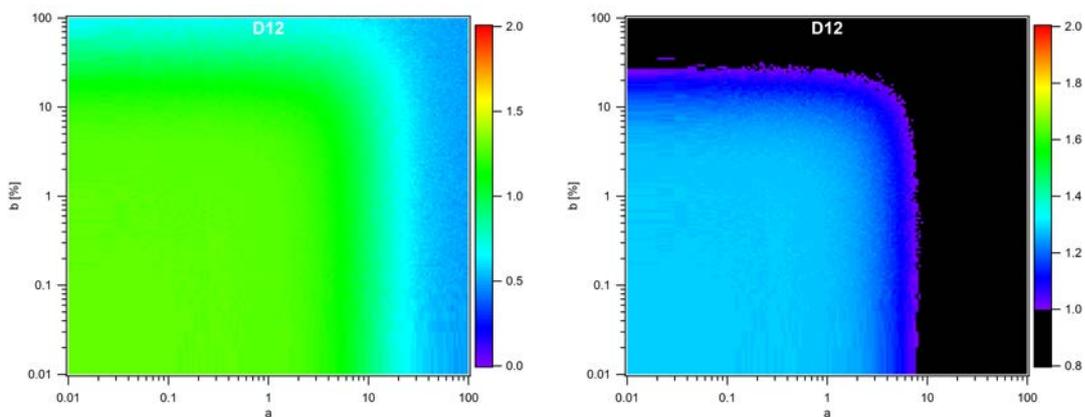
**Abbildung A.29:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D4 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)



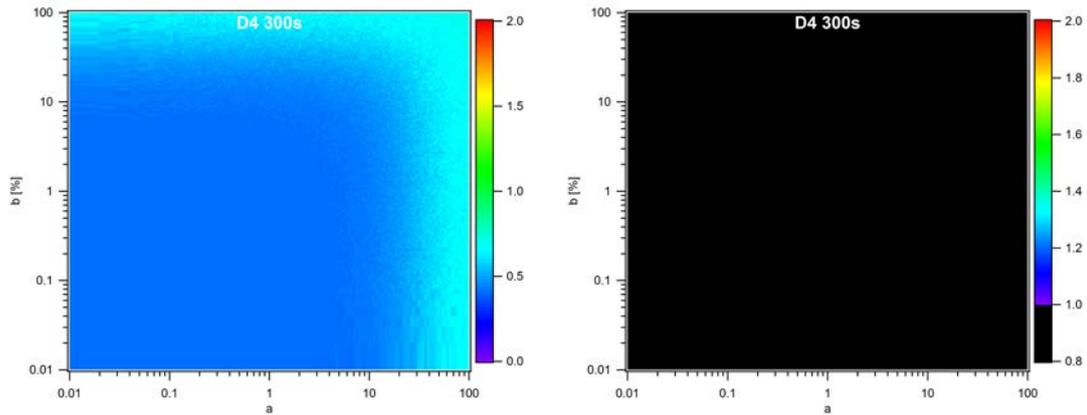
**Abbildung A.30:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D6 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)



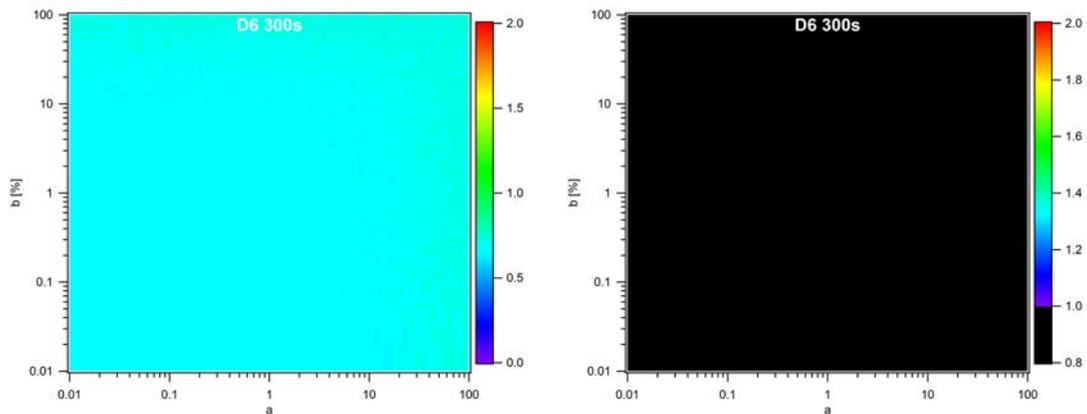
**Abbildung A.31:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D8 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)



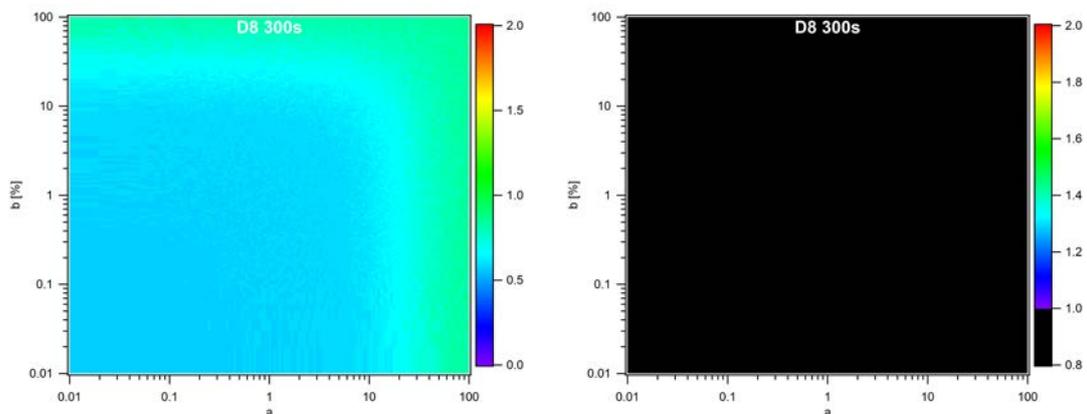
**Abbildung A.32:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D12 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.)



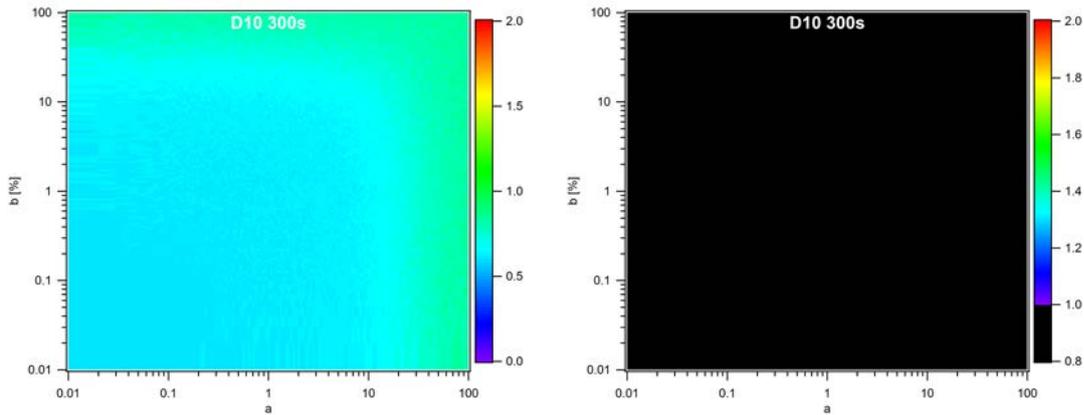
**Abbildung A.33:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D4 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



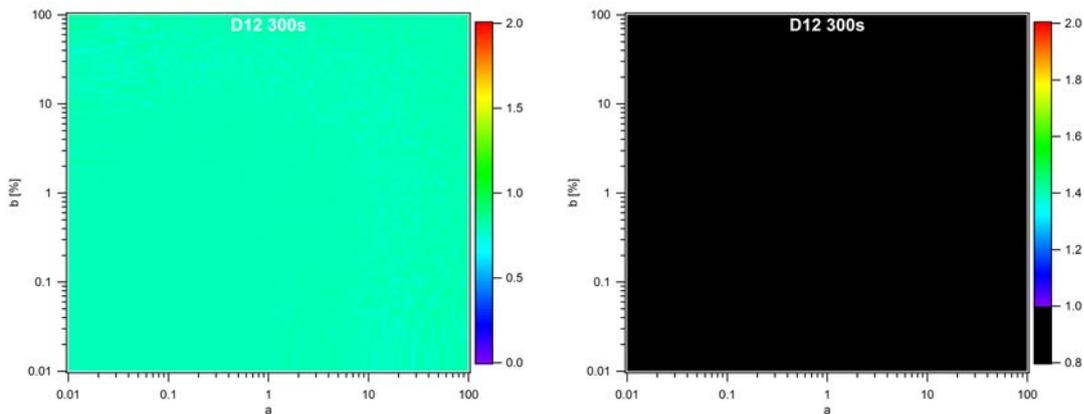
**Abbildung A.34:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D6 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



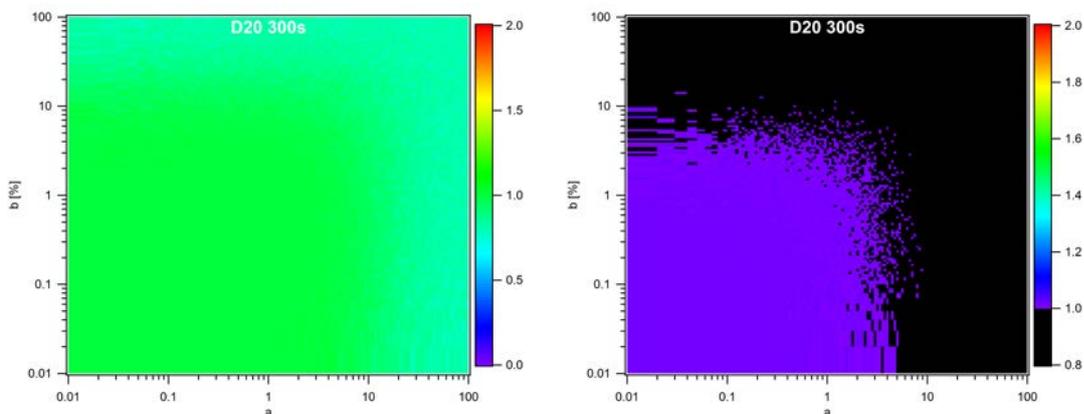
**Abbildung A.35:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D8 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



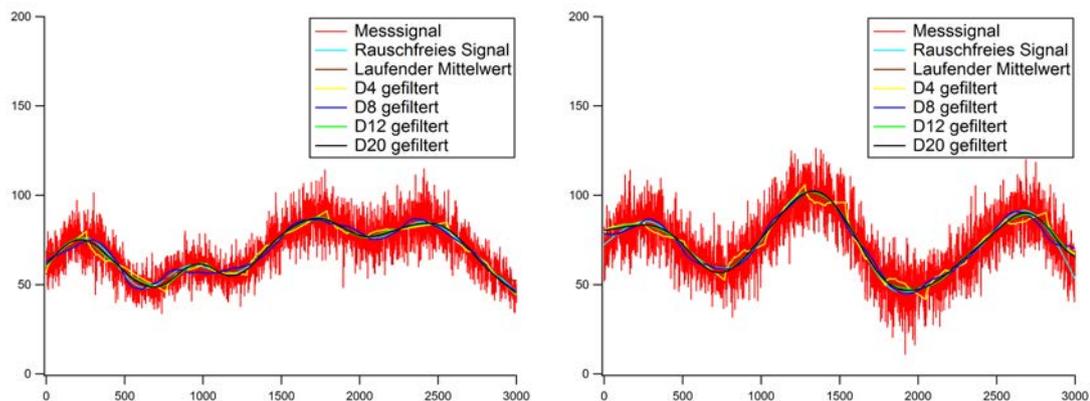
**Abbildung A.36:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D10 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



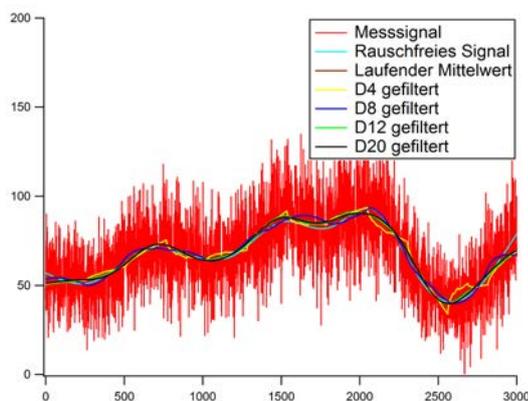
**Abbildung A.37:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D12 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



**Abbildung A.38:** Verhältnis der RMSE der Approximation des D20 Wavelets zum RMSE des laufenden Mittelwerts mit Standard-Skalierung (l.) bzw. angepasster Skalierung (r.), ausgewertet an diskreten Punkten mit Abstand von jeweils 300 s



**Abbildung A.39:** Simuliertes Signal und Messsignal, laufender Mittelwert und diverse DWT-Approximationen für mittlere Schwankungen; links:  $a = 1$ ,  $b = 10\%$ ; rechts:  $a = 10$ ,  $b = 1\%$



**Abbildung A.40:** Simuliertes Signal und Messsignal, laufender Mittelwert und diverse DWT-Approximationen für mittlere Schwankungen;  $a = 10$ ,  $b = 10\%$

A.2.6 Anwendung der DWT

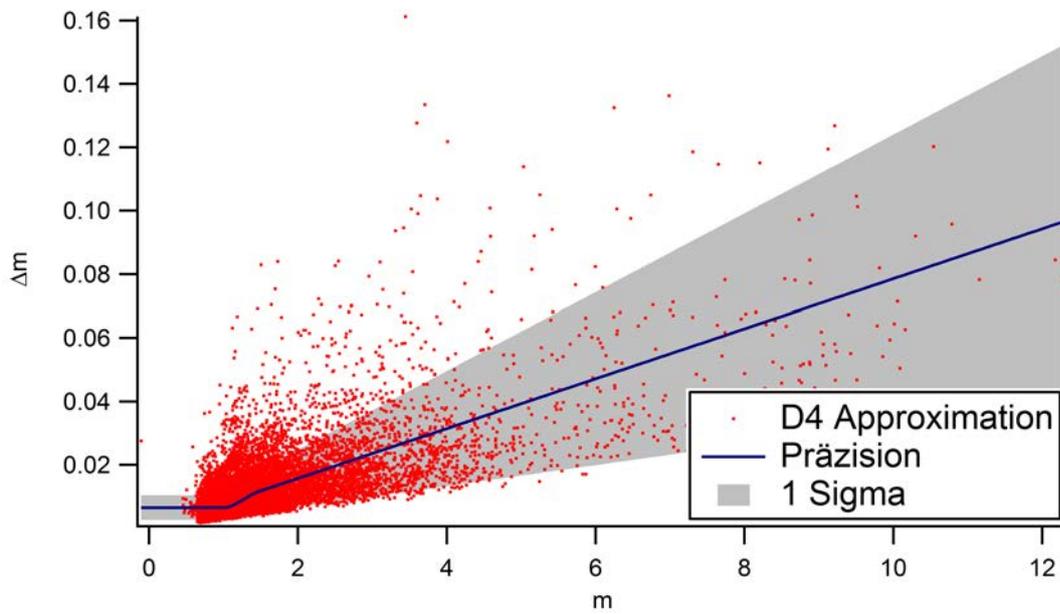


Abbildung A.41: Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 4 Wavelets

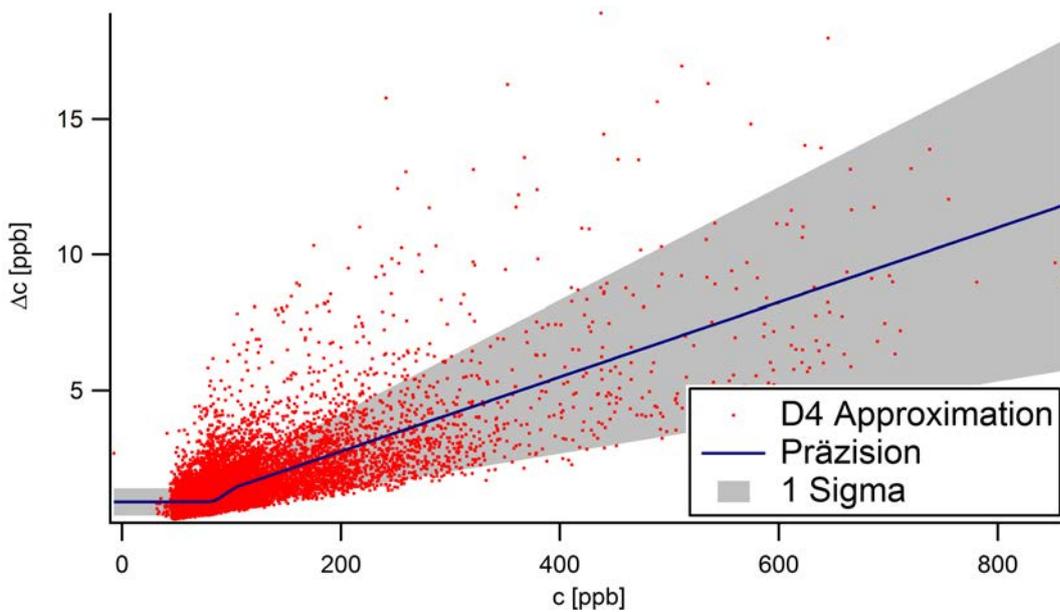
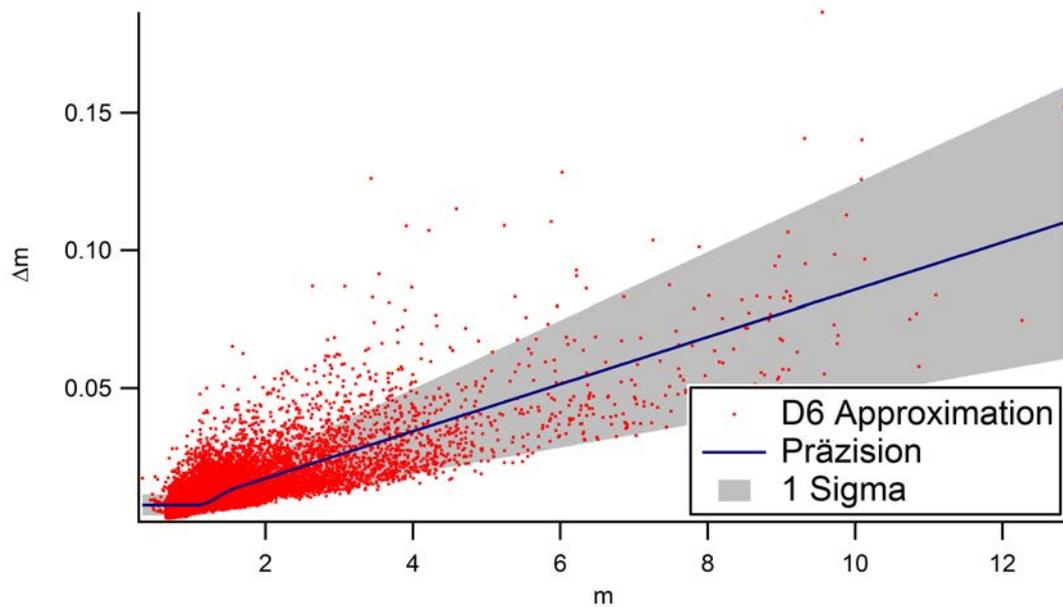
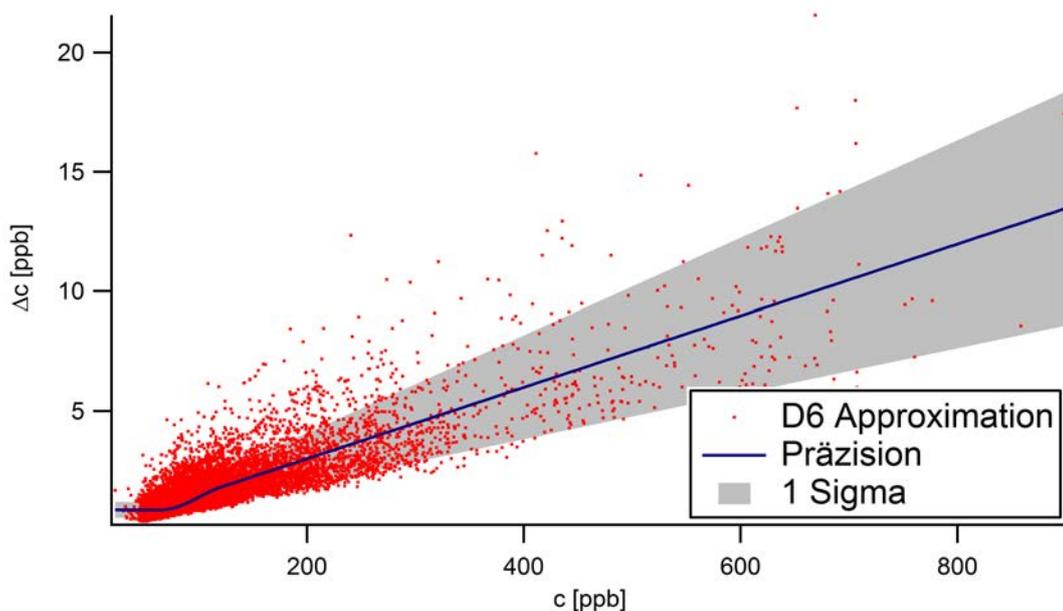


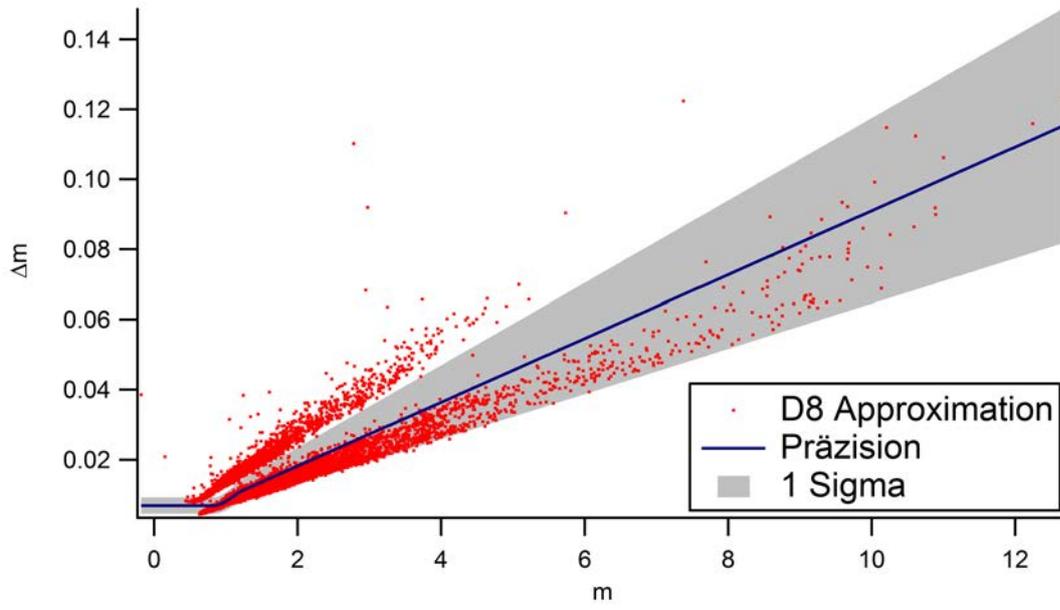
Abbildung A.42: Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 4 Wavelets



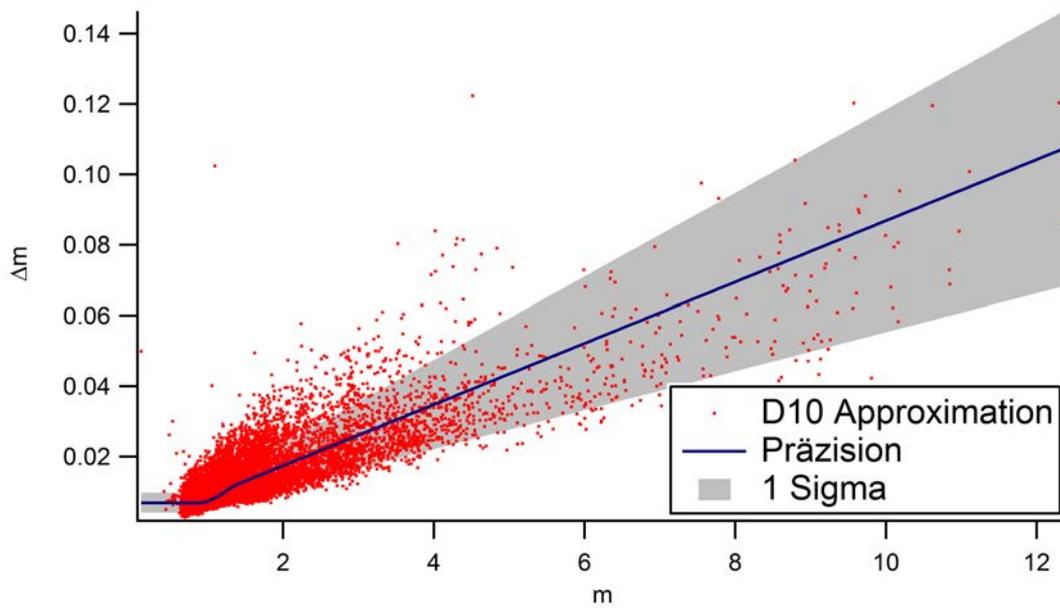
**Abbildung A.43:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 6 Wavelets



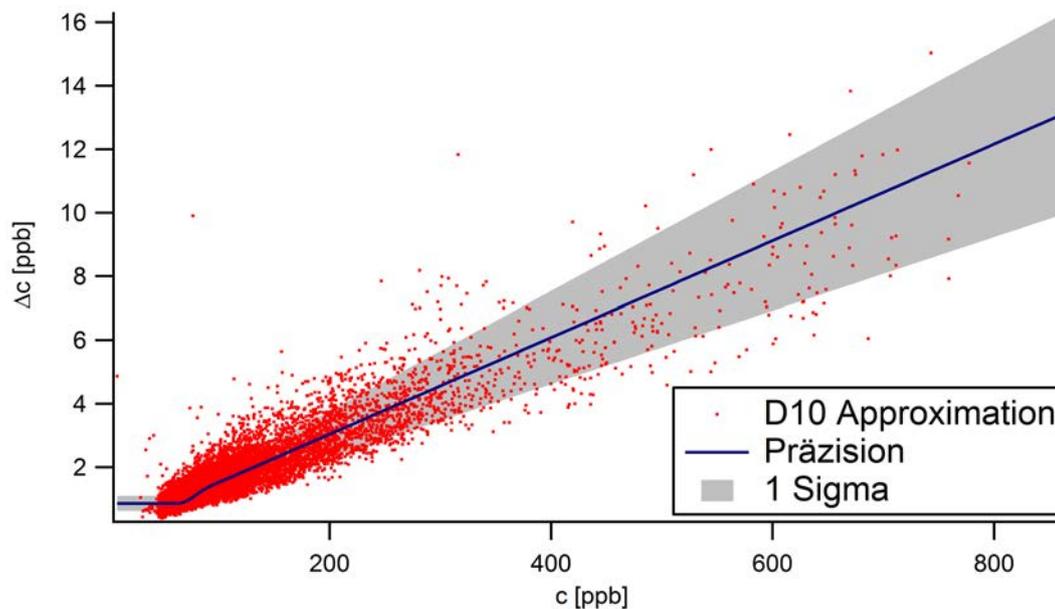
**Abbildung A.44:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 6 Wavelets



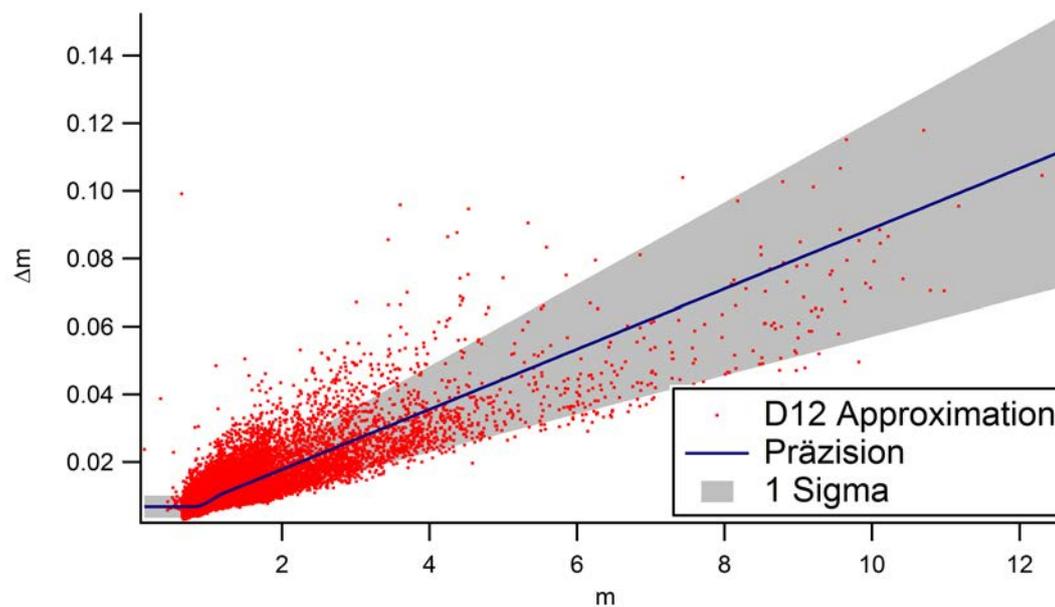
**Abbildung A.45:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 8 Wavelets



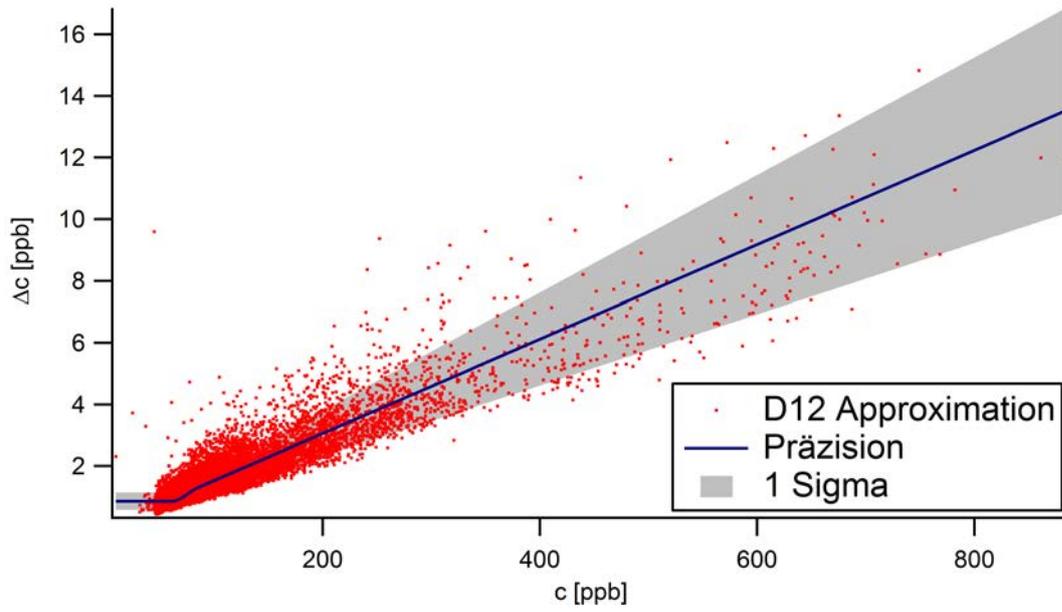
**Abbildung A.46:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 10 Wavelets



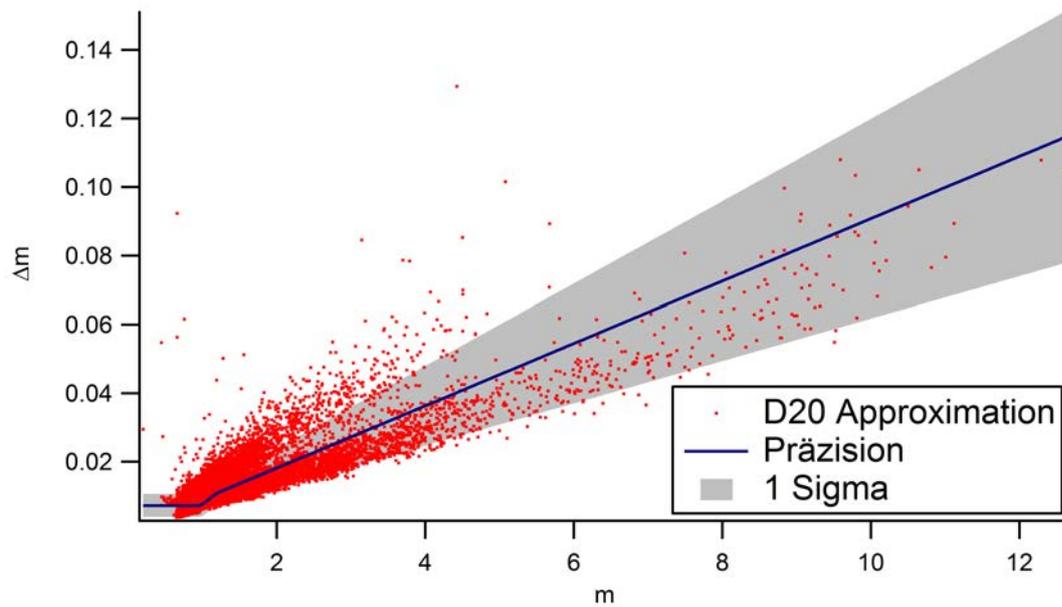
**Abbildung A.47:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 10 Wavelets



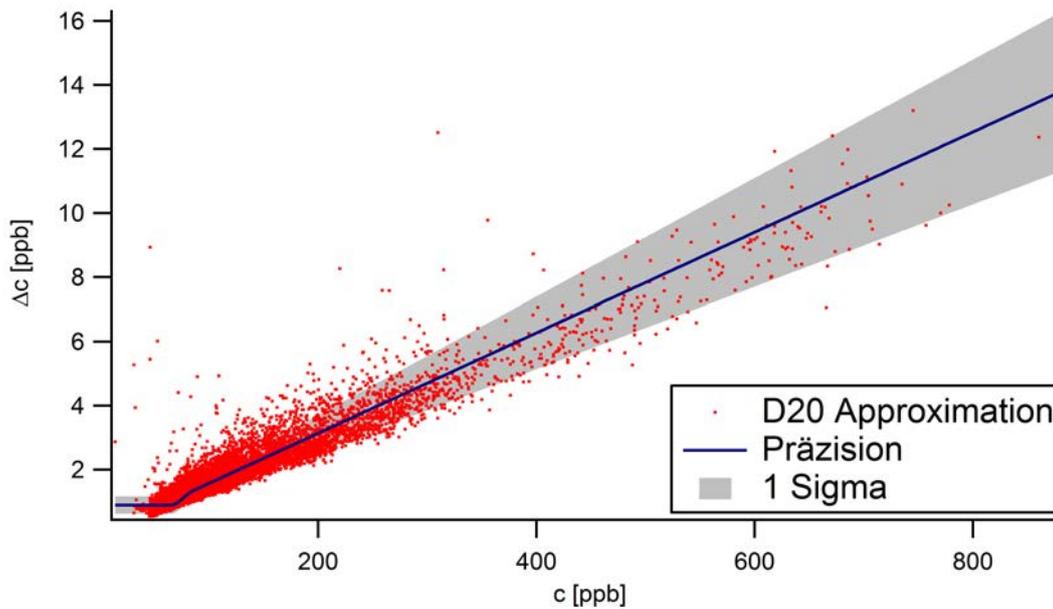
**Abbildung A.48:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 12 Wavelets



**Abbildung A.49:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 12 Wavelets



**Abbildung A.50:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Steigungen der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 20 Wavelets



**Abbildung A.51:** Bestimmung von Präzision und Detektionslimit der Mischungsverhältnisse der DWT-Approximation mithilfe des Daubechies 20 Wavelets

### A.3 Details zu Software und Algorithmen

Für die gesamte Auswertung der Daten wurde die Datenanalyse-Software IGOR Pro 6.3 von WaveMetrics verwendet, um Graphen zu erstellen, bereits implementierte Algorithmen anzuwenden, und mittels des integrierten C-basierten Compilers eigene Funktionen einzufügen.

Die CWT ist in IGOR bereits implementiert, eine Rücktransformation nach (3.7) wurde manuell hinzugefügt.

Die DWT wurde zum Errechnen der Fehler gemäß (A.8) ebenfalls manuell implementiert; bei einer Transformation wird das Signal zur Unterdrückung von Randeffekten in einen Datensatz eingebettet und mit den Randwerten aufgefüllt, dessen Länge dem Zweifachen der nächsthöheren Zweierpotenz der Datenpunkte entspricht:  $\tilde{n} = 2^{j+1}$  mit  $2^{j-1} < n \leq 2^j$ . Die Messdaten wurden in Abschnitte unterteilt, wenn größere Lücken zwischen den einzelnen Daten auftraten; kleinere Lücken wurden linear interpoliert und nach der Prozedur wieder entfernt.

Der verwendete Computer besitzt 32 GB RAM und einen 8-Core Intel® Xeon® CPU-E5 1630 v3 Prozessor mit einer Taktfrequenz von 3.7 GHz. Trotz Parallelisierung der Algorithmen auf 7 von 8 Kernen betrug die Gesamtlaufzeit für das Anwenden der CWT auf die Spektren über 10 Tage.

## B Literaturverzeichnis

- [BEL07] Jöran Bergh, Fredrik Ekstedt und Martin Lindberg. *Wavelets mit Anwendungen in Signal- und Bildbearbeitung*. Übers. von Manfred Stern. 2007.
- [Dau88] Ingrid Daubechies. “Orthonormal bases of compactly supported wavelets”. In: *Communications on Pure and Applied Mathematics* 41.7 (Okt. 1988), S. 909–996. ISSN: 1097-0312. DOI: 10.1002/cpa.3160410705.
- [Dau90] Ingrid Daubechies. “The wavelet transform, time-frequency localization and signal analysis”. In: *IEEE Transactions on Information Theory* 36.5 (Sep. 1990), S. 961–1005. ISSN: 0018-9448. DOI: 10.1109/18.57199.
- [Dem11a] Wolfgang Demtröder. “Emission und Absorption von Licht”. In: *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 5–41. DOI: 10.1007/978-3-642-21306-9\_2.
- [Dem11b] Wolfgang Demtröder. “Linienbreiten und Profile von Spektrallinien”. In: *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 43–68. DOI: 10.1007/978-3-642-21306-9\_3.
- [Dem13] Wolfgang Demtröder. “Doppler-begrenzte Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie mit Lasern”. In: *Laserspektroskopie 2: Experimentelle Techniken*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 1–59. DOI: 10.1007/978-3-642-21447-9\_1.
- [Fai+94] Jerome Faist u. a. “Quantum Cascade Laser”. In: *Science* 264.5158 (1994), S. 553–556. DOI: 10.1126/science.264.5158.553.
- [Far17] Saleh Faruque. “Frequency Modulation (FM)”. In: *Radio Frequency Modulation Made Easy*. Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 33–44. DOI: 10.1007/978-3-319-41202-3\_3.
- [Far92] Marie Farge. “Wavelet transforms and their applications to turbulence”. In: *Annual review of fluid mechanics* 24.1 (1992), S. 395–458.
- [Gor+17] I.E. Gordon u. a. “The HITRAN2016 molecular spectroscopic database”. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203 (2017). HITRAN2016 Special Issue, S. 3–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>.
- [Hea08] Dwayne Heard. *Analytical techniques for atmospheric measurement*. John Wiley & Sons, 2008.
- [Li+12] Jingsong Li u. a. “Real-time measurements of atmospheric CO using a continuous wave room temperature quantum cascade laser based spectrometer”. In: *Optics express* 20.7 (2012), S. 7590–7601.
- [LPF13] Jingsong Li, Uwe Parchatka und Horst Fischer. “Development of field deployable QCL sensor for simultaneous detection of ambient N2O and CO”. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 182 (2013), S. 659–667.
- [Mal89] Stephane G Mallat. “A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation”. In: *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence* 11.7 (1989), S. 674–693.
- [MKO93] S. D. Meyers, B. G. Kelly und J. J. O’Brien. “An Introduction to Wavelet Analysis in Oceanography and Meteorology: With Application to the Dispersion of Yanai Waves”. In: *Monthly Weather Review* 121.10 (1993), S. 2858–2866. DOI: 10.1175/1520-0493(1993)121<2858:AITWAI>2.0.CO;2.

- [Per+07] Linda Persson u. a. “Approach to optical interference fringes reduction in diode laser absorption spectroscopy”. In: *Applied Physics B* 87.3 (2007), S. 523–530.
- [RL81] J. Reid und D. Labrie. “Second-harmonic detection with tunable diode lasers — Comparison of experiment and theory”. In: *Applied Physics B* 26.3 (Nov. 1981), S. 203–210. DOI: 10.1007/BF00692448.
- [TC98] Christopher Torrence und Gilbert P. Compo. “A Practical Guide to Wavelet Analysis”. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 79.1 (1998), S. 61–78. DOI: 10.1175/1520-0477(1998)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2.

## C Danksagung

Hier möchte ich all denen danken, die durch ihre jeweilige Unterstützung das Gelingen dieser Bachelorarbeit erst möglich gemacht haben.

Ich danke meinen Gutachtern Prof. Windpassinger und Prof. Lelieveld für die Betreuung und die Unterstützung sowohl bei dieser Arbeit als auch im Studium.

Ich bedanke mich recht herzlich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fischer für die Unterstützung und das Beantworten sehr wichtiger Fragen, insbesondere Horst Fischer, Uwe Parchatka, Ivan Tadic und Laura Tomsche.

An dieser Stelle möchte ich der Evonik Stiftung für die großzügige Förderung im Rahmen des Deutschlandstipendiums danken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank geht an Sarah Röder für den allgemeinen persönlichen Beistand.

Ich danke außerdem meinen Korrekturlesern Maximilian Bubeck, Elisa Kron und Michaela Röder.