

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6413

**Ein Modell für die Zustandsverteilung von NO bei
nichtvorhandenem lokalem thermodynamischem Gleichgewicht
und dessen Nutzung zur Ableitung atmosphärischer Parameter
aus 5.3 μm Emissionsspektren***

Bernd Funke

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Ein Modell für die Zustandsverteilung von NO bei nichtvorhandenem lokalem thermodynamischem Gleichgewicht und dessen Nutzung zur Ableitung atmosphärischer Parameter aus 5.3 μm Emissionsspektren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Bernd Funke
aus Hannover

Tag der mündlichen Prüfung:
Referent:
Korreferent:

10. Dezember 1999
Prof. Dr. H. Fischer
Priv.-Doz. Dr. C. E. Blom

Zusammenfassung

Die Ableitung von atmosphärischen Parametern aus gemessenen Emissionsspektren ist aufgrund des Zusammenbruchs des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (engl.: local thermodynamic equilibrium, LTE) in den Zustandssystemen vieler emittierender Gase erheblich erschwert. Die non-LTE Zustandsverteilung, die sich unter diesen Bedingungen einstellt, ist nicht mehr über das Boltzmannsche Gesetz mit der lokalen kinetischen Temperatur verknüpft und muß daher modelliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell für die non-LTE Zustandsverteilung von NO entwickelt. Es berechnet die Zustandspopulationen der Vibrations-, Rotations- und Spinorbitfreiheitsgrade in einem atmosphärischen Höhenbereich von 0 bis 200 km. Alle bekannten Prozesse, welche die non-LTE Zustandsverteilung von NO beeinflussen, wurden berücksichtigt. Neben der Wechselwirkung mit dem atmosphärischen Strahlungsfeld sind dies a) Vibrationsübergänge durch Stöße zwischen NO und atomarem sowie molekularem Sauerstoff (VT und VV Prozesse), b) Rotationsübergänge durch die Stoßprozesse NO-N₂, NO-O₂ und NO-O (RT Prozesse), c) chemische Produktion von NO durch die Photolyse von NO₂ in der Stratosphäre und d) chemische NO Produktion durch die Reaktion N+O₂ → NO+O in der Thermosphäre. Mit Hilfe des entwickelten non-LTE Modelles wurden atmosphärische Zustandsverteilungen von NO bei verschiedenen geophysikalischen Bedingungen berechnet. Signifikante Abweichungen der Vibrationspopulationen von LTE wurden bei beleuchteten Verhältnissen bereits oberhalb der Tropopause festgestellt. Rotations- und Spin-LTE bricht bei vibrationsangeregtem NO oberhalb von ca. 115 km zusammen. Die non-LTE Zustandsverteilung von NO erweist sich als besonders sensitiv gegenüber Variationen der chemischen NO Produktionsraten durch NO₂+hν und N+O₂ sowie den Übergangsraten durch NO-O Stöße. In der Thermosphäre ist zusätzlich eine starke Abhängigkeit von den stoßbedingten Rotationsübergangsraten vorhanden.

Der Einfluß von verschiedenen non-LTE Prozessen auf atmosphärische Emissionsspektren bei 5.3µm wurde anhand von Simulationen für das satellitengetragene Michelson-Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung (MIPAS-ENVISAT) untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die Berücksichtigung von Rotations-Spin-non-LTE bei allen Tangentenhöhen zur korrekten Modellierung der gemessenen Spektren erforderlich ist. Auch der spektrale non-LTE Effekt durch NO Produktion aufgrund der NO₂ Photolyse ist mit dem MIPAS Instrument deutlich nachweisbar. Das entwickelte non-LTE Modell wurde auch zur Berechnung von atmosphärischen CO Zustandsverteilungen angewendet. Rotations-non-LTE tritt hier oberhalb von 80 km auf, wirkt sich aber in MIPAS-ENVISAT Emissionsspektren nicht aus.

Bei NO und CO wurde eine Beeinflussung der non-LTE Zustandsverteilungen durch die Volumenmischungsverhältnisse dieser Gase festgestellt, die ein spezielles non-LTE Verfahren für die Ableitung von NO und CO Profilen aus Emissionsspektren notwendig macht. Eine entsprechende Methode wurde entwickelt, welche außerdem die Inversion von non-LTE Prozeßparametern ermöglicht. Die Ableitbarkeit von atmosphärischen Parametern aus MIPAS-ENVISAT non-LTE Spektren mit der entwickelten Methode wurde untersucht. Die zu erwartene Genauigkeit für stratosphärisches NO liegt bei 0.4 bis 8 ppbv und ist in erster Linie durch instrumentelles Rauschen begrenzt. Aber auch systematische Fehler durch Unsicherheiten in der kinetischen Temperatur und der Bestimmung der

Beobachtungsgeometrie beeinträchtigen entscheidend das Ergebnis. Diese Fehler können jedoch teilweise durch Beschränkung auf Tangentenhöhen oberhalb von 15 km vermieden werden. Der entwickelte non-LTE Retrievalansatz vermeidet durch die Berücksichtigung von non-LTE erhebliche Modellfehler, die sonst den Fehler durch instrumentelles Rauschen bis zu 500% übertreffen können. Unsicherheiten der in diesem Ansatz verbleibenden non-LTE Modellparameter stellen eine sekundäre Fehlerquelle dar. Die Genauigkeit für die Bestimmung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch NO_2 Photolyse aus MIPAS Spektren wurde mit 85% abgeschätzt. Die chemische NO Produktionsrate $\text{N} + \text{O}_2$ kann mit einem Fehler von 51% abgeleitet werden. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß das simultane Retrieval von kinetischer Temperatur und NO in der Thermosphäre in einem Höhenbereich von 120 - 170 km prinzipiell möglich ist.

Abstract

A model for the NO state distribution at non-local thermodynamic equilibrium and its application to the retrieval of atmospheric parameters from 5.3 μm emission spectra

The retrieval of atmospheric parameters from measured emission spectra is affected by the breakdown of local thermodynamic equilibrium (LTE) in the state systems of many molecular emitters. The non-LTE state distribution appearing under those conditions is not related to the local kinetic temperature by Boltzmann's law and thus has to be modeled. In this work, a model for the non-LTE state distribution of NO has been developed. It calculates the state populations of vibrational, rotational, and spin orbit degrees of freedom in an atmospheric altitude region from 0 to 200 km. All known processes affecting the non-LTE state distribution of NO have been considered. Apart from the interaction with the atmospheric radiative field these are a) vibrational transitions due to collisions of NO with atomic and molecular oxygen (VV- and VT-processes), b) rotational transitions due to the collision processes NO-N₂, NO-O₂, and NO-O (RT-processes), c) chemical production of NO by the NO₂ photolysis in the stratosphere, and d) chemical production of NO by the reaction $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ in the thermosphere. The atmospheric NO state distribution has been calculated with the model developed for different geophysical conditions. Vibrational populations were found to significantly depart from LTE in the illuminated atmosphere above the tropopause. Rotational and spin LTE of vibrational excited NO breaks down above approximately 115 km. The non-LTE state distribution of NO is strongly sensitive to variations of the chemical NO production rate due to $\text{NO}_2 + h\nu$ and $\text{N} + \text{O}_2$, as well as to the transition rates due to NO+O collisions. In the thermosphere, there is an additional dependence on the rotational relaxation rates due to collisions.

The impact of different non-LTE processes to atmospheric emission spectra at 5.3 μm was investigated by means of simulations for the satellite borne Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS-ENVISAT). It has been found that consideration of rotational/spin non-LTE is necessary at all tangent heights in order to correctly model measured spectra. Also, the spectral non-LTE effect due to the NO production by NO₂ photolysis is detectable by the MIPAS instrument. The non-LTE model developed has also been applied to the calculation of CO state distributions. In this case, rotational non-LTE occurs above 80 km altitude, but the impact to MIPAS-ENVISAT emission spectra is negligible.

Non-LTE state distributions of NO and CO were found to depend on the volume mixing ratios of these species, raising the necessity of a dedicated non-LTE retrieval method for the inversion of NO and CO vertical distributions from measured emission spectra. Such a method has been developed, which additionally enables the retrieval of non-LTE process parameters. The retrievability of atmospheric parameter from MIPAS-ENVISAT spectra affected by non-LTE by means of the developed method was investigated. The expected accuracy for stratospheric NO is 0.4 to 8 ppbv and is mainly limited by instrumental noise. Furthermore, systematic error sources due to uncertainties of kinetic temperature and the determination of the instrument's line of sight significantly affect the results.

However, these errors can be partly avoided by restricting the scanning range to tangent heights above 15 km. Due to the explicit consideration of non-LTE, the non-LTE retrieval method developed avoids significant model errors which would exceed retrieval errors due to instrumental noise by up to 500%. Remaining retrieval errors due to uncertainties of non-LTE model parameter are negligible. The accuracy of the $\text{NO}(\nu = 1)$ production rate by NO_2 photolysis retrieved from MIPAS limb spectra has been estimated to 85%. The chemical $\text{N} + \text{O}_2$ production rate can be derived with an estimated accuracy of 85%. Further investigations have shown that the simultaneous retrieval of kinetic temperature and NO in the thermosphere is feasible in principle in an altitude range of 120 - 170 km.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die molekulare Zustandsverteilung im statistischen Gleichgewicht	4
2.1	Thermodynamische Gleichgewichtsverteilung in der kanonischen Gesamtheit	5
2.2	Stoßprozesse	6
2.3	Wechselwirkung zwischen Molekül und Strahlungsfeld	8
2.4	Molekulare Freiheitsgrade	12
2.5	Lokale thermische Prozesse	14
2.5.1	RT-Prozesse	14
2.5.2	VT-Prozesse	16
2.6	Lokale nicht-thermische Prozesse	16
2.6.1	Chemische Prozesse	17
2.6.2	Photodissoziation	18
2.6.3	Nicht-thermische Stoßprozesse	19
3	Strahlungsfeld und Strahlungsübertragung	20
3.1	Das Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht	20
3.2	Die Strahlungsübertragungsgleichung	21
3.2.1	Strahlungsübertragung unter LTE	23
3.2.2	Strahlungsübertragung unter non-LTE	23
4	Die statistische Gleichgewichtsverteilung in der Atmosphäre	25
4.1	Das Zustandssystem Erdatmosphäre	25
4.2	Erwärmungs- und Abkühlungsraten	27
4.3	Modellierung des atmosphärischen Strahlungsfeldes	29
4.4	Methoden zur Berechnung der molekularen Zustandsverteilung	31
4.4.1	Lokale Berechnungsmethode bei vorgegebenem Strahlungsfeld	32
4.4.2	Lineare Inversionsverfahren	34
4.4.3	Iterative Inversionsverfahren	36
5	Das non-LTE Modell für NO	37
5.1	Molekülspektroskopische Eigenschaften von NO	39
5.2	Die Wechselwirkung zwischen NO und dem Strahlungsfeld	41
5.3	RT-Prozesse	43
5.3.1	Bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen	44
5.3.2	Modellierung der RT-Relaxationsmatrix	45

5.4	VT- und VV-Prozesse	50
5.4.1	Bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen	50
5.4.2	Diskussion der Ergebnisse	53
5.5	Chemische Prozesse	54
5.6	Realisierung des non-LTE Modells	58
5.7	Zusammenstellung von Profilen atmosphärischer Zustandsgrößen	60
6	Die non-LTE Zustandsverteilung von NO	64
6.1	Zustandsverteilung des Vibrationsfreiheitsgrades	65
6.2	Zustandsverteilung des Rotations- und Spinfreiheitsgrades	69
6.3	Optimierung des Zustandsvektors	74
6.4	Einfluß des Strahlungsfeldes	75
6.5	Einfluß von RT-Prozeßparametern	78
6.6	Der Einfluß von VT- und VV-Prozeßparametern	79
6.7	Einfluß von chemischen Prozeßparametern	81
6.8	Einfluß der kinetischen Temperatur	83
6.9	Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen	84
6.10	Thermosphärische Abkühlungsraten durch NO Vibrationsübergänge	86
6.11	Beeinflussung von MIPAS-ENVISAT Spektren bei 5.3 μm durch non-LTE	88
7	Anwendung des non-LTE Modells auf CO	95
7.1	Modellierung der non-LTE Prozesse bei CO	96
7.2	Die non-LTE Zustandsverteilung von CO	97
7.3	Vergleiche mit anderen Modellen	100
7.4	Beeinflussung von MIPAS-ENVISAT Spektren bei 4.6 μm durch non-LTE	103
8	Inversion von Emissionsspektren unter non-LTE	106
8.1	Non-LTE- und Vorwärtsmodell im Retrievalprozeß	108
8.2	Optimierungsalgorithmus und diagnostische Hilfsmittel	109
8.3	Optimierung des Meßvektors	112
9	Ableitbarkeit atmosphärischer Parameter aus MIPAS-ENVISAT Spektren bei 5.3 μm	114
9.1	Retrieval von stratosphärischen NO Profilen	117
9.2	Das Retrieval der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch die NO_2 Photolyse	127
9.3	Retrieval von thermosphärischen Parametern	128
10	Schlußfolgerungen und Ausblick	137
	Literaturverzeichnis	141
	Abbildungsverzeichnis	149
	Tabellenverzeichnis	152
	Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen	153

Kapitel 1

Einleitung

Bedrohliche Klimaveränderungen, namentlich die globale Erwärmung der Atmosphäre und der massive Abbau stratosphärischen Ozons insbesondere in der Südhemisphäre, haben die Menschheit in den letzten Jahrzehnten alarmiert. Heutzutage bestehen kaum Zweifel, daß diese Änderungen zu einem großen Teil durch menschliche Aktivitäten verursacht oder zumindest begünstigt werden. Es existieren daher intensive Bemühungen zur Erforschung der zugrunde liegenden komplizierten Abläufe in der Atmosphäre mit dem Ziel, den anthropogenen Einfluß besser zu charakterisieren und Vorhersagen für die mittel- und langfristige Entwicklung des globalen Klimas treffen zu können.

Eine wichtige Rolle kommt dabei der globalen Erfassung von Struktur und Zusammensetzung der Atmosphäre mittels Horizontsondierung durch Messung von IR Emissionsspektren zu. Zahlreiche ballon-, flugzeug- und satellitengestützte Experimente dieser Art wurden in den letzten Jahren erfolgreich durchgeführt, so zum Beispiel Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder (ISAMS), Cryogenic Infrared Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) und Michelson-Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung (MIPAS) Experimente vom Flugzeug und Ballon [1–3]. Emissionsspektroskopie ist im Gegensatz zu Okkultationsverfahren nicht auf die Sonne als Quellstrahlung angewiesen und erlaubt daher eine wesentlich höhere zeitliche und räumliche Abdeckung der Atmosphäre.

Die Ableitung (Retrieval) von Volumenmischungsverhältnissen atmosphärischer Gase aus Emissionsspektren erfordert Kenntnis über die Zustandsverteilung der an den gemessenen Strahlungsübergängen beteiligten Zustände. Diese Verteilung ist bei Vorhandensein des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (engl.: local thermodynamic equilibrium, LTE) über das Boltzmannsche Gesetz mit der kinetischen Temperatur verknüpft. Die Annahme von LTE ist jedoch im allgemeinen oberhalb von ca. 50 km und bei einigen Spurengasen bereits in der Stratosphäre nicht mehr gültig. Man spricht dann von einer non-LTE Situation. Die bei non-LTE existierenden Zustandsverteilungen beeinflussen gemessene Emissionsspektren auch bei Tangentenhöhen, die weit unterhalb der oben genannten kritischen Grenze liegen. Für die korrekte Ableitung von Spurengasprofilen aus Emissionsspektren ist es daher in vielen Fällen notwendig, die non-LTE Zustandsverteilungen für die emittierenden Gase zu modellieren.

Die Berechnung der non-LTE Zustandsverteilungen von atmosphärischen Gasen erfordert die Lösung der stationären Bilanzgleichung aller relevanten molekularen Zustände unter Berücksichtigung verschiedenartiger zwischenmolekularer Prozesse und der Wechsel-

wirkung der Moleküle mit dem Strahlungsfeld. Letzteres führt zu einer nichtlokalen Kopplung der Zustandsbilanzen, welche die numerische Berechnung der non-LTE Zustandsverteilungen enorm erschweren kann. Es existiert bereits eine große Anzahl von non-LTE Modellen für wichtige atmosphärische Spurengase, unter anderem CO_2 , H_2O , O_3 , CO , CH_4 , HNO_3 und NO_2 [4–11].

Oft ist für die Ableitung von Spurengasprofilen aus non-LTE Emissionsspektren nicht ausreichend, die non-LTE Zustandsverteilung im Vorfeld der Datenauswertung zu modellieren. So hat zum Beispiel die CO Auswertung von ISAMS Daten gezeigt, daß die Kopplung von CO Zustandsbilanzen verschiedener atmosphärischer Höhen durch Strahlungsübertragung eine Abhängigkeit der lokalen Zustandsbilanzen vom gesamten CO Profil erzeugt, welche die Anwendung klassischer Retrievalansätze wesentlich erschwert [12]. Hier zeigt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung spezieller non-LTE Retrievalmethoden.

Die Modellierung von non-LTE Zustandsverteilungen und die damit verbundene Erforschung von non-LTE-relevanten Prozessen ist aber nicht nur im Hinblick auf die Ableitung von atmosphärischen Zustandsgrößen aus gemessenen Emissionsspektren interessant. Energetische Austauschprozesse in der mittleren und oberen Atmosphäre, insbesondere die Energieaufnahme und -abgabe durch Strahlungsprozesse ist weitgehend durch die non-LTE Zustandsverteilungen der atmosphärischen Gase beeinflusst. Die Erforschung des Energiehaushaltes in diesem weiten Atmosphärenbereich erfordert daher ebenfalls die Kenntnis der non-LTE Zustandsverteilungen.

Ein sehr wichtiges Spurengas, dessen Zustandsverteilung in der Atmosphäre stark von einer LTE Verteilung abweicht, ist NO . Dieses Gas bildet zusammen mit NO_2 das sogenannte NO_x , welches in der Stratosphäre eine wichtige Rolle in der Ozonchemie spielt. Im katalytischen NO_x Zyklus wird stratosphärisches Ozon abgebaut. Auf der anderen Seite reduziert NO_x die Ozonzerstörung im ClO_x Zyklus durch die chemische Bindung von ClO und NO_2 zu Chlornitrat. Die Umwandlung von NO_x in das Reservoirgas HNO_3 durch heterogene Chemie in polaren stratosphärischen Wolken (PSC) trägt zur sogenannten Denoxifizierung im Polarwirbel bei. Dieser gestörten NO_x Chemie wird eine wichtige Rolle bei der Entstehung des polaren 'Ozonlochs' beigemessen [13].

Aufgrund hoher thermosphärischer Teilchendichten trägt NO durch seine $5.3\mu\text{m}$ Emission wesentlich zur Abkühlung der oberen Atmosphäre bei. Der Abwärtstransport von thermosphärischen NO in die mittlere Atmosphäre während der Polarnacht wird als eine mögliche Quelle für stratosphärisches NO_x diskutiert [14]. Thermosphärisches NO ist daher sowohl für die Erforschung der Energiebilanz in der oberen Atmosphäre als auch für die stratosphärische Ozonchemie von großer Bedeutung.

Es ist seit längerem bekannt, daß sich die NO Vibrationszustandsverteilung in weiten Höhenbereichen bis hinab zur Stratosphäre in non-LTE befindet. Kaye und Kumer [15] zeigten, daß photochemische Produktion von NO aus NO_2 zu einer signifikanten Erhöhung der stratosphärischen $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen gegenüber dem LTE Fall führen kann. Die Auswertung von Cryogenic Infrared Radiance for Shuttle (CIRRIS) Daten hat weiterhin gezeigt, daß thermosphärisches NO sich nicht nur in Vibrations-non-LTE befindet, sondern auch Rotations- und Spinfreiheitsgrade starke Abweichungen von LTE Zustandsverteilungen aufweisen [16–18].

Es leuchtet ein, daß non-LTE Zustandsverteilungen von NO in einem weiten Höhenbereich der Atmosphäre bei der Ableitung atmosphärischer NO Volumenmischungsverhält-

nisse aus Emissionsspektren berücksichtigt werden müssen. Thermosphärisches Rotations- und Spin-non-LTE beeinflusst aufgrund der hohen NO Teilchendichten in diesem Höhenbereich selbst die Ableitung von stratosphärischem NO, da thermosphärische Emissionen sich dem stratosphärischen Signal in den Messungen überlagern. Ein non-LTE Modell für NO, welches Rotations- und Spinpopulationen mitberücksichtigt, stand bisher nicht zur Verfügung. Die chemische Produktion von angeregtem NO, insbesondere durch die Photolyse von NO₂ in der Stratosphäre, führen zu einer Abhängigkeit der NO Vibrationszustandsverteilung vom NO Volumenmischungsverhältnis, so daß ein spezieller non-LTE Retrievalansatz bei der Ableitung von stratosphärischen NO Profilen erforderlich ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist in erster Linie die Entwicklung eines non-LTE Modells für NO, welches die Erfordernisse für die Anwendung im Retrieval von stratosphärischem NO aus gemessenen Emissionsspektren erfüllt. Dieses Modell soll Vibrations-, Rotations- und Spinpopulationen von NO in einem weiten Höhenbereich von der Troposphäre bis zur oberen Thermosphäre erfassen. Es soll alle bekannten chemischen, Strahlungs- und Stoßprozesse mit hoher Genauigkeit berücksichtigen. Die Sensitivität der NO Zustandsverteilungen, sowie der bei Fernerkundungsexperimenten gemessenen Emissionsspektren bezüglich der verschiedenen non-LTE Prozesse soll anhand von Simulationen mit dem entwickelten Modell untersucht werden. Die globalen Einsatzmöglichkeiten dieses Modelles sollen durch Anwendung auf die Berechnung der non-LTE Vibrations- und Rotationszustandsverteilungen von CO dokumentiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Bereitstellung eines speziellen non-LTE Retrievalansatzes für die Auswertung von Emissionsspektren, der die Abhängigkeit der non-LTE Zustandsverteilung des emittierenden Gases von den Ableitungsparametern beim Retrieval von Volumenmischungsverhältnissen oder der Temperatur berücksichtigt. Die Realisierbarkeit des Retrievals von stratosphärischen NO Profilen aus 5.3 μm Emissionsspektren des zukünftigen MIPAS-ENVISAT Experiments mit dem entwickelten Retrievalansatz soll untersucht und die zu erwartende Genauigkeit der Ergebnisse abgeschätzt werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten non-LTE Retrievalmethode wie zum Beispiel das direkte Retrieval von non-LTE Prozeßparametern oder von kinetischer Temperatur und NO in der Thermosphäre sollen überprüft werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil (Kapitel 2 - 4) werden theoretische Grundlagen der stationären Zustandsverteilung und der non-LTE Mechanismen von Molekülen beschrieben. In Hinblick auf eine fehlende Gesamtdarstellung dieses Themenbereichs in der Literatur wurde dabei versucht, eine möglichst ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen zu geben. Dabei mußte natürlich ein Kompromiß zwischen Vollständigkeit und Detailliertheit eingegangen werden. Im zweiten Teil (Kapitel 5 - 7) erfolgt die Beschreibung des entwickelten non-LTE Modells. Hier wird die atmosphärische non-LTE Zustandsverteilung von NO diskutiert und die Einflüsse aller relevanten non-LTE Prozesse auf die NO(ν, J, Ω) Populationen, sowie auf gemessene Emissionsspektren beschrieben. Diese Diskussion wird mit weniger Ausführlichkeit auf die Vibrations- und Rotationspopulationen von CO ausgedehnt. Im dritten Teil (Kapitel 8 und 9) wird der entwickelte non-LTE Retrievalansatz für die Auswertung von gemessenen non-LTE Emissionsspektren vorgestellt und die Ableitbarkeit von stratosphärischem NO und anderen Zustandsparametern aus zukünftigen MIPAS-ENVISAT Daten diskutiert.

Kapitel 2

Die molekulare Zustandsverteilung im statistischen Gleichgewicht

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der stationären Zustandsverteilung eines Gases bzw. einer Teilchensorte als Teilsystem innerhalb des komplexen Gesamtsystems Erdatmosphäre, welches aus einer Vielzahl unterschiedlicher Teilchensorten besteht, die untereinander und mit dem zusätzlich vorhandenen Strahlungsfeld in Wechselwirkung stehen. Da eine Lösung für das Gesamtsystem praktisch nicht zu erreichen ist, müssen Lösungen für Teilsysteme unter gegebenen, allerdings räumlich variablen Randbedingungen gesucht werden. Unter Annahme horizontaler Homogenität in der Atmosphäre sind solche Randbedingungen durch feste Vertikalprofile der Zustandsgrößen Temperatur $T(z)$, Druck $p(z)$ und den Teilchendichten $N_i(z)$ der unterschiedlichen Teilchensorten i gegeben.

Hauptträger der zwischenmolekularen Wechselwirkung sind Stoßprozesse, welche zu einer Umverteilung der Zustände innerhalb des betrachteten Teilsystems führen. Aber auch die Erzeugung, bzw. Umwandlung eines Moleküls der betrachteten Teilchensorte durch chemische Reaktionen stellt eine zwischenmolekulare Wechselwirkung dar, die die Zustandsverteilung des Teilsystems beeinflusst, in diesem Fall allerdings unter Änderung der Teilchenzahl der Reaktionspartner. Zwischenmolekulare Prozesse wirken aufgrund der geringen Wechselwirkungsreichweite und der niedrigen mittleren freien Weglänge zwischen einzelnen Prozessen lokal, d.h., sie können in einem lokalen System beschrieben werden, in dem die Zustandsgrößen p und T konstant sind. Dieses System kann in der Atmosphäre durch ein kleines Volumenelement dV mit homogener Druck- und Temperaturverteilung veranschaulicht werden. Sind chemische Prozesse vernachlässigbar oder im quasi-stationären Gleichgewicht, dann können auch die Teilchendichten $N_i(z)$ als aufgeprägte Größen angenommen werden, da Transport- und Diffusionsprozesse in der Zeitskala der Stoßprozesse eine untergeordnete Rolle spielen. Den sich in einem solchen System einstellenden Gleichgewichtszustand bezeichnet man als lokales thermodynamisches Gleichgewicht.

Im Gegensatz zu zwischenmolekularen Prozessen läßt sich die Wechselwirkung der Teilchen über das Strahlungsfeld in der Atmosphäre aufgrund der hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes nicht lokal beschreiben. Obwohl Absorption und Emission lokale Prozesse sind und die Intensität des Strahlungsfeldes lokal definiert ist, so ist das Strahlungsfeld selbst durch die Wechselwirkung mit Teilchen in der ganzen Atmosphäre

bestimmt und somit eine Funktion von $T(z)$, $p(z)$ und $N_i(z)$ in allen Höhen z . Ein lokaler thermodynamischer Gleichgewichtszustand (LTE) kann sich bei Vorhandensein eines Strahlungsfeldes nur dann einstellen, wenn die Wechselwirkung der Teilchen mit dem Strahlungsfeld auf der Zeitskala der zwischenmolekularen Wechselwirkung vernachlässigbar ist oder deren Reichweite (bei sehr hohen optischen Dicken) hinreichend klein ist.

2.1 Thermodynamische Gleichgewichtsverteilung in der kanonischen Gesamtheit

Allgemein ist der Zustand eines Systems von Teilchen ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand, wenn sich die Entropie S nicht mit der Zeit ändert. Das Gleichgewicht ist stabil, wenn die Entropie ihren Maximalwert annimmt. Eine hinreichende Gleichgewichtsbedingung für die statistische Zustandsverteilung ρ in diesem System lautet

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.1)$$

denn dann hängen weder ρ noch die Mittelwerte beliebiger Zustandsgrößen von der Zeit ab, also insbesondere nicht die Entropie. Diese Bedingung ist nur für Zustandsverteilungen erfüllt, die ausschließlich von der Energie abhängen:

$$\rho = \rho(E). \quad (2.2)$$

Das lokal definierte homogene Luftpaket in der Atmosphäre kann man sich als ein System mit festem Volumen V und fester Teilchenzahl N vorstellen, bei dem der Mittelwert der Energie vorgegeben ist. Ein solches System nennt man eine kanonische Gesamtheit. Die Wahrscheinlichkeit $\rho_i(E_i)$ für den Zustand i mit der Energie E_i in der betrachteten Gesamtheit mit der größten Entropie bei vorgegebener mittlerer Energie läßt sich mittels Variationsrechnung unter Ausnutzung des Boltzmannschen Prinzips $S = -k \sum_i \rho_i \ln \rho_i$ (k = Boltzmannkonstante) ableiten. Die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die sogenannte Boltzmann-Verteilung

$$\rho_i(E_i) = \frac{1}{Z} \exp(-\lambda_E E_i) \quad (2.3)$$

mit dem Lagrange-Parameter λ_E und der Zustandssumme Z :

$$Z = \sum_i \exp(-\lambda_E E_i). \quad (2.4)$$

In der Quantenmechanik sind ρ_i die Eigenwerte des Dichteoperators, der im Gleichgewicht diagonal ist.

Der Lagrange-Parameter λ_E ist über die Boltzmannkonstante k mit der makroskopischen Zustandsgröße Temperatur verknüpft:

$$\lambda_E = \frac{1}{kT}. \quad (2.5)$$

Bringt man abgeschlossene Teilsysteme j , die jedes für sich im Gleichgewicht sind und sich bei gegebenen mittleren Energien durch die Lagrange-Parameter $\lambda_{E,j}$ auszeichnen, in thermischen Kontakt, so stellt sich ein Austauschgleichgewicht ein, so daß die Verteilungsparameter $\lambda_{E,j}$ für alle Teilsysteme gleich sind. Die ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß im thermischen Gleichgewicht alle Teilsysteme die gleiche Temperatur besitzen (nullter Hauptsatz der Thermodynamik).

2.2 Stoßprozesse

Stöße zwischen zwei Molekülen A und B führen im allgemeinen zu einer Zustandsänderung von A und B. Die Zahl der Stöße pro Volumenelement dV und Zeitintervall dt , die zu einem Übergang vom gemeinsamen Anfangszustand der Moleküle A und B $|a, b\rangle$ in den Zustand $|a', b'\rangle$ führen, ist gegeben durch

$$w(a', b'; a, b) \rho_a^A \rho_b^B N_A N_B, \quad (2.6)$$

wobei N_A und N_B die konstanten Teilchendichten der Moleküle A und B sind. ρ^A und ρ^B sind die zugehörigen Zustandsverteilungen. $w(a', b'; a, b)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit für den Zustandsübergang $|a, b\rangle \rightarrow |a', b'\rangle$. Diese Übergangswahrscheinlichkeit ist zeitumkehrinvariant, d.h. sie ändert sich nicht unter Vertauschung von Anfangs- und Endzustand:

$$w(a', b'; a, b) = w(a, b; a', b'). \quad (2.7)$$

Gl. 2.7 bezeichnet man als Mikro-Reversibilitätsbeziehung.

Eine weitere Eigenschaft von $w(a', b'; a, b)$ läßt sich aus der Unitarität der quantenmechanischen Streumatrix S ableiten, deren Matrixelemente über die Beziehung $|S_{a', b'; a, b}|^2 = w(a', b'; a, b)$ mit den Übergangswahrscheinlichkeiten verknüpft sind. Die Unitaritätsbedingung lautet $S^+ S = \mathbf{1}$ (S^+ ist hermitisch adjungiert), woraus folgt:

$$\sum_{a'} \sum_{b'} |S_{a', b'; a, b}|^2 = \sum_{a'} \sum_{b'} w(a', b'; a, b) = 1. \quad (2.8)$$

Diese Beziehung ist letztendlich die Normierungsbedingung für die Wahrscheinlichkeit: Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Übergänge von einem gegebenen Anfangszustand $|a, b\rangle$ ist eins.

Hier interessiert nur die Zustandsverteilung des Moleküls A als Teilsystem, welches mit einem anderen System B mit fest vorgegebener, stationärer Zustandsverteilung in Wechselwirkung steht. Die Gesamtzahl der Stöße pro Zeitintervall dt , die zu einem Zustandsübergang $|a\rangle \rightarrow |a'\rangle$ des Moleküls A führen, erhält man aus Gl. 2.6 durch Summation über alle möglichen Anfangs- und Endzustände der Moleküle B. Man definiert nun die Übergangswahrscheinlichkeit $U_{a', a}$ für den Stoßübergang $|a\rangle \rightarrow |a'\rangle$ als

$$U_{a', a} = \sum_b \sum_{b'} w(a', b'; a, b) \rho_b^B. \quad (2.9)$$

Da die stationäre Zustandsverteilung ρ^B gemäß Gl. 2.2 nur von der Energie E_b abhängt, gilt $\rho_b^B = \rho^B(E_b)$. Aufgrund der Energieerhaltung $E_a + E_b = E_{a'} + E_{b'}$ läßt sich die Zustandswahrscheinlichkeit für $|b'\rangle$ durch $\rho_{b'}^B = \rho^B(E_b + E_a - E_{a'})$ ausdrücken. Ist B nun ein thermodynamisches Gleichgewichtssystem der Temperatur T , so ist die Zustandsverteilung ρ^B durch Gl. 2.3 gegeben. In diesem Fall sind die Zustandswahrscheinlichkeiten für $|b\rangle$ und $|b'\rangle$ über die Beziehung

$$\rho_{b'}^B = \rho_b^B \exp\left(-\frac{(E_a - E_{a'})}{kT}\right) \quad (2.10)$$

verknüpft. Mit Gl. 2.7 lautet dann das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für die Übergangswahrscheinlichkeiten $U_{a',a}$ und $U_{a,a'}$ bei Stoßwechselwirkung mit einem thermodynamischen Gleichgewichtssystem:

$$U_{a',a} = U_{a,a'} \exp\left(\frac{E_a - E_{a'}}{kT}\right). \quad (2.11)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 2.8 und der Identität $\sum_b \rho_b^B = 1$ läßt sich auch für $U_{a',a}$ die Normierungsbedingung

$$\sum_{a'} U_{a',a} = 1 \quad (2.12)$$

herleiten.

Die Matrix $\mathbf{W} = \mathbf{U} - \mathbf{1}$ mit $W_{a',a} = U_{a',a} - \delta_{a',a}$ ist die sogenannte Relaxationsmatrix. Die Elemente $W_{a',a}$ beschreiben für $a' \neq a$ die Erzeugungswahrscheinlichkeit und die Diagonalelemente

$$W_{a,a} = -\sum_{a'} W_{a',a} \quad (2.13)$$

beschreiben die Vernichtungswahrscheinlichkeit des Zustands a' durch einen Stoß. Multipliziert man \mathbf{W} mit der Teilchendichte der Stoßpartner, so ergeben sich die Produktionsraten $W_{a',a} N_B$ und die Verlustraten $W_{a,a} N_B$ des Molekülzustands a und damit für die zeitliche Änderung der Zustandsverteilung ρ des Moleküls A:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathbf{W} N_B \rho. \quad (2.14)$$

Im stationären Gleichgewicht ist die zeitliche Änderung der Zustandsverteilung gleich null und damit

$$\mathbf{W} N_B \rho = 0. \quad (2.15)$$

Das ist die statistische Gleichgewichtsgleichung für die mit B wechselwirkende Teilchensorte A ohne chemische und Strahlungswechselwirkung. Als Konsequenz der Bedingungen Gl. 2.11 und Gl. 2.12 ist die einzige, nichttriviale Lösung dieser Gleichung für ρ die Boltzmannverteilung (Gl. 2.3) mit der Temperatur des Gleichgewichtssystems B. Das Teilchensystem A befindet sich also aufgrund der Stoßwechselwirkung im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem System B. Molekulare Stöße sind daher in erster Linie verantwortlich für das Austauschgleichgewicht, welches sich zwischen verschiedenen Teilsystemen im thermischen Kontakt einstellt.

Sind Stöße mit Molekülen verschiedener Teilchensorten möglich, so muß Gl. 2.15 in folgender Form verallgemeinert werden:

$$\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k \rho = 0, \quad (2.16)$$

wobei die Summe über sämtliche Stoßpartner k mit den Teilchendichten N_{coll}^k läuft.

Die Matrixelemente $W_{a',a}$ werden auch häufig als Ratenkoeffizienten (engl: *rate coefficient*) bezeichnet. Dabei hat sich die Bezeichnung und $k'_{a',a}$ für energetisch aufwärtsgerichtete Übergänge ($E_a < E_{a'}$) und $k_{a',a}$ für energetisch abwärtsgerichtete Übergänge

($E_a > E_{a'}$) eingebürgert. Bei letzterem spricht man auch von *quenching rates*. Die Einheit des Ratenkoeffizienten ist $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die Ratenkoeffizienten lassen sich auch durch die Stoßwirkungsquerschnitte $\sigma_{a',a}(v_{rel})$ ausdrücken, die von der Relativgeschwindigkeit v_{rel} der stoßenden Teilchen abhängen:

$$k_{a',a} = \int \sigma_{a',a}(v_{rel}) v_{rel} f(v_{rel}) dv_{rel}. \quad (2.17)$$

$f(v_{rel})$ ist dabei die Verteilungsfunktion der Relativgeschwindigkeiten, die im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Maxwellverteilung

$$f(v_{rel}) = 4\pi(\mu/2\pi kT)^{3/2} v_{rel}^2 \exp(-\mu v_{rel}^2/2kT) \quad (2.18)$$

gegeben ist, mit der reduzierten Masse des Stoßsystems μ . Da $f(v_{rel})$ eine Funktion der Temperatur ist, sind auch die Ratenkoeffizienten $k_{a',a}$ im allgemeinen temperaturabhängig.

2.3 Wechselwirkung zwischen Molekül und Strahlungsfeld

Wechselwirkungen zwischen Molekülen und dem elektromagnetischen Strahlungsfeld beruhen auf Zustandsübergängen des Moleküls, die durch Absorption bzw. Emission von Photonen hervorgerufen werden. Die Energiedifferenz $E_{a'} - E_a$ zwischen Endzustand $|a'\rangle$ und Anfangszustand $|a\rangle$ wird dabei dem Strahlungsfeld in Form eines Photons der Energie $h\nu$ entnommen oder zugeführt. h ist hierbei das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz. Zustandsübergänge durch Absorption oder Emission von Photonen können innerhalb verschiedener Freiheitsgrade des Moleküls auftreten. Man unterscheidet in energetischer Reihenfolge Rotations-, Vibrations- und elektronische Übergänge. Weiterhin existieren Kombinationen dieser Übergänge. Bei sehr hohen Photonenenergien kann es durch Absorption zur Zerstörung, bzw. Photodissoziation des Moleküls kommen. Dieser chemische Prozeß wird als Spezialfall in 2.6.2 behandelt.

Aus klassischer Sichtweise sind die Träger der Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Molekül die elektromagnetischen Kräfte, die zwischen dem Feld und der Ladungsverteilung im Molekül wirken. Eine quantitative Beschreibung von Strahlungsübergängen erfordert jedoch eine quantenmechanische Betrachtung. Der Zustand $|a\rangle$ eines Moleküls ist dann durch Eigenzustände des molekularen Hamiltonoperators H_0 mit den Energieeigenwerten E_a gegeben. Ohne Berücksichtigung des Strahlungsfeldes sind die Eigenzustände von isolierten Molekülen stationär, d.h., die Lebenszeit des Zustandes ist unendlich groß. Der Zustand des Strahlungsfeldes wird durch die Besetzungszahlen $n(\nu, \Omega)$ der Photonen mit Frequenz ν und Richtung Ω beschrieben. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems Molekül+Strahlung enthält nun das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$. Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Strahlung kann als zeitabhängige Störung behandelt werden, die in erster Ordnung in der Coulombbeugung ($\text{div}\vec{A} = 0$) durch

$$H_{st}(t) = (q(\vec{r})/mc) \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{\pi} \quad (2.19)$$

gegeben ist. Hierbei ist $q(\vec{r})$ die Ladungsverteilung des betrachteten Teilchens¹, m seine Masse und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. $\vec{\pi}$ ist der klassische Impulsoperator. Der

¹Bei Vibrations-Rotationsübergängen handelt es sich hierbei um das Molekül als Ganzes, im Falle elektronischer Überänge ist das betrachtete Teilchen ein Elektron der molekularen Elektronenhülle.

Operator \vec{A} ändert die Photonenbesetzungszahl in $n(\nu, \Omega)$ um genau ± 1 , d.h., es werden entweder Photonen vernichtet (Absorption) oder erzeugt (Emission). Das Molekül geht dabei von dem Anfangszustand $|a\rangle$ in den Endzustand $|a'\rangle$ über. Die mittlere Übergangsrate $\Gamma_{aa'}$ für zufällig orientierte Moleküle ergibt sich aus Fermis 'goldener Regel' in der Dipolnäherung zu

$$\Gamma_{aa'} = (16\pi^3/3hc^2)\nu^3 |\langle a' | \mathcal{R} | a \rangle|^2 \int n(\nu, \Omega) d\Omega \delta_{E_{a'} - E_a - h\nu} \quad (2.20)$$

für Absorption von Photonen ($E_a < E_{a'}$). Dabei ist $\mathcal{R} = q(\vec{r}) \vec{r}$ der Dipoloperator in Analogie zu dem klassischen Dipolmoment. Die Integration über den Raumwinkel Ω berücksichtigt alle möglichen Einfallsrichtungen Ω der Photonen.

Der analoge Ausdruck für Emission von Photonen lautet:

$$\Gamma_{a'a} = (16\pi^3/3hc^2)\nu^3 |\langle a | \mathcal{R} | a' \rangle|^2 \int (1 + n(\nu, \Omega)) d\Omega \delta_{E_{a'} - E_a - h\nu}. \quad (2.21)$$

Die unterschiedlichen Terme $n(\nu, \Omega)$ bei Absorption und $(1 + n(\nu, \Omega))$ bei Emission ergeben sich aus den Matrixelementen $\langle n(\nu, \Omega) + 1 | \vec{A} | n(\nu, \Omega) \rangle \sim (1 + n(\nu, \Omega))^{1/2}$ bei Photonen-erzeugung und $\langle n(\nu, \Omega) - 1 | \vec{A} | n(\nu, \Omega) \rangle \sim n(\nu, \Omega)^{1/2}$ bei Photonenvernichtung. Aufgrund des Terms $(1 + n(\nu, \Omega))$ tragen zur Emission also zwei Anteile bei:

- Spontane Emission (~ 1) ist immer vorhanden und bestimmt die natürliche Lebensdauer des angeregten Molekülzustandes. Photonen werden bei spontaner Abregung isotrop emittiert.
- Induzierte Emission ($\sim n(\nu, \Omega)$) findet nur bei vorhandener Strahlung statt. Sie trägt nur zur Richtung Ω des einfallenden Photons bei.

In der Realität absorbiert bzw. emittiert das Molekül nicht nur Photonen der diskreten Energie $h\nu = |E_{a'} - E_a|$, sondern alle Photonen entsprechend einer kontinuierlichen spektralen Wahrscheinlichkeitsfunktion $G(\nu - \nu_{aa'})$. Der Grund hierfür liegt in der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands, begrenzt durch spontane Emission oder Stoßprozesse, die über die Unbestimmtheitsrelation

$$\delta\nu = h^{-1}\delta E \approx \delta t^{-1} \quad (2.22)$$

zu einer Energieunschärfe der molekularen Energien und damit auch der Energie des wechselwirkenden Photons führt. Die normierte Funktion $G(\nu - \nu_{aa'})$ ist die spektrale Dichte oder Profildfunktion, welche die Linienform eines Überganges im Spektrum beschreibt. Bei der Berechnung der Übergangsraten ist daher das Kroneckersymbol $\delta_{\pm E_{a'} \mp E_a - h\nu}$ durch $G(\nu - \nu_{aa'})$ zu ersetzen und die Integration im Frequenzraum durchzuführen.

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich aus der Dipolnäherung ($\exp(-i\vec{k}\vec{r}) \approx 1$), die bei der Berechnung der Übergangsraten vorausgesetzt wurde. Sie ist gerechtfertigt, wenn das elektromagnetische Feldes gegenüber der Ausdehnung des Moleküls als räumlich konstant angenommen werden kann. Dies ist im allgemeinen der Fall, so daß Effekte höherer Ordnung (Multipolmomente, magnetische Momente) vernachlässigt werden können. Eine Ausnahme besteht jedoch, wenn Dipolübergänge aufgrund von Auswahlregeln nicht möglich sind. In diesem Fall muß der Dipoloperator \mathcal{R} in Gln. 2.20 und 2.21 durch Operatoren von Momenten höherer Ordnung ersetzt werden.

Führt man die Energiedichte des elektromagnetischen Strahlungsfeldes $\omega(\nu) = dE/d\nu$

$$\omega(\nu) = (2\nu^2/c^3) h\nu \int \langle n(\nu, \Omega) \rangle d\Omega \quad (2.23)$$

mit dem Erwartungswert des Photonenzähloperators $\langle n(\nu, \Omega) \rangle$ ein, so lassen sich die Übergangsraten $\Gamma_{aa'}$ und $\Gamma_{a'a}$ durch die Einsteinkoeffizienten $A_{a'a}$ (spontane Emission), $B_{a'a}$ (induzierte Emission) und $B_{aa'}$ (Absorption) ausdrücken:

$$\Gamma_{aa'} = B_{aa'} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu \quad (2.24)$$

$$\Gamma_{a'a} = A_{a'a} + B_{a'a} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu \quad (2.25)$$

Die Einsteinkoeffizienten $A_{a'a}$, $B_{a'a}$ und $B_{aa'}$ sind dann gegeben durch:

$$A_{a'a} = (64\pi^4/3hc^3) \nu_{aa'}^3 |\langle a|\mathcal{R}|a'\rangle|^2, \quad (2.26)$$

$$B_{aa'} = (8\pi^3/3h^2) |\langle a'|\mathcal{R}|a\rangle|^2, \quad (2.27)$$

$$B_{a'a} = (8\pi^3/3h^2) |\langle a|\mathcal{R}|a'\rangle|^2. \quad (2.28)$$

Das Quadrat des Dipolmomentes $\mathcal{R}_{aa'}^2 = |\langle a|\mathcal{R}|a'\rangle|^2$ (engl.: squared transition moment) ist für die wichtigsten Rotations-Vibrations-Übergänge atmosphärischer Gase in der HITRAN Datenbank [19] enthalten. Seine Einheit ist Debye². Für die Umrechnung in cgs-Einheiten² gilt: 1 Debye² = 10⁻³⁶ erg cm³. $A_{a'a}$, $B_{a'a}$ und $B_{aa'}$ sind durch die sogenannten Einsteinrelationen verknüpft. Sie lauten bei Berücksichtigung von energetischer Entartung der Molekülzustände g_a und $g_{a'}$:

$$A_{a'a} = (8\pi h\nu_{aa'}^3/c^3) B_{a'a}, \quad g_a B_{aa'} = g_{a'} B_{a'a}. \quad (2.29)$$

In einem System mit zwei molekularen Zuständen $|a\rangle$ und $|a'\rangle$ ist nun die zeitliche Entwicklung der Zustandsdichten ρ_a und $\rho_{a'}$ bei Berücksichtigung des Strahlungsfeldes durch die Übergangsraten $\Gamma_{aa'}$ und $\Gamma_{a'a}$ bestimmt. Ist $|a'\rangle$ der angeregte Zustand ($E_{a'} > E_a$), so lauten die entsprechenden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial \rho_{a'}}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = -A_{a'a}\rho_{a'} + (B_{aa'}\rho_a - B_{a'a}\rho_{a'}) \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu. \quad (2.30)$$

Im statistischen Gleichgewicht ($\partial\rho/\partial t = 0$) gilt dann die Bilanzgleichung

$$\left(A_{a'a} + B_{a'a} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu \right) \rho_{a'} = B_{aa'} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu \rho_a. \quad (2.31)$$

Für ein Molekül mit einer hohen Zahl möglicher Zustände, zwischen denen Strahlungsübergänge möglich sind, läßt sich Gl. 2.31 durch das Gleichungssystem $\mathbf{R}\rho = 0$ ausdrücken, wobei die Matrix \mathbf{R} folgendermaßen definiert ist:

$$R_{a,a'} = \begin{cases} A_{a'a} + B_{a'a} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu & \text{für } a \neq a' \\ -\sum_{a'} A_{aa'} + B_{aa'} \int \omega(\nu) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu & \text{für } a = a' \end{cases}. \quad (2.32)$$

²Die Größen $h, c,$ und ν sind im allgemeinen in cgs-Einheiten gegeben.

Die nicht-diagonalen Matrixelemente $R_{a,a'}$ beschreiben die Strahlungsproduktionen des Zustandes $|a\rangle$, während durch die Diagonalelemente $R_{a,a}$ seine Strahlungsverluste gegeben sind. Hierbei sind natürlich die Einsteinkoeffizienten $A_{a'a}$ und $B_{a'a}$ nur für 'erlaubte' Übergänge definiert, insbesondere gilt $A_{a'a} = 0$ für $E_{a'} < E_a$.

Sind neben dem Strahlungsfeld auch noch Stoßprozesse mit Teilchen k der Dichte N_{coll}^k vorhanden, so gilt für die Zustandsbilanz im statistischen Gleichgewicht unter Berücksichtigung von Gl. 2.16

$$\left(\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k + \mathbf{R}\right) \rho = 0. \quad (2.33)$$

Gl. 2.33 bezeichnet man auch als verallgemeinerte statistische Gleichgewichtsgleichung. Eine Boltzmannverteilung ρ gemäß Gl. 2.3 erfüllt nur dann Gl. 2.33, wenn entweder das Strahlungsfeld mit dem Molekülsystem im thermodynamischen Gleichgewicht steht (d.h. $\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k \rho = \mathbf{R} \rho = 0$), oder die Wechselwirkung über das Strahlungsfeld gegenüber der zwischenmolekularen Wechselwirkung vernachlässigt werden kann (d.h. $\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k \gg \mathbf{R}$). In diesem Sinne unterscheidet man:

- *Thermodynamisches Gleichgewicht, TE.* Hier steht das Strahlungsfeld mit den Molekülsystem im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der enormen Reichweite der Strahlungswechselwirkung (ein an Ort A emittiertes Photon kann an einem beliebigen Ort B praktisch instantan re-absorbiert werden) ist das nur in einem abgeschlossenen, homogenen System konstanter Temperatur möglich, welches z.B. bei einem idealen Schwarzkörper gegeben ist. In diesem System ist das Strahlungsfeld isotrop und ortsunabhängig. Die molekulare Zustandsverteilung entspricht einer Boltzmannverteilung der konstanten Temperatur T.
- *lokales thermodynamisches Gleichgewicht, LTE.* Hier ist die Wechselwirkung über das Strahlungsfeld gegenüber der zwischenmolekularen Wechselwirkung vernachlässigbar. Das erfordert hohe molekulare Dichten, bzw. hohe Drücke, die z.B. im unteren Bereich der Erdatmosphäre (< ca. 50 km) erreicht werden. In diesem Fall ist der Gleichgewichtszustand des molekularen Systems lokal innerhalb eines kleinen 'Luftpaketes' mit Volumen dV definiert, in dem eine homogene lokale Temperatur und Teilchendichte angenommen wird. Die molekulare Zustandsverteilung ist dann eine Boltzmannverteilung der lokalen Temperatur $T(\vec{r})$. Das Strahlungsfeld ist der Wechselwirkung mit dem molekularen System unterworfen und daher orts- und richtungsabhängig.
- *nicht-vorhandenes lokales thermodynamisches Gleichgewicht, non-LTE.* Hier ist das Strahlungsfeld weder vernachlässigbar, noch im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem molekularen System. Non-LTE tritt auf, wenn die Teilchendichte bzw. Druck unter einen kritischen Wert sinkt, so daß Stoßprozesse nicht mehr dominant sind. Dies ist innerhalb der Erdatmosphäre häufig oberhalb von ca. 50 km der Fall. Die molekulare Zustandsverteilung entspricht dann nicht mehr einer Boltzmannverteilung der lokalen Temperatur $T(\vec{r})$, sondern ergibt sich aus Gl. 2.33. Da Gl. 2.33 über $\omega(\nu)$ auch das Strahlungsfeld enthält, welches wiederum von der Zustandsverteilung $\rho(\vec{r})$ innerhalb des gesamten räumlichen Systems abhängt, ist die Bestimmung der Lösung $\rho(\vec{r})$ sehr schwierig.

2.4 Molekulare Freiheitsgrade

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die statistische Gleichgewichtsverteilung allgemeiner, diskreter Molekülzustände $|a\rangle$ diskutiert. Ein mehratomiges Molekül besitzt jedoch $3N$ molekulare Freiheitsgrade, die seinen Zustand charakterisieren. N ist hierbei die Zahl der Atome. Es existieren 3 Translationsfreiheitsgrade und $3N - 3$ Freiheitsgrade für Rotation und Vibration. Hinzu kommen noch elektronische Freiheitsgrade, die von der Elektronenkonfiguration des Moleküls abhängen. Abgesehen von der Translation müssen alle molekulare und elektronische Freiheitsgrade quantenmechanisch beschrieben werden, d.h., sie besitzen diskrete Zustände. Ein Molekülzustand $|a\rangle$ ist durch eine Anzahl von Quantenzahlen für Rotation J_i , Vibration ν_i und elektronische Freiheitsgrade ϵ_i , sowie durch seinen klassischen Schwerpunktsimpuls \vec{P} festgelegt:

$$|a\rangle = \left| \sum_i J_i, \sum_i \nu_i, \sum_i \epsilon_i, \vec{P} \right\rangle. \quad (2.34)$$

Da die innermolekulare Wechselwirkung zwischen den einzelnen quantenmechanischen Freiheitsgraden gering ist, faktorisiert die zugeordnete Molekülwellenfunktion in der Born-Oppenheimer Näherung zu $\Psi_{tot} = \Psi_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{el}$, und damit auch die zugehörige Zustandsverteilung zu

$$\rho_{tot} = \rho_{rot} \rho_{vib} \rho_{el}. \quad (2.35)$$

Die Energieeigenwerte des molekularen Hamiltonoperators ergeben sich dann zu

$$E^{tot} = \sum_i E_{(i)}^{rot} + \sum_i E_{(i)}^{vib} + \sum_i E_{(i)}^{el} + E^{kin}. \quad (2.36)$$

In dieser Arbeit soll der Einfluß der molekularen Zustandsverteilung auf das atmosphärische Strahlungsfeld im infraroten Spektralbereich untersucht werden, welches in erster Linie durch Strahlungsübergänge innerhalb der molekularen Vibrations-Rotations-Struktur bestimmt ist. Struktur und Verteilung elektronischer Zustände werden daher in der nachfolgenden Diskussion vernachlässigt.

Die Rotationsenergie eines Rotationsfreiheitsgrades ergibt sich aus der Näherung des starren Rotators

$$E_J^{rot} = hBJ(J+1), \quad (2.37)$$

wobei B die Rotationskonstante ist. Die Quantenzahl J ist der Eigenwert des Drehimpulsoperators \vec{L}^2 . Es existieren für jeden Eigenwert $g(J) = 2J + 1$ energetisch entartete Zustände $|J, M\rangle$, die Eigenzustände der Drehimpulskomponente L_z mit der Quantenzahl M sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Verteilung der Zustände $|J, M\rangle$ durch eine Boltzmannverteilung nach Gl. 2.3 gegeben. Aufgrund der M -Entartung muß in der LTE-Zustandsverteilung $\bar{\rho}_J$ innerhalb eines Rotationsfreiheitsgrades über alle $2J + 1$ entartete Zustände $|J, M\rangle$ summiert werden:

$$\bar{\rho}_J = \sum_{M=-J}^J \bar{\rho}_{J,M} = Z_{rot}^{-1} g(J) \exp(-E_J^{rot}/kT), \quad (2.38)$$

$$Z_{rot} = \sum_J^{\infty} g(J) \exp(-E_J^{rot}/kT). \quad (2.39)$$

Die Vibrationsenergie eines Vibrationsfreiheitsgrades ist in der Näherung des harmonischen Oszillators

$$E_{\nu}^{vib} = h\nu_0(\nu + 1/2). \quad (2.40)$$

ν_0 kennzeichnet die Fundamentalfrequenz der Schwingung. Die Energiedifferenz zweier benachbarter Vibrationsniveaus liegt für kleine Quantenzahlen mehrere Größenordnungen über der Energiedifferenz benachbarter Rotationsniveaus. Da keine energetische Entartung innerhalb eines Vibrationsfreiheitsgrades vorkommt, ist die LTE-Vibrationszustandsverteilung durch

$$\bar{\rho}_{\nu} = Z_{vib}^{-1} \exp(-E_{\nu}^{vib}/kT), \quad Z_{vib} = \sum_{\nu}^{\infty} \exp(-E_{\nu}^{vib}/kT) \quad (2.41)$$

gegeben.

Die Translationsenergie ist eine Funktion des kontinuierlichen Schwerpunktsimpulses:

$$E^{kin}(\vec{P}) = \vec{P}^2/2M \quad (2.42)$$

mit der molekularen Masse M . Die Verteilungsfunktion der Translationszustände im thermodynamischen Gleichgewicht ist eine kontinuierliche Funktion

$$\rho(\vec{P}) = Z_{kin}^{-1} \exp(-\vec{P}^2/2MkT), \quad (2.43)$$

so daß aus der Zustandsumme Z ein Zustandintegral wird:

$$Z_{kin} = \int \exp(-\vec{P}^2/2MkT) d\vec{P}. \quad (2.44)$$

Der Mittelwert der kinetischen Energie ist gegeben durch

$$\langle E^{kin} \rangle = \int (\vec{P}^2/2M) \rho(\vec{P}) d\vec{P} = \frac{3kT}{2} \quad (2.45)$$

und damit proportional zur Temperatur. In diesem Sinne spricht man auch von der kinetischen Temperatur

$$T_{kin} = 2/3 k^{-1} \langle E^{kin} \rangle \quad (2.46)$$

als Maß für die mittlere kinetische Energie.

Bisher wurde eine Teilchensorte als Teilsystem innerhalb des Gesamtsystems Atmosphäre betrachtet. Unter gewissen Voraussetzungen ist es aber auch möglich, einzelne molekulare Freiheitsgrade als Teilsystem aufzufassen, und zwar dann, wenn die Wechselwirkung zu anderen Freiheitsgraden gegenüber der Wechselwirkung, die Zustandsübergänge innerhalb des betrachteten Freiheitsgrades vermittelt, vernachlässigbar ist. Insbesondere ist die Zahl molekularer Stöße, die eine reine Impulsänderung bewirkt, wesentlich größer als die Zahl der Stöße, die zusätzlich einen Vibrations- oder Rotationsübergang herbeiführen. Die Translationsfreiheitsgrade können daher als ein unabhängiges Teilsystem aufgefaßt werden. Da zwischen verschiedenen Translationszuständen keine Strahlungsübergänge existieren, gilt praktisch innerhalb der gesamten Atmosphäre für Translationszustände die stationäre Gleichgewichtsgleichung

$$\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k \rho(\vec{P}) = 0, \quad (2.47)$$

und damit eine Gleichgewichtsverteilung gemäß Gl. 2.43. Translationszustände befinden sich also im lokalen thermodynamischen Teilgleichgewicht (Translations-LTE), auch wenn andere Freiheitsgrade bereits eine non-LTE Verteilung aufweisen. Daher wird in der Atmosphäre die Zustandsgröße Temperatur, die ja nur in einem Gleichgewichtssystem definiert ist, durch die kinetische Temperatur (Gl. 2.46) ausgedrückt. Falls in Ausnahmefällen auch Translationszustände eine non-LTE Verteilung aufweisen (z.B. in der oberen Atmosphäre durch Umwandlung von elektronischer Energie in kinetische Energie), so ist im strengen Sinn die Angabe einer Temperatur nicht möglich.

Unterhalb ca. 100 km in der Atmosphäre sind auch Stoßübergänge innerhalb der Rotationsfreiheitsgrade wesentlich häufiger als Stoßübergänge zwischen Vibrationszuständen und Strahlungsübergänge. In diesem Höhenbereich herrscht daher Rotations-LTE und die stationäre Gleichgewichtsgleichung (Gl. 2.33) muß nur für Zustände innerhalb der Vibrationsfreiheitsgrade gelöst werden. Unterhalb ca. 50 km sind die meisten Teilchensorten in der Atmosphäre auch in Vibrations-LTE.

2.5 Lokale thermische Prozesse

In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, daß die statistische Gleichgewichtsgleichung für die Zustandsverteilung einer Molekülsorte, die mit einem thermodynamischen Gleichgewichtssystem der Temperatur T über Stöße in Wechselwirkung steht, immer durch eine Boltzmannverteilung derselben Temperatur gelöst wird. Neben der Unitaritätsbedingung 2.12 ist die einzige Bedingung dafür, daß die Relaxationsmatrixelemente $W_{a',a}$ das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (Gl. 2.11) erfüllen. Die Frage ist nun, ob auch bei non-LTE die Matrixelemente $W_{a',a}$ und $W_{a,a'}$ über diese Beziehung miteinander verknüpft sind. In der Herleitung des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts wurde aber in Gl. 2.10 eine Boltzmannverteilung der Zustände des Stoßpartners B vorausgesetzt. Die Antwort lautet also, daß das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für Relaxationsmatrixelemente $W_{a',a}$ und $W_{a,a'}$ immer Gültigkeit besitzt, wenn beim Stoß der Stoßpartner B einen Zustandsübergang innerhalb eines Freiheitsgrades im thermodynamischen Teilgleichgewicht erfährt. Stöße dieser Art bezeichnet man als thermisch, da das Molekül dabei an ein 'thermisches Bad ankoppelt'. Thermische Stoßprozesse sind in erster Linie Stöße, bei denen die Energiedifferenz der Zustände $|a\rangle$ und $|a'\rangle$ dem Stoßpartner B in Form von Translationsenergie zugeführt wird. Erfährt das Molekül A dabei einen Rotationsübergang, so spricht man von RT-Prozessen, und bei einem Vibrationsübergang von VT-Prozessen.

2.5.1 RT-Prozesse

RT-Prozesse sind molekulare Stöße zwischen den Teilchen A und B, bei dem A den Zustandsübergang $|\nu, J, \vec{P}\rangle \rightarrow |\nu, J', \vec{P}'\rangle$ und B nur eine Änderung seines Translationszustandes erfährt. Zur Beschreibung von RT-Prozessen in der Zustandsbilanz der Moleküle benötigt man die Relaxationsmatrixelemente $W_{\nu J', \nu J}$. Solange angeregte Vibrationszustände zu ihrer Beschreibung nicht zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade erfordern (wie z.B. bei $\text{CO}_2(\nu_2 > 0)$ -Zuständen), können die Stoßraten als unabhängig von ν betrachtet werden.

Die ab-initio Berechnung der zugehörigen Stoßwirkungsquerschnitte $\sigma_{J',J}(v_{rel})$ ist sehr

kompliziert und bisher nur für Molekül-Atom-Stoßsysteme durchgeführt worden. Prinzipiell wird dabei der Stoß als Streuung des Moleküls im anisotropen Streupotential V , welches die zwischenmolekulare Wechselwirkung beschreibt, betrachtet. Die Stoßwirkungsquerschnitte $\sigma_{J',J}(v_{rel})$ können dann aus der quantenmechanischen Streumatrix \mathbf{S} berechnet werden. Die Hauptschwierigkeiten liegen hier in der Bestimmung des Streupotentials V als auch der zugehörigen Eigenfunktionen. Bei der halbklassischen Trajektorienmethode wird die Berechnung der Bahn des Moleküls im zwischenmolekularen Potential klassisch durchgeführt. Die resultierende Bewegung des Moleküls im Stoßpotential wird dann als zeitabhängige Störung für den internen Rotationszustand aufgefaßt.

Experimentell können die RT-Stoßraten nur über indirekte Verfahren bestimmt werden, auf die in Kapitel 5 am Beispiel von NO genauer eingegangen wird. Spektroskopisch einfach zu bestimmende Größen sind jedoch die diagonalen Matrixelemente $W_{\nu J, \nu J}$, welche die Vernichtungsraten für die Zustände $|\nu J\rangle$ beschreiben. Diese Raten sind ein Maß für die mittlere Lebensdauer eines Rotationszustandes bei vorhandener molekularer Stoßwechselwirkung. Ist diese wesentlich kürzer als die radiative Lebensdauer (siehe Abschnitt 2.3), so können die Raten $W_{\nu J, \nu J}$ unter Benutzung von Gl. 2.22 durch die Lorentzhalbwidthen $\alpha_{\nu J}$ der druckverbreiterten Emissionslinien, zugehörig zu einem Strahlungsübergang des Zustandes $|\nu J\rangle$, ausgedrückt werden:

$$W_{\nu J, \nu J} = 2\pi c \alpha_{\nu J} N_B^{-1} \quad (2.48)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß stoßbedingte Zustandsübergänge zu anderen Vibrationsfreiheitsgraden (VT-Prozesse) wesentlich geringere Raten besitzen, die gegenüber $W_{\nu J, \nu J}$ vernachlässigt werden können.

Theoretische und experimentelle Studien [20,21] belegen, daß die Relaxationsmatrixelemente $W_{\nu J', \nu J}$ für energetisch aufwärtsgerichtete Übergänge ($E_{J'} > E_J$) exponentiell vom Rotationsenergie-Übertrag $\Delta E_{J', J}$ abhängen. In empirischen RT-Modellen [22] werden daher die Übergangsraten für $E_{J'} > E_J$ durch eine Exponentialfunktion parametrisiert:

$$W_{\nu J', \nu J} = a_1 \exp(-a_2 \Delta E_{J', J} / kT) \quad (2.49)$$

Die Raten für energetisch abwärtsgerichtete Übergänge berechnen sich dann mit Hilfe des Prinzip des detaillierten Gleichgewichts. Hierbei muß allerdings die energetische M -Entartung der Rotationszustände beachtet werden:

$$W_{J', J} = W_{J, J'} \frac{2J' + 1}{2J + 1} \exp\left(\frac{(E_J - E_{J'})}{kT}\right). \quad (2.50)$$

Aus der Unitaritätsbedingung Gl. 2.13 und aus Gl. 2.48 folgt der Zusammenhang

$$2\pi c \alpha_{\nu J} N_B^{-1} = \sum_{J' \neq J} a_1 \exp(-a_2 |\Delta E_{J', J}| / kT), \quad (2.51)$$

der die Anpassung der Parameter a_1 und a_2 an die spektroskopisch einfach zu bestimmenden Lorentzhalbwidthen $\alpha_{\nu J}$ ermöglicht. Empirische Ansätze, die die funktionale Abhängigkeit der Stoßraten von $\Delta E_{J', J}$ durch eine Exponentialfunktion oder auch kompliziertere Funktionen parametrisieren, bezeichnet man als EGL (Energy Gap Law) Modelle. Sie ermöglichen eine vergleichsweise einfache Bestimmung der Matrixelemente $W_{\nu J', \nu J}$ bei ausreichender Genauigkeit für die Anwendung in der Berechnung der Zustandsbilanz.

2.5.2 VT-Prozesse

VT-Prozesse sind molekulare Stöße zwischen den Teilchen A und B, bei dem A den Zustandsübergang $|\nu, J, \vec{P}\rangle \rightarrow |\nu', J', \vec{P}'\rangle$ und B nur eine Änderung seines Translationszustandes erfährt. Um eine Änderung des Vibrationszustandes hervorzurufen, muß die Stoßwechselwirkung wesentlich größer sein als bei RT-Prozessen. In der halbklassischen Näherung bedeutet das eine größere Annäherung der Moleküle während des Stosses und damit eine größere zeitabhängige Störung durch das trajektorienabhängige Stoßpotential $V(\vec{r}(t))$. Aufgrund der starken Wechselwirkung können die Stoßraten $W_{\nu' J', \nu J}$ als unabhängig vom Anfangs-Rotationszustand $|J\rangle$ betrachtet werden. Bildlich gesprochen, verliert das Molekül im Laufe des starken Stoßes die 'Erinnerung' an seinen anfänglichen Rotationszustand. Energetisch aufwärtsgerichtete Stoßraten können daher in der folgenden Form beschrieben werden:

$$W_{\nu' J', \nu J} = f_{J'} k'_{\nu', \nu} \quad (2.52)$$

$k'_{\nu', \nu}$ sind hierbei die Ratenkoeffizienten für stoßbedingte Vibrationsübergänge und $f_{J'}$ ist die normierte Verteilungsfunktion der resultierenden Rotationszustände $|J'\rangle$. Auch bei VT-Prozessen ergeben sich die Raten für energetisch abwärtsgerichtete Übergänge aus dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts unter Berücksichtigung der M -Entartung.

Ab initio Berechnungen der Stoßwirkungsquerschnitte sind bei VT-Prozessen nicht realisierbar. Die halbklassische Näherung ist jedoch auch bei VT-Prozessen anwendbar. Experimentell lassen sich nur die Raten $k_{\nu, \nu'}$ (quenching rates) für stoßbedingte Vibrationsabregung bestimmen. Die resultierende Rotationsverteilung bei VT-Prozessen ist hingegen nicht experimentell nachweisbar, da sich diese Verteilung aufgrund der wesentlich schnelleren RT-Prozesse nicht isoliert betrachten läßt. Experimentelle und theoretische Verfahren zur Quantifizierung von VT-Prozessen werden im Kapitel 5 am Beispiel von NO diskutiert.

2.6 Lokale nicht-thermische Prozesse

Im Abschnitt 2.3 wurde die statistische Gleichgewichtsgleichung für Molekülzustände unter Berücksichtigung von Stoßprozessen und der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld aufgestellt. Es wurde gezeigt, daß bei schwacher molekularer Stoßwechselwirkung (d.h., nicht vernachlässigbare Strahlungsprozesse in der Zustandsbilanz) das lokale thermodynamische Gleichgewicht in einem heterogenen, nicht abgeschlossenen System zerstört wird. Tatsächlich sind in der Erdatmosphäre die mit der Höhe abnehmenden molekularen Stoßraten für die non-LTE Zustandsverteilung der meisten Gase oberhalb ca. 50 km verantwortlich. Es gibt aber auch noch andere Mechanismen, die eine non-LTE Situation erzeugen können. Zum Beispiel können chemische Reaktionen Moleküle einer Teilchensorte erzeugen, wobei die Zustandsverteilung der produzierten Moleküle im allgemeinen nicht einer Boltzmannverteilung der lokalen Temperatur entspricht. Aber auch molekulare Stöße können eine non-LTE Zustandsverteilung erzeugen, und zwar dann, wenn der Stoßpartner einen Zustandsübergang innerhalb eines Freiheitsgrades erfährt, der keine LTE Verteilung aufweist. Diese lokalen non-LTE Prozesse bezeichnet man als nicht-thermische Prozesse.

2.6.1 Chemische Prozesse

Chemische Reaktionen können Moleküle der Teilchensorte A erzeugen, z.B. durch



wobei C und D Moleküle der Reaktionspartner sind und A, bzw. B die Reaktionsprodukte. Die Zahl der Reaktionsprodukte kann natürlich beliebig groß sein. Die chemische Produktionsrate $C_{\nu J}^{prod}$ durch die Reaktion (Gl. 2.53) für Moleküle A im Zustand $|\nu, J\rangle$ ist

$$C_{\nu J}^{prod} = R f_{\nu J} N_C N_D. \quad (2.54)$$

R ist die Reaktionskonstante mit der Einheit $\text{cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $f_{\nu J}$ die Produktzustandsverteilung (engl: *nascent state distribution*), welche der Normierung $\sum_{\nu J} f_{\nu J} = 1$ genügen muß. Entsprechend können Moleküle der Teilchensorte A durch Reaktionen der Art



zerstört werden, wobei diese Reaktionen im allgemeinen keine Rückreaktionen der produktiven Reaktionen (Gl. 2.53) sind. Für die Verlustrate $C_{\nu J}^{loss}$ gilt:

$$C_{\nu J}^{loss} = R^* f_{\nu J}^* N_A N_B^*. \quad (2.56)$$

Die Produktzustandsverteilungen $f_{\nu J}$ und die Reaktionskonstanten R können durch die kinetischen Reaktionswirkungsquerschnitte $\sigma_{\nu J}^r(v_{rel})$ dargestellt werden. Es gilt:

$$f_{\nu J} = R^{-1} \int \sigma_{\nu J}^r(v_{rel}) f(v_{rel}) dv_{rel}, \quad (2.57)$$

$$R = \sum_{\nu J} \int \sigma_{\nu J}^r(v_{rel}) f(v_{rel}) dv_{rel}. \quad (2.58)$$

$f(v_{rel})$ ist die statistische Geschwindigkeitsverteilung im Reaktionssystem (siehe Gl. 2.18). Während Reaktionsraten im allgemeinen experimentell bestimmbar sind, ist die Produktzustandsverteilung schwierig zu messen. Hier wird daher oft auf halbklassische Trajektorienberechnungen zurückgegriffen.

Da die Teilchendichten in dieser Betrachtung (d.h. unter Annahme eines quasistationären chemischen Gleichgewichts) vorgegebene, konstante Größen sind, gilt für die zeitliche Änderung der Zustandsverteilung ρ der Teilchen A durch chemische Reaktionen

$$\frac{\partial \rho_{\nu J}}{\partial t} = R f_{\nu J} \frac{N_C N_D}{N_A} - R^* f_{\nu J}^* N_B^* \rho_{\nu J}. \quad (2.59)$$

Chemische Reaktionsraten sind in der Atmosphäre wesentlich niedriger als molekulare Stoßraten und Übergangsraten durch Absorption, bzw. Emission. Insbesondere gilt für die Verlustraten in der Atmosphäre

$$\sum_k \mathbf{W}_{\nu J, \nu J}^k N_{coll}^k + \mathbf{R}_{\nu J, \nu J} \gg R^* f_{\nu J}^* N_B^*, \quad (2.60)$$

so daß Reaktionen der Art 2.55 in der Zustandsbilanz generell vernachlässigt werden können. Produktive Reaktionen (2.53) können jedoch eine Rolle spielen, und zwar dann,

wenn in der Reaktion hochenergetische Zustände $|\nu J\rangle$ bevorzugt erzeugt werden, d.h. die Produktzustandsverteilung $f_{\nu J}$ für hohe Energien $E_{\nu J}$ wesentlich größer als eine Boltzmannverteilung der lokalen Temperatur ist. Hochenergetische Zustände zeichnen sich nämlich durch niedrige Stoßproduktionsraten aus, so daß in diesem Fall die chemische Produktion gegenüber der Stoßproduktion nicht vernachlässigt werden kann. Die statistische Gleichgewichtgleichung lautet bei Anwesenheit produktiver chemischer Reaktionen j

$$\left(\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k + \mathbf{R}\right) \rho + N^{-1} \sum_j \vec{C}^j = 0, \quad (2.61)$$

wobei die chemischen Produktionsraten \vec{C}^j nun als Vektor dargestellt sind. N ist die Teilchendichte der betrachteten Moleküle.

2.6.2 Photodissoziation

Eine spezielle Form der chemischen Reaktion stellt die Photodissoziation dar. In diesem Fall wird ein Molekül durch Absorption eines hochenergetischen Photons zerstört. Die Photonenenergie muß dabei über der molekularen Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) E_{diss} liegen. Photodissoziation spielt als produktive Reaktion



für die Zustandsbilanz der Teilchensorte A in der Atmosphäre häufig eine wichtige Rolle. Die Produktionsrate C_a^{photo} für ein Molekül A im Zustand $|\nu J\rangle$ ist

$$C_{\nu J}^{photo} = J_B f_{\nu J} N_B. \quad (2.63)$$

Der Photoabsorptionskoeffizient J_B mit der Einheit $[s^{-1}]$ gibt die Dissoziationsrate an, die von der Photonendichte des Strahlungsfeldes mit $h\nu > E_{diss}$ abhängt. J_B wird auch häufig Photolyserate genannt. Der Frequenzbereich dieser Strahlung liegt im allgemeinen im Sichtbaren bis Ultravioletten. Dieser Bereich ist im atmosphärischen Strahlungsfeld durch solare Einstrahlung bestimmt. Photodissoziation spielt daher nur bei Tag eine Rolle.

Ähnlich dem Einsteinkoeffizienten B_{if} für Absorption zur Beschreibung diskreter Vibrations-Rotationsübergänge kann bei Photodissoziation ein Dissoziationswirkungsquerschnitt $\sigma_{diss}(\nu)$ definiert werden. Da der Endzustand bei Dissoziation kontinuierlich ist, muß $\sigma_{diss}(\nu)$ eine kontinuierliche Funktion der Photonenfrequenz sein. J_B berechnet sich dann mit der Energiedichte $\omega(\nu)$ des Strahlungsfeldes zu

$$J_B = \int_{E_{diss}/h}^{\infty} \sigma_{diss}(\nu) \omega(\nu) d\nu. \quad (2.64)$$

Da die Produktzustandsverteilung von der Energie der absorbierten Photonen abhängt, ist $f_{\nu J}$ als Mittelwert zu verstehen:

$$f_{\nu J} = \langle f_{\nu J} \rangle = J_B^{-1} \int_{E_{diss}/h}^{\infty} f_{\nu J}(\nu) \sigma_{diss}(\nu) \omega(\nu) d\nu. \quad (2.65)$$

2.6.3 Nicht-thermische Stoßprozesse

Nicht-thermische Stoßprozesse sind im wesentlichen Stöße zwischen einem Molekül und einem Stoßpartner B, bei denen sowohl das betrachtete Molekül als auch B eine Änderung des Vibrationszustandes erfährt (VV-Prozesse), und die Vibrationszustandsverteilung von B nicht einer LTE-Verteilung entspricht. Da in diesem Fall das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts nicht erfüllt ist, liegt ein non-LTE erzeugender Prozess vor. Nicht-thermische VV-Prozesse können also non-LTE von einer Teilchensorte auf eine andere 'übertragen'.

Die Energiebilanz bei VV-Prozessen lautet:

$$E_{\nu J} + E_{\nu_B} = E_{\nu' J'} + E_{\nu'_B} \pm E_{kin}. \quad (2.66)$$

Der Unterschied in den Vibrationsenergie differenzen zwischen Anfangs- und Endzustand beider Moleküle wird durch Erhöhung oder Erniedrigung der kinetischen Energie des Gesamtsystems ausgeglichen. VV-Prozesse treten also meistens als Mischprozesse mit einem VT-Anteil auf. Bei VV-Prozessen werden die Übergangsraten $W_{\nu' J', \nu J}^{\nu'_B, \nu_B}$ des Moleküls für jede mögliche Vibrationszustandsänderung $|\nu_B\rangle \rightarrow |\nu'_B\rangle$ des Stoßpartners B einzeln betrachtet. Für das Verhältnis der energetisch aufwärts- und abwärtsgerichteten Stoßraten gilt dann

$$W_{\nu' J', \nu J}^{\nu'_B, \nu_B} = W_{\nu J, \nu' J'}^{\nu_B, \nu'_B} \frac{\rho_{\nu'_B}}{\rho_{\nu_B}} \exp(\pm E_{kin}/kT). \quad (2.67)$$

Der Faktor $\rho_{\nu'_B}/\rho_{\nu_B}$ regelt die Energieflüsse zwischen dem betrachteten Molekül und dem non-LTE Vibrationsfreiheitsgrad des Stoßpartners B (VV-Anteil), während der Exponentialfaktor den Energiefluß zu dem LTE Translationsfreiheitsgrad von B regelt (VT-Anteil).

In der Praxis sind alle Stöße zwischen Molekülen, bei denen die energetische Separation der Vibrationsniveaus in derselben Größenordnung liegt, VV-Prozesse. Reine VT-Prozesse sind auf Molekül-Atom Stoßsysteme begrenzt. In der statistischen Gleichgewichtsgleichung für die Zustandsverteilung eines Moleküls können jedoch VV-Prozesse analog zu VT-Prozessen behandelt werden, solange der Vibrationsfreiheitsgrad des Stoßpartners eine LTE Verteilung aufweist. Die Verfahren zur theoretischen und experimentellen Bestimmung der VV-Raten sind identisch mit denen der VT-Raten.

Kapitel 3

Strahlungsfeld und Strahlungsübertragung

Die Wechselwirkung zwischen Molekülen und dem Strahlungsfeld ist aufgrund ihrer großen Reichweite die Hauptursache für den Zusammenbruch des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts in einem inhomogenen System, in dem die räumliche Variation der Zustandsparameter gegenüber lokaler zwischenmolekularer Wechselwirkungen vernachlässigbar ist. Zur Lösung der statistischen Gleichgewichtsgleichung für die molekulare Zustandsverteilung muß das Strahlungsfeld quantifiziert werden. Da das Strahlungsfeld selbst von der molekularen Zustandsverteilung beeinflusst wird, existiert eine Rückkopplung zwischen dem molekularen System und dem Strahlungsfeld, die eine exakte analytische Lösung der statistischen Gleichgewichtsgleichung unmöglich machen kann. Um diese Rückkopplung zu erfassen, muß die Strahlungsübertragung, also die Änderung der Strahlung bei Propagation durch ein molekulares oder atomares Medium, genauer untersucht werden. Da das lokale Strahlungsfeld in einem inhomogenen Medium nicht isotrop ist, wird anstelle der Energiedichte die sogenannte Strahldichte oder Intensität I zur Quantifizierung des Strahlungsfeldes benutzt. Diese Größe ist ein Maß für die Energiestromdichte der Photonen der Richtung Ω und Frequenz ν . Der Zusammenhang zur Energiedichte ω ist

$$I(\nu, \Omega, \vec{r}) = c \frac{d\omega(\nu)}{d\Omega} = 2h\nu^3 / c^2 \langle n(\nu, \Omega) \rangle. \quad (3.1)$$

3.1 Das Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht

In einem homogenen, abgeschlossenen System steht das Strahlungsfeld mit dem molekularen Teilsystem im thermodynamischen Gleichgewicht. Für die statistische Gleichgewichtsgleichung gilt

$$\sum_k \mathbf{W}^k N_{coll}^k \rho = \mathbf{R} \rho = 0, \quad (3.2)$$

so daß ρ durch eine Boltzmannverteilung der Temperatur T gegeben ist. Es soll nun zur Vereinfachung ein molekulares System mit zwei möglichen Zuständen $|a\rangle$ und $|a'\rangle$, zwischen denen Strahlungsübergänge stattfinden, betrachtet werden. Für die Besetzungs-

wahrscheinlichkeit $\langle n(\nu, \Omega) \rangle$ der Photonen mit Richtung Ω und Frequenz $\nu = h^{-1}E_{aa'}$ folgt im Gleichgewicht aus Gl. 2.31 und der Definition der Energiedichte

$$\langle n(\nu, \Omega) \rangle = c^3/8\pi h\nu^3 \left(\frac{A_{a'a}\rho_{a'}}{B_{aa'}\rho_a - B_{a'a}\rho_{a'}} \right). \quad (3.3)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß spontane Emission von Photonen der Richtung Ω nur mit einem Faktor $1/4\pi$ der gesamten spontanen Emissionsrate beiträgt. Unter Ausnutzung der Einsteinrelationen (Gl. 2.29) erhält man mit einer Boltzmannverteilung ρ der Molekülzustände

$$\langle n(\nu, \Omega) \rangle = \left(\frac{g_{a'}\rho_a}{g_a\rho_{a'}} - 1 \right)^{-1} = (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1}. \quad (3.4)$$

Das ist die Zustandsverteilung der Bose-Einstein-Statistik, welche für Photonen als bosonische Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht auch zu erwarten ist. Die Strahldichte des Strahlungsfeldes ist dann durch die orts- und richtungsunabhängige Planckfunktion $B(\nu, T)$ gegeben:

$$I(\nu, \Omega, \vec{r}) = B(\nu, T) = 2h\nu^3/c^2 (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1}. \quad (3.5)$$

3.2 Die Strahlungsübertragungsgleichung

Die Strahlungsübertragung in einem opaken Medium, welches die Strahldichte durch Absorption und Emission beeinflusst, wurde schon zu Beginn dieses Jahrhunderts phänomenologisch von Schwarzschild und Milne untersucht, also in einer Zeit, in der die mikroskopischen Eigenschaften der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie noch nicht bekannt waren. Die von ihnen gefundene Abhängigkeit der Strahldichte $I(\nu, \Omega, s)$ vom optischen Weg s bei Propagation durch ein gasförmiges Medium mit Teilchendichte N bezeichnet man als Strahlungsübertragungsgleichung:

$$\frac{dI(\nu, \Omega, s)}{ds} = -e(\nu)N (I(\nu, \Omega, s) - J(\nu)). \quad (3.6)$$

Hierbei ist $J(\nu)$ die Quellfunktion, welche den Strahldichtezuwachs durch Emission des Mediums beschreibt, und $e(\nu)$ ist der Extinktionskoeffizient mit der Einheit einer Fläche, der als Materialeigenschaft die Stärke der Wechselwirkung zwischen Medium und Strahlung charakterisiert. Ist wie z.B. im infraroten Spektralbereich Streuung vernachlässigbar, dann kann $e(\nu)$ durch den Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ ersetzt werden. In einem inhomogenen Medium sind N , $k(\nu)$ und $J(\nu, \Omega)$ vom Ort und damit von den lokalen Zustandsparametern abhängig, was die Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung enorm erschwert. Die formale Lösung in einem solchen Medium lautet

$$I(\nu, \Omega, s) = I(\nu, \Omega, s_0) \exp \left(- \int_{s_0}^s k(\nu, s') N(s') ds' \right) + \int_{s_0}^s N(s') k(\nu, s') J(\nu, s') \exp \left(- \int_{s'}^s k(\nu, s'') N(s'') ds'' \right) ds', \quad (3.7)$$

wobei $I(\nu, \Omega, s_0)$ die einfallende Strahlung am Eintrittsort ins Medium s_0 beschreibt. In der praktischen Berechnung der Strahlungsübertragung wird Gl. 3.7 diskretisiert, d.h., das inhomogene Medium in viele homogene Teilschichten zerlegt, so daß die Integration durch eine Summation ersetzt werden kann (siehe dazu Abschnitt 4.2).

Im folgendem soll nun der Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Parametern $k(\nu)$ und $J(\nu)$ und den in Kapitel 2.3 diskutierten mikroskopischen Eigenschaften der Strahlungswechselwirkung betrachtet werden. Die Änderung der Strahldichte in einem molekularen Medium, welches Strahlungsübergänge zwischen zwei Zuständen $|a\rangle$ und $|a'\rangle$ erfährt, ist proportional zu der Nettoänderung der Photonenzahl pro Zeiteinheit und damit auch zur Differenz der molekularen Absorptions- und Emissionrate von Photonen der Richtung Ω und Frequenz ν . Diese Differenz ist die Nettoemissionsrate und beschreibt nach Gl. 2.30 die zeitliche Änderung der molekularen Zustandsverteilung. Daher folgt ganz zwangsläufig, daß ohne zusätzliche Stoßwechselwirkung der Moleküle, die diese zeitliche Änderung kompensiert, in einem inhomogenen System kein stationärer Zustand erreicht werden kann. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Strahldichteänderung und Nettoemissionsrate ist $Nh\nu c^{-1}$, und somit gilt mit Gl. 2.30

$$\frac{dI(\nu, \Omega, s)}{ds} = \frac{N(s)h\nu}{c} \left[\frac{1}{4\pi} A_{a'a} \rho_{a'}(s) - \left(B_{aa'} \rho_a(s) - B_{a'a} \rho_{a'}(s) \right) I(\nu, \Omega, s) \right] G(\nu - \nu_{aa'}). \quad (3.8)$$

Unter Ausnutzung der Einsteinrelationen ergibt sich durch Vergleich mit Gl. 3.6 für den Absorptionskoeffizienten $k(\nu, s)$ und die Quellfunktion $J(\nu, s)$

$$k_{a,a'}(\nu, s) = \frac{h\nu}{c} \rho_a B_{a,a'} \left(1 - \frac{g_a \rho_{a'}(s)}{g_{a'} \rho_a(s)} \right) G(\nu - \nu_{aa'}), \quad (3.9)$$

$$J_{a,a'}(\nu, s) = \frac{h\nu^3}{c^2} \left(\frac{g_{a'} \rho_a(s)}{g_a \rho_{a'}(s)} - 1 \right)^{-1}. \quad (3.10)$$

Der Linienabsorptionskoeffizient $k_{a,a'}(\nu, s)$ hängt vom Einsteinkoeffizient $B_{a,a'}$ des betrachteten Überganges ab und ist proportional zur temperatur- und druckabhängigen¹ Linienform $G(\nu - \nu_{aa'})$. Die Linienabsorptionskoeffizienten aller Übergänge eines realen Gases summieren sich zum resultierenden Absorptionskoeffizienten $k(\nu, s)$ auf:

$$k(\nu, s) = \sum_i k_{a_i, a'_i}(\nu, s), \quad (3.11)$$

wobei die Summe über alle Strahlungsübergänge i des Gases läuft.

Die Quellfunktion ist unabhängig von den Einsteinkoeffizienten, hängt aber vom Verhältnis der Zustandswahrscheinlichkeiten der an den Strahlungsübergängen beteiligten Zustände ab. Für ein reales Gas mit eventuell überlappenden Linien muß daher in der formalen Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung 3.7 der Ausdruck $J(\nu, s')$ durch

$$J(\nu, s') = k(\nu, s')^{-1} \sum_i J_{a_i, a'_i}(\nu, s') k_{a_i, a'_i}(\nu, s') \quad (3.12)$$

ersetzt werden. Die Beiträge aller Übergänge zur Quellfunktion werden dadurch mit dem Linienabsorptionskoeffizienten gewichtet.

¹Die Druckabhängigkeit rührt von der bereits diskutierten Lorentzverbreiterung her, während die Temperaturabhängigkeit ihre Ursache in der Dopplerverbreiterung hat.

3.2.1 Strahlungsübertragung unter LTE

Im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht mit der lokalen Temperatur T vereinfachen sich die Ausdrücke für den Absorptionskoeffizienten $k(\nu, s)$ und die Quellfunktion $J(\nu, s)$ aufgrund der Boltzmannverteilung der molekularen Zustände. In diesem Fall gilt:

$$k_{a,a'}(\nu, s) = \frac{h\nu}{c} B_{a,a'} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{a,a'}}{kT}\right)\right] G(\nu - \nu_{aa'}), \quad (3.13)$$

$$J_{a,a'}(\nu, s) = B(\nu, s) = \frac{h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]^{-1}. \quad (3.14)$$

Die Quellfunktion ist also im LTE-Fall für alle Übergänge durch die Planckfunktion $B(\nu, s)$ gegeben und damit nur von der lokalen Temperatur T abhängig. Der LTE-Absorptionskoeffizient wird in der Praxis durch die Linienstärke $S_{a,a'}(T)$ ausgedrückt:

$$k_{a,a'}(\nu, s) = S_{a,a'}(T) G(\nu - \nu_{aa'}) \quad (3.15)$$

$$S_{a,a'}(T) = \frac{h\nu}{c} B_{a,a'} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{a,a'}}{kT}\right)\right] \quad (3.16)$$

Die Linienstärke $S_{a,a'}(T)$ ist für Strahlungsübergänge der wichtigsten atmosphärischen Gase in der HITRAN Datenbank eingetragen.

3.2.2 Strahlungsübertragung unter non-LTE

Im Falle einer non-LTE Verteilung der an Strahlungsübergängen beteiligten Zustände muß für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten und der Quellfunktion auf Gl. 3.9 und Gl. 3.10 zurückgegriffen werden. Die Berechnung ist natürlich nur möglich, wenn die non-LTE Zustandsverteilungen bekannt sind. Aus praktischen Gründen interessiert es, den allgemeinen non-LTE Fall durch die LTE-spezifischen Linienstärken $S_{a,a'}(T)$ auszudrücken. Dazu definiert man das Zustandsverhältnis $r_a(s)$ als Verhältnis zwischen der non-LTE Population ρ_a und einer Boltzmannpopulation $\bar{\rho}_a$ der lokalen Temperatur, die der Zustand $|a\rangle$ in LTE annehmen würde:

$$r_a(s) = \frac{\rho_a(s)}{\bar{\rho}_a(T)}. \quad (3.17)$$

Der non-LTE Linienabsorptionskoeffizient kann dann durch

$$k_{a,a'}^{NLTE}(\nu, s) = \frac{r_a - r_{a'} \exp(-h\nu_{a,a'}/kT)}{1 - \exp(-h\nu_{a,a'}/kT)} S_{a,a'}(T) G(\nu - \nu_{aa'}) \quad (3.18)$$

ausgedrückt werden. Die Quellfunktion lautet unter Verwendung von r_a

$$J_{a,a'}^{NLTE}(\nu, s) = \frac{h\nu^3}{c^2} \left[\frac{r_a}{r_{a'}} \exp(h\nu_{a,a'}/kT) - 1\right]^{-1} \quad (3.19)$$

Zur Beschreibung der Strahlungsübertragung im Falle von Vibrations-non-LTE wird anstelle von $r_a(s)$ häufig auf die Vibrationstemperatur $T_{vib}^a(s)$ zurückgegriffen. Es gilt

$$T_{vib}^a(s) = E_a \left[k \ln\left(\frac{\rho_0}{\rho_a}\right)\right]^{-1}. \quad (3.20)$$

ρ_0 ist dabei die Population des energetischen Grundzustandes ($E_0 = 0$). Die non-LTE Population ρ_a wird durch eine Boltzmannverteilung der Temperatur $T_{vib}^a(s)$ ausgedrückt, in der das Verhältnis ρ_0/ρ_a dem tatsächlichen Wert entspricht. Im LTE-Fall gilt dann $T_{vib}^a(s) = T_{kin}(s)$. Diese Darstellung ist sehr anschaulich, da der Vergleich von $T_{vib}^a(s)$ und $T_{kin}(s)$ Aufschluß über die Energieverteilung zwischen den einzelnen molekularen Freiheitsgraden gibt.

Der Zusammenhang zwischen $r_a(s)$ und $T_{vib}^a(s)$ ist

$$r_a(s) = f(s) \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_{kin}(s)} - \frac{1}{T_{vib}^a(s)} \right) \right], \quad (3.21)$$

wobei der Faktor $f(s)$ das Verhältnis der fiktiven Vibrationszustandsumme einer Boltzmannverteilung der Temperatur $T(s)$ und der tatsächlichen Vibrationszustandsumme angibt:

$$f(s) = \frac{\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(E_{\nu}/kT(s))}{\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp(E_{\nu}/kT_{vib}^{\nu}(s))}. \quad (3.22)$$

Hier zeigt sich ein entscheidender Nachteil der T_{vib} -Darstellung: Zur Berechnung der Strahlungsübertragung müssen außer $T_{vib}^a(s)$ des betrachteten Vibrationsüberganges auch $f(s)$, und damit die Vibrationstemperaturen aller Zustände, die wesentlich zur Gesamtpopulation des Moleküls beitragen, bekannt sein.

Kapitel 4

Die statistische Gleichgewichtsverteilung in der Atmosphäre

Bisher wurde die statistische Gleichgewichtsverteilung einer Teilchensorte und die verschiedenen Prozesse, die diese Verteilung hervorrufen, für allgemeine Zustandssysteme diskutiert. In diesem Kapitel sollen nun Methoden zur Lösung der statistischen Gleichgewichtsgleichung für molekulare Zustände in dem komplexen Zustandssystem Erdatmosphäre vorgestellt werden. Die Bestimmung der molekularen Zustandsverteilung von atmosphärischen Spurengasen ist bei Zusammenbruch des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes erforderlich für die korrekte Quantifizierung von Spurengaskonzentrationen aus gemessenen Emissionsspektren. Darüber hinaus bestimmt die Zustandsverteilung die Aufteilung der Energie auf die verschiedenen molekularen Freiheitsgrade und spielt daher eine entscheidende Rolle in der Energiebilanz der Erdatmosphäre. Die Berechnung der molekularen Zustandsverteilung erfordert Kenntnis der Vertikalprofile von $T(z)$, $p(z)$ und der Teilchendichten $N(z)$ der zu untersuchenden Molekülsorte und anderer relevanter Gase. Weiterhin muß die an der Atmosphärenobergrenze und -untergrenze eintretende Strahlung bekannt sein. Da das Strahlungsfeld in die statistische Gleichgewichtsgleichung eingeht, erfordert deren Lösung immer die Modellierung des Strahlungstransportes in der Atmosphäre.

4.1 Das Zustandssystem Erdatmosphäre

Das Zustandssystem Erdatmosphäre stellt kein energetisch abgeschlossenes System dar, sondern es fließt Energie in Form solarer Einstrahlung in das System hinein und wird gleichermaßen von der Atmosphäre wieder abgestrahlt. Da der Zustand der Erdatmosphäre unter Vernachlässigung periodischer Schwankungen und Fluktuationen stationär ist, müssen die Nettoenergieflüsse verschwinden. Der größte Teil der solaren Energie wird im solaren Spektralbereich durch elektronische Anregung und Photodissoziation der Moleküle absorbiert, denn in diesem Bereich befindet sich das Energiedichtemaximum der Sonnenstrahlung. Die Abstrahlung der Energie erfolgt hingegen in erster Linie im infraroten Spektralbereich durch Emissionsübergänge in den Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden. Es existiert daher ein Energiefluß zwischen den verschiedenen molekularen Frei-

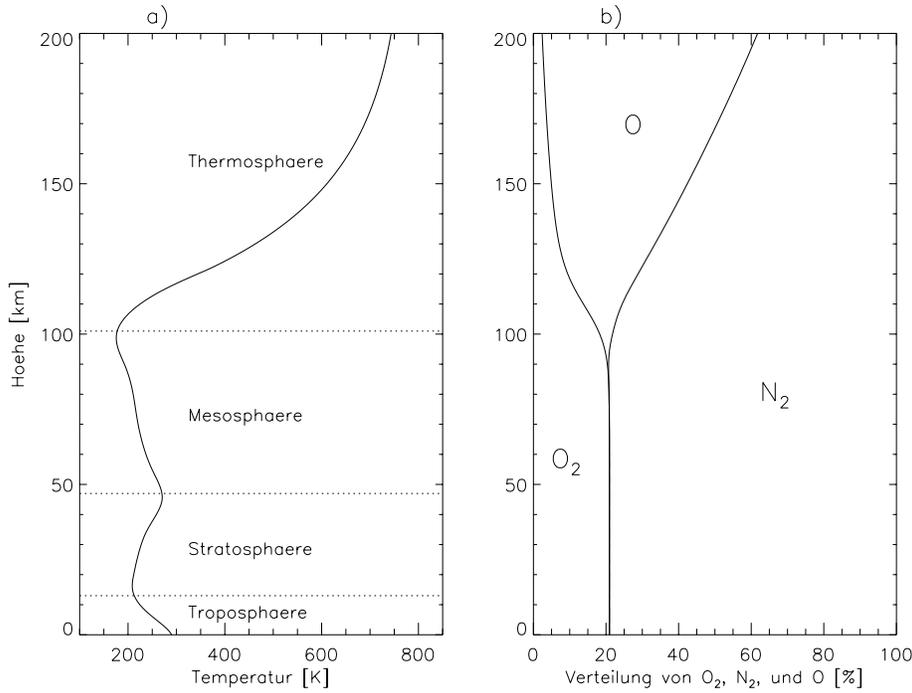


Abbildung 4.1: a) Temperaturprofil der Atmosphäre für mittlere Breiten. b) Zusammensetzung der häufigsten Gase in der Atmosphäre.

heitsgraden. Die Abhängigkeit des an der Atmosphärenobergrenze eingehenden solaren Strahlungsflusses von der geographischen Breite und der Erdbewegung ist verantwortlich für die zonale Variabilität atmosphärischer Zustandsgrößen. Außerdem existiert eine Korrelation zwischen periodischen Schwankungen der solaren Strahlung (solarer Zyklus) und den atmosphärischen Zustandsparametern, insbesondere in der oberen Atmosphäre.

Ein Maß für die vertikale Verteilung der molekularen kinetischen Energie innerhalb der Atmosphäre ist das Temperaturprofil $T(z)$. Der charakteristische Verlauf dieses Profils erlaubt die Einteilung der Atmosphäre in verschiedene Schichten, die in Abbildung 4.1a gezeigt sind. Oberhalb von ca. 200 km Höhe ist die Angabe einer Temperatur aufgrund des geringen zwischenmolekularen Energieaustausches problematisch. Der Temperaturverlauf ist durch die unterschiedlichen Energieflüsse in die einzelnen Atmosphärenschichten geprägt. Diese hängen wiederum von den Absorptions- und Emissionseigenschaften des lokalen Gasgemisches ab.

Das Volumenmischungsverhältnis (vmr) atmosphärischer Gase variiert aufgrund physikalischer und chemischer Prozesse stark mit der Höhe. Im wesentlichen besteht die Erdatmosphäre unterhalb der Thermosphäre aus N_2 und O_2 , darüber geht insbesondere O_2 durch Photodissoziation in seine atomare Form über. Der vertikale Verlauf des Volumenmischungsverhältnisses von O_2 , N_2 und O ist in Abbildung 4.1b gezeigt.

Die Gesamtteilchendichte N_{tot} und der Druck p nehmen aufgrund der Erdanziehung exponentiell mit der Höhe ab. Die lokalen Zustandsgrößen p , T und N_{tot} sind über die Zustandsgleichung des idealen Gases miteinander verknüpft:

$$p(z) = N_{tot}(z)kT(z). \quad (4.1)$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur, wenn die Luft vollständig durchmischt ist. Das ist oberhalb von ca. 100 km aufgrund der schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkung nicht gewährleistet. Daher ist oberhalb der Mesosphäre eine Charakterisierung des lokalen Systems durch die Zustandsgrößen T und N_i der einzelnen Teilchensorten gegenüber einer Charakterisierung durch p , T und das Volumenmischungsverhältnis der Gase vorzuziehen.

Das Strahlungsfeld in der Erdatmosphäre ist, wie bereits gesagt, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich stark durch die solare Einstrahlung beeinflusst. Für diese Arbeit ist jedoch der infrarote Spektralbereich von größerem Interesse, denn in diesem Bereich finden Strahlungsübergänge in den Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden der Moleküle statt. Im Infraroten ist die Energiedichte der solaren Einstrahlung nicht mehr dominant, so daß die Emission des Erdbodens und der Atmosphäre selbst wesentlich zum Strahlungsfeld beitragen. Der Beitrag der am Erdboden reflektierten solaren Strahlung ist von der lokalen Oberflächenbeschaffenheit der Erde abhängig, kann aber für diese Betrachtung vernachlässigt werden. Die Strahldichten der an der Atmosphärenobergrenze eingehenden solaren Strahlung, sowie der an der Atmosphärenuntergrenze eingehenden terrestrischen Strahlung können mit

$$I(\nu, \Omega, T) = \epsilon(\nu)B(\nu, T) \quad (4.2)$$

durch Planckfunktionen $B(\nu, T)$ dargestellt werden. Die Strahlungstemperatur T ist dabei für die solare Strahlung ca. $T_{sol} = 5700$ K. Für die terrestrische Strahlung ist sie durch die Oberflächentemperatur T_{ter} von ca. 250 - 300 K gegeben. Die Emissivität $\epsilon(\nu)$ der Erdoberfläche ist im Infraroten nahezu eins und variiert nur schwach mit der Oberflächenbeschaffenheit. Für die Sonne gilt ähnliches. Leichte Abweichungen von $\epsilon(\nu) = 1$ beruhen hier auf Reabsorption von Strahlung in der Photosphäre der Sonne (Fraunhoferlinien). Es muß jedoch beachtet werden, daß die solare Einstrahlung nur aus einem begrenzten Raumwinkel erfolgt, während die terrestrische Strahlung aus dem Raumwinkel $\Omega \approx 2\pi$ einstrahlt. Für die Energiedichten der beiden Komponenten $\omega_{sol}(\nu)$ und $\omega_{ter}(\nu)$ an den Atmosphären Grenzen ergibt sich daher:

$$\omega_{ter}(\nu) = 2\pi c^{-1}B(\nu, T_{ter}), \quad (4.3)$$

$$\omega_{sol}(\nu) = \pi c^{-1} \frac{R_{sol}^2}{d^2} B(\nu, T_{sol}) = 1.1 \times 10^{-5} 2\pi c^{-1} B(\nu, T_{sol}). \quad (4.4)$$

Hierbei ist R_{sol} der Sonnenradius und d die mittlere Distanz zwischen Erde und Sonne.

Ein Großteil der atmosphärischen Strahlung wird aber auch innerhalb der Atmosphäre durch Emission der Moleküle erzeugt. Die größten Beiträge liefern CO_2 , H_2O in der Troposphäre und O_3 in der Stratosphäre. Auf der anderen Seite wird insbesondere in der Troposphäre ein erheblicher Anteil der terrestrischen Strahlung absorbiert, so daß in großen Bereichen des infraroten Spektrums terrestrische Strahlungsbeiträge oberhalb der Tropopause keine Rolle spielen. Die Berechnung des Strahlungstransportes in der Atmosphäre stellt den numerisch aufwendigsten Teilschritt in der Modellierung der molekularen Zustandsverteilung dar.

4.2 Erwärmungs- und Abkühlungsraten

Zum Verständnis der atmosphärischen Energiebilanz ist die Quantifizierung der Energieflüsse zwischen verschiedenen Teilsystemen der Atmosphäre erforderlich. Dabei um-

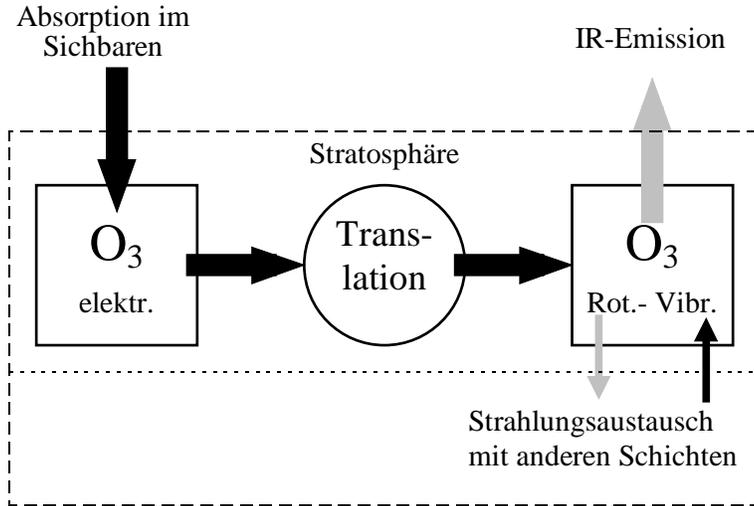


Abbildung 4.2: Energieflüsse zwischen verschiedenen molekularen Freiheitsgraden am Beispiel von stratosphärischen O_3 .

faßt der Begriff Teilsystem sowohl räumliche Bereiche als auch verschiedene molekulare Freiheitsgrade. Ein vereinfachtes Beispiel solcher Energieflüsse ist in Abbildung 4.2 anhand stratosphärischen Ozons gezeigt. Solare Strahlung wird durch elektronische Anregung und Photodissoziation von O_3 absorbiert. Die absorbierte Energie wird durch Stoßprozesse in die Translationsfreiheitsgrade transportiert und trägt dadurch entscheidend zur Erwärmung der Stratosphäre bei. Auf der anderen Seite werden durch VT-Prozesse Vibrationszustände angeregt, die im infraroten Spektralbereich emittieren und dadurch zur Abkühlung der Stratosphäre beitragen. Es werden aber auch atmosphärische Strahlungsbeiträge durch Vibrationsübergänge von O_3 absorbiert, so daß ein Energieaustausch mit anderen Atmosphärenschichten stattfindet. Der radiative Nettoenergiefluß, der in ein Teilsystem hinein fließt, entspricht der Erwärmungsrate. Dementsprechend ist der abfließende radiative Nettoenergiefluß die Abkühlungsrate. Der radiative Nettoenergiefluß $h(\vec{r})$ durch Strahlungsübergänge zwischen zwei Zuständen berechnet sich aus der Divergenz des Strahlungsfeldes integriert über den Frequenzbereich der spektralen Linie:

$$h(\vec{r}) = \int_{\nu} \text{div } I(\nu, \Omega, \vec{r}) d\nu = \int_{\nu} \int_{\Omega} \frac{dI(\nu, \Omega, \vec{r})}{dr} d\Omega d\nu. \quad (4.5)$$

Die Strahldichteänderung dI/dr wurde bereits mit Gl. 3.8 hergeleitet. Sie ist von der Teilchendichte und der Zustandsverteilung des Moleküls abhängig. Im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ist daher bei Kenntnis der Temperatur und der Teilchendichte die Bestimmung von $h(z)$ unproblematisch. Bei non-LTE erfordert die Berechnung der Erwärmungs- oder Abkühlungsrate zuvor die Bestimmung der non-LTE Zustandspopulationen. Dieses Problem besteht bei der Berechnung der thermosphärischen Abkühlungsrate durch Rotations-Vibrationsübergänge von NO. Die zugehörigen molekularen Freiheitsgrade besitzen eine non-LTE Zustandsverteilung mit niedrigerer mittlerer Energie als im LTE-Fall. Dadurch ist auch die Abkühlungsrate gegenüber dem LTE-Fall reduziert. Das läßt sich auch energetisch begründen: Die aufgrund niedrigen Druckes schwache

Stoßwechselwirkung mit den Translationsfreiheitsgraden reduziert den Energiefluß vom 'thermischen Reservoir' zu den Vibrations-Rotationsfreiheitsgraden, so daß dadurch auch der Energieverlust durch Emission verringert wird.

Die Erwärmungs- und Abkühlungsraten werden oft anstelle von $\text{erg s}^{-1}\text{cm}^{-3}$ in der Einheit K/Tag angegeben. Damit wird an die durch Strahlungsenergieaustausch hervorgerufene Erwärmung oder Abkühlung des lokalen Systems angeknüpft. Der Zusammenhang beider Einheiten ergibt sich aus $\langle E \rangle = f/2 NkT$, mit $f = 3$ für einatomige und $f = 5$ für zweiatomige Gase. In der Erdatmosphäre lautet daher der Umrechnungsfaktor beider Größen

$$1\text{K/Tag} = 8.64 \times 10^{-3} \text{ erg s}^{-1}\text{cm}^{-3} k[\text{J/K}]^{-1} [3/2N_O + 5/2(N_{O_2} + N_{N_2})]^{-1}. \quad (4.6)$$

4.3 Modellierung des atmosphärischen Strahlungsfeldes

Zur Berechnung der Zustandsverteilung atmosphärischer Gase muß das Strahlungsfeld innerhalb der als horizontal homogen angenommenen Atmosphäre in allen Höhen z und für alle Raumwinkel Ω bestimmt werden. Das erfordert die Lösung der inhomogenen Strahlungsübertragungsgleichung (Gl. 3.7) für $I(\nu, \Omega, z)$ unter Berücksichtigung aller Strahlungsübergänge sämtlicher atmosphärischer Gase. Es ist einleuchtend, daß die Modellierung des Strahlungsfeldes einen enormen Rechenaufwand erfordert. Während früher auf zum Teil sehr vereinfachende Bandenmodelle zurückgegriffen wurde, erlauben moderne Großrechner die explizite Berechnung aller Vibrations-Rotationsübergänge ('line-by-line' Berechnung). Strahlungstransportmodelle beruhen auf einer numerischen Berechnung von Gl. 3.7 durch Diskretisierung der Atmosphäre in homogene Teilschichten, so daß sämtliche Integrale in Gl. 3.7 durch Summen über optische Teilwege $s_{j-1,j}$ ersetzt werden können. In dieser diskretisierten Form vereinfacht sich Gl. 3.7 zu

$$I(\nu, \Omega, z_n) = I_0(\nu, \Omega, z_0)\tau_{0,n} + \sum_{j=1}^n J(\nu, s_{j-1,j})\tau_{0,j-1} (1 - \tau_{j-1,j}), \quad (4.7)$$

wobei sich die Transmission $\tau_{j,j'}$ in Abhängigkeit des optischen Teilweges $s_{j-1,j}$ wie folgt berechnen:

$$\tau_{j,j'} = \prod_{j''=j+1}^{j'} \exp[-k(\nu, s_{j''-1,j''})N(s_{j''-1,j''})s_{j''-1,j''}] \quad (4.8)$$

Die Zustandsgrößen $T(s_{j-1,j})$, $p(s_{j-1,j})$ und $N_i(s_{j-1,j})$ innerhalb einer Teilschicht werden mit der Massenverteilung entlang des optischen Teilweges gewichtet (Curtis-Godson-Mittelung). In line-by-line Modellen werden die Parameter $k(\nu, s)$ und $J(\nu, s)$ mit Hilfe von Gl. 3.11 und Gl. 3.12 explizit berechnet, d.h., durch Summation über alle beitragenden Linien. Im wesentlichen läßt sich die Berechnung von $I(\nu, \Omega, z)$ durch Strahlungsübertragungsmodelle in drei Schritte einteilen:

- Berechnung der optischen Teilwege $s_{j-1,j}$ und der Curtis-Godson-Mittelwerte atmosphärischer Zustandsgrößen unter Berücksichtigung von Erdkrümmung und Refraktion.
- Berechnung der Parameter $k(\nu, s)$ und $J(\nu, s)$.

- Numerische Berechnung der Strahlungsübertragung gemäß Gl. 4.7.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das line-by-line Strahlungsübertragungsmodell KOPRA (Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Algorithm) [23–25] die Methodik zur Berechnung von $k(\nu, s)$ und $J(\nu, s)$ unter non-LTE entwickelt, die bereits in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wurde. Das Strahlungsübertragungsmodell KOPRA unterstützt daher die Berechnung des non-LTE Strahlungsfeldes unter Vorgabe der Zustandsverteilungen atmosphärischer Gase, die optional in Form von Vibrationstemperaturen $T_{vib}^\nu(z)$ oder Zustandsverhältnissen $r_a(z)$ eingegeben werden können. Dabei wird erstmalig die Berücksichtigung von Rotations-non-LTE ermöglicht, und zwar durch Angabe des Zustandsverhältnisses $r_{\nu J}(z)$ für einzelne Vibrations-Rotationszustände $|\nu J\rangle$. Der eigentliche Anwendungszweck des Strahlungsübertragungsprogramms KOPRA ist die Modellierung atmosphärischer Strahldichtespektren, erforderlich für die Inversion atmosphärischer Spurengaskonzentrationen aus gemessenen Spektren. Darauf wird in Kapitel 8 zurückgekommen. Aufgrund des optimierten Berechnungsverfahrens, das eine schnelle und genaue Berechnung der Strahlungsübertragung ermöglicht, sowie der Möglichkeit, non-LTE Zustandsverteilungen korrekt zu berücksichtigen, ist KOPRA auch für die Quantifizierung des Strahlungsfeldes im Rahmen der Berechnung der Zustandsverteilung atmosphärischer Gase hervorragend geeignet.

In die statistische Gleichgewichtsgleichung geht die Energiedichte $\omega(\nu, z)$ des Strahlungsfeldes ein, die sich aus der Strahldichte $I(\nu, \Omega, z)$ durch Integration über den Raumwinkel Ω berechnet. Die effiziente Berechnung der Energiedichte $\omega(\nu, z)$ wurde in eine spezielle Version des Strahlungsübertragungsprogramms KOPRA integriert. Das dabei verwendete Verfahren soll im folgenden kurz erläutert werden. Unter Annahme horizontaler Homogenität berechnet sich die Energiedichte $\omega(\nu, z)$ zu

$$\omega(\nu, z) = 2\pi c^{-1} \int_0^\pi I(\nu, \theta, z) \sin(\theta) d\theta. \quad (4.9)$$

Hierbei ist θ der Nadirwinkel, d.h. der zwischen Blickrichtung und der Richtung zum Erdmittelpunkt eingeschlossene Winkel. Vernachlässigt man nun Erdkrümmung und Refraktion, so gilt für die optischen Teilwege $s_{j-1,j}$ in Abhängigkeit vom Nadirwinkel θ

$$s_{j-1,j}(\theta) = \frac{|z_j - z_{j-1}|}{\cos(\theta)}, \quad (4.10)$$

und die gemittelten Zustandsgrößen einer Atmosphärenschicht sind damit unabhängig von θ . Die Vernachlässigung von Erdkrümmung und Refraktion ist für $\theta \neq \pi/2$ unproblematisch. Die Beiträge von $\theta \approx \pi/2$, bei denen diese Näherung fehlerbehaftet ist, spielen für das gesamte Integral eine geringe Rolle. Der Vorteil dieser Näherung ist, daß die Transmission $\tau_{j,j'}$ für alle Werte von θ durch die Transmission für den Nadirwinkel $\theta = 0$ dargestellt werden können:

$$\tau_{j,j'}(\theta) = \tau_{j,j'}(\theta = 0)^{s_{j-1,j}(\theta)}. \quad (4.11)$$

Das Integral 4.9 läßt sich nun numerisch durch Summation der Beiträge einzelner Winkelintervalle lösen, wenn die Quellfunktionen $J(\nu, s_{j-1,j})$ und die Schichttransmissionen $\tau_{j-1,j}(\theta = 0)$ zuvor berechnet worden sind.

Die Integration wird dabei in zwei Teilintegralen durchgeführt: zum einen über den oberen Halbraum mit der Hintergrundstrahlung $I_0(\nu, \Omega, z_0) = B(\nu, T = 2.7K)$ des Welt-raums und zum anderen über den unteren Halbraum mit $I_0(\nu, \Omega, z_0) = B(\nu, T_{ter})$ für die terrestrische Strahlung. Zur Berücksichtigung der solaren Strahlung bei Tag wird die Strahlungsübertragung mit $I_0(\nu, \Omega, z_0) = B(\nu, T_{sol})$ für den Winkel θ_{sol} , unter dem die solare Strahlung in die Atmosphäre einfällt, gerechnet. Der resultierende Beitrag zur Energiedichte ergibt sich dann aus Gl. 4.4 durch Ersetzen von $B(\nu, T_{sol})$ mit der berechneten Strahldichte in Blickrichtung der Sonne.

Das Integral $\int \omega(\nu)G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu$, welches in die Übergangsraten durch Strahlungsprozesse zwischen $|a\rangle$ und $|a'\rangle$ eingeht (siehe Gl. 2.32), wird numerisch berechnet:

$$\int \omega(\nu)G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu = \sum_k \omega(\nu_k)G(\nu_k - \nu_{aa'})\Delta\nu, \quad (4.12)$$

wobei ν_k die diskreten Frequenzstützstellen in Nähe der spektralen Linie und $\Delta\nu$ der Abstand der Frequenzstützstellen sind.

Es sei darauf hingewiesen, daß in den meisten Strahlungsübertragungsprogrammen (KOPRA inbegriffen) die Frequenz ν durch die Wellenzahl k ausgedrückt wird. Wegen $\nu = ck$ und $d\nu = cdk$ ergibt sich insgesamt ein Umrechnungsfaktor c^{-4} , mit dem die berechneten Strahldichten multipliziert werden müssen.

4.4 Methoden zur Berechnung der molekularen Zustandsverteilung

Die Berechnung der Zustandsverteilung einer atmosphärischen Molekülsorte erfordert die Lösung der statistischen Gleichgewichtsgleichung (Gl. 2.61) unter Berücksichtigung aller relevanten lokalen thermischen und nicht-thermischen Prozesse, sowie der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Der Zustandsvektor ρ sollte dabei sämtliche molekulare Freiheitsgrade umfassen, für die eine non-LTE Verteilung zu erwarten ist. Unterhalb von ca. 100 km Höhe ist die Beschränkung auf Vibrationszustände ausreichend. Interessiert die Zustandsverteilung eines Gases in der Thermosphäre, so muß der Rotationsfreiheitsgrad in den Zustandsvektor mit einbezogen werden.

Zuvor müssen jedoch die Zustandsübergangsraten aller relevanten zwischenmolekularen Prozesse quantifiziert werden. Darunter fallen RT-, VT-, und VV-Stöße, sowie produktive chemische Reaktionen und Photodissoziation. Art und Zahl der relevanten Prozesse, sowie deren Raten, sind für jede Molekülsorte unterschiedlich. Im allgemeinen werden experimentell oder theoretisch bestimmte Raten in der Literatur recherchiert. Falls derartige Untersuchungen für einzelne Prozesse noch nicht durchgeführt worden sind, muß auf Abschätzungen zurückgegriffen werden. Die Berechnung der Einsteinkoeffizienten zur Beschreibung der Strahlungsübergänge erfolgt mit Hilfe von Gln. (2.26 - 2.28) aus dem Quadrat der Dipolmomente, die in der HITRAN Datenbank aufgelistet sind.

Eine direkte Lösung der lokalen statistischen Gleichgewichtsgleichung kann nur dann durchgeführt werden, wenn die zu untersuchende Molekülsorte das Strahlungsfeld in der Atmosphäre nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. In diesem Fall ist die Energiedichte des lokalen Strahlungsfeldes nur von den vorgegebenen Vertikalprofilen der Zustandsparameter $p(z)$, $T(z)$, und den Teilchendichten $N_i(z)$ atmosphärischer Teilchensorten i abhängig, so

daß das Strahlungsfeld selbst auch als vorgegeben betrachtet werden kann. Nachdem das Strahlungsfeld mit Hilfe eines Strahlungsübertragungsprogrammes bestimmt worden ist, kann für jede Höhenstufe der Atmosphäre das lineare Gleichungssystem Gl. 2.61 invertiert werden. Dieser Fall, der nur für optisch dünne Gase Gültigkeit hat, wird in Abschnitt 4.4.1 behandelt.

Ist die Beeinflussung des atmosphärischen Strahlungsfeldes durch die zu untersuchende Molekülsorte nicht vernachlässigbar, dann kann die statistische Gleichgewichtsgleichung nicht mehr lokal gelöst werden. In diesem Fall sind die lokalen Teilsysteme in verschiedenen Höhen durch den Strahlungstransport zwischen ihnen miteinander gekoppelt. Die Zahl der Unbekannten des gekoppelten Gleichungssystems, welche das statistische Gleichgewicht der n betrachteten Molekülzustände in allen Höhenstufen j beschreibt, ist nun $n \times j$. Aufgrund der Nichtlinearität der Strahlungsübertragung kann das Gleichungssystem nicht analytisch gelöst werden, so daß auf Näherungsverfahren zurückgegriffen werden muß.

Die ersten Verfahren zur Berechnung der Zustandsverteilung und des Strahlungstransportes in optisch dicken Medien unter non-LTE wurden z.B. von Milne und Chandrasekhar in der Astrophysik zur Interpretation stellarer Spektren entwickelt. Erst in den fünfziger Jahren wurde der non-LTE Strahlungstransport in der Erdatmosphäre anhand der CO_2 $15\mu\text{m}$ Abkühlung in der Mesosphäre durch Curtis und Goody untersucht. Die rasche Entwicklung der satellitengestützten Fernerkundung, die in der heutigen Zeit auch die Untersuchung der oberen Atmosphäre ermöglicht, hat zu einem stärkeren Interesse am non-LTE Strahlungstransport beigetragen und damit zur Entwicklung einer Vielzahl von Lösungsverfahren für die nicht-lokale statistische Gleichgewichtsgleichung geführt. Im wesentlichen lassen sich diese Verfahren in zwei Klassen einteilen. Bei Inversionsverfahren (Abschnitt 4.4.2) wird die Strahlungsübertragung linearisiert und das resultierende lineare Gleichungssystem der Dimension $n \times j$ invertiert. Dagegen wird in iterativen Verfahren (Abschnitt 4.4.3) zuerst das Strahlungsfeld für eine gegebene Zustandsverteilung berechnet, und dann die statistische Gleichgewichtsgleichung mit dem berechneten Strahlungsfeld lokal gelöst. Mit der resultierenden Zustandsverteilung werden diese Schritte in den nächsten Iterationen wiederholt bis Konvergenz eintritt.

4.4.1 Lokale Berechnungsmethode bei vorgegebenem Strahlungsfeld

Kann das Strahlungsfeld als vorgegeben betrachtet werden, so ergibt sich die molekulare Zustandsverteilung $\rho(z_j)$ durch Inversion der lokalen statistischen Gleichgewichtsgleichung (Gl. 2.61) mit k Stoßprozessen und m chemischen Prozessen an der Höhenstufe z_j :

$$\rho(z_j) = \mathbf{M}^{-1}\vec{b}, \quad \text{mit} \quad (4.13)$$

$$\mathbf{M} = \sum_k \mathbf{W}(z_j)^k N_{coll}^k(z_j) + \mathbf{R}(z_j), \quad (4.14)$$

$$\vec{b} = -N(z_j)^{-1} \sum_m \vec{C}^m(z_j). \quad (4.15)$$

Da die Zahl der möglichen Zustände innerhalb der Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade unendlich groß ist, muß der Zustandsvektor $\rho(z_j)$ auf n_{max} erwartungsgemäß stark bevölkerte, also energetisch niedrige Zustände, begrenzt werden. Ab welcher Energie

Zustände vernachlässigt werden können, ohne daß eine Verfälschung der berechneten Zustandsverteilung auftritt, muß durch Variation von n_{max} bestimmt werden. Aufgrund der größeren Energiedifferenz zwischen benachbarten Vibrationsniveaus gegenüber Rotationsniveaus, ist die Zahl der zu berücksichtigenden Vibrationszustände wesentlich kleiner als die der Rotationszustände.

Zusätzlich zu Gl. 4.13 muß auch die Normierungsbedingung für die Zustandsverteilung

$$\sum_i \rho_i(z_j) = 1 \quad (4.16)$$

erfüllt werden. Damit das Gleichungssystem nicht überbestimmt ist, werden daher die Elemente der n_{max} -ten Zeile der Matrix \mathbf{M} , sowie das n_{max} -te Element des Vektors \vec{b} gleich eins gesetzt. Die Normierungsbedingung Gl. 4.16 führt allerdings zu einer Inkonsistenz, denn die Summe ist hier über alle möglichen, unendlich vielen Zustände i definiert, während der Zustandsvektor $\rho(z_j)$ nur n_{max} Zustände enthält. Ist man jedoch nur an den Zustandsverhältnissen $r_i(z_j)$ (siehe Gl. 3.17) interessiert, so spielt dieser Fehler eine geringe Rolle, solange die zugehörigen LTE Populationen $\bar{\rho}_i(z_j)$ unter Verwendung einer Zustandssumme, die ebenfalls nur bis n_{max} läuft, berechnet werden.

Es ist zu beachten, daß Strahlungsübergänge innerhalb der Vibrations-Rotationsstruktur des Moleküls stattfinden und daher die Matrix \mathbf{R} im Zustandsraum $|\nu, J\rangle$ definiert ist. Soll im Falle von Rotations-LTE nur die Zustandsverteilung des Vibrationsfreiheitsgrades bestimmt werden, so müssen die reduzierten Matrixelemente

$$R_{\nu',\nu} = \sum_J \sum_{J'} R_{\nu'J',\nu J} \bar{\rho}_J \quad (4.17)$$

verwendet werden. $\bar{\rho}_J$ ist hierbei die LTE-Rotationszustandsverteilung gemäß Gl. 2.38. RT-Prozesse sind in diesem Fall irrelevant. VT- und VV-Prozesse werden dann durch die Matrixelemente $W_{\nu',\nu} = k_{\nu',\nu}$ dargestellt.

Die Frage, ob die Zustandsverteilung einer Molekülsorte aus der lokalen statistischen Gleichgewichtsgleichung mit vorgegebenen Strahlungsfeld berechnet werden kann oder nicht, ist a priori schwierig zu beantworten. Die Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch die zu untersuchende Molekülsorte hängt von seiner Teilchendichte und von der Stärke seiner Strahlungsübergänge ab. So kann z.B. die Zustandsverteilung von N_2 aufgrund sehr niedriger Strahlungsübergangsraten¹ trotz der hohen Teilchendichten lokal berechnet werden. Auch bei NO ist, wie im Kapitel 6 noch gezeigt wird, die Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch NO sehr gering, hier allerdings aufgrund der niedrigen Teilchendichten. Eine genauere Abschätzung der Änderung des Strahlungsfeldes durch das Molekül ist im Vorfeld nicht möglich, da dafür die Zustandsverteilung bekannt sein müßte. Daher muß in den meisten Fällen die Gültigkeit des lokalen Ansatzes durch Vergleichsrechnungen mit Ansätzen validiert werden, welche die Strahlungskopplung lokaler Teilsysteme berücksichtigen.

In einigen Fällen (z.B. O_3) existiert eine Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch das Molekül, allerdings nur in einer niedrigen Höhe (< 50 km), in der sich das Molekül in LTE befindet. In diesem Fall wird zwar die Zustandsverteilung des Moleküls oberhalb des

¹Strahlungsübergänge bei N_2 werden nur durch Quadrupolmomente verursacht.

LTE-Bereichs von den Absorptions- und Emissionseigenschaften der Molekülsorte im LTE-Bereich beeinflußt, doch sie kann dennoch lokal berechnet werden, da das Strahlungsfeld aufgrund der bekannten LTE-Populationen vollständig bestimmt ist.

Bei vielen atmosphärischen Gasen, insbesondere CO_2 und CO , ist die Beeinflussung des Strahlungsfeldes auch in der non-LTE Region nicht vernachlässigbar. In diesen Fällen muß auf Inversionsverfahren oder iterative Verfahren zurückgegriffen werden, die in den nächsten zwei Abschnitten diskutiert werden.

4.4.2 Lineare Inversionsverfahren

Viele Ansätze zur Berechnung der molekularen Zustandsverteilung bei radiativer Kopplung der lokalen Systeme greifen auf Matrix-Inversionsverfahren zurück. Dazu muß das gekoppelte Gleichungssystem, welches das statistische Gleichgewicht des Gesamtsystems beschreibt, linearisiert werden. Dies geschieht meistens durch Vernachlässigung der induzierten Emission, wodurch im Fall der Erdatmosphäre² im infraroten Spektralbereich nur sehr kleine Fehler verursacht werden. Damit wird die Quellfunktion J_{kil} eines Strahlungsüberganges $|k\rangle \leftrightarrow |i\rangle$ mit $E_i > E_k$ in einer Atmosphärenschicht l zwischen z_j und z_{j-1} proportional zu dem Verhältnis der Populationen der beteiligten Zustände:

$$J_{kil} = 2h\nu^3 c^{-2} \frac{g_k \rho_{il}}{g_i \rho_{kl}} \quad (4.18)$$

Eine weitere notwendige Näherung ist die Berechnung der Transmission $T_{j,j'}$ in der Strahlungsübertragung (siehe Abschnitt 4.3) mit LTE- oder abgeschätzten non-LTE-Absorptionskoeffizienten. Die dadurch entstehenden Fehler sind abgesehen von besonderen Fällen (z.B. CO_2 Laser-Bande) gering. Aufgrund dieser Näherung ist die Strahlungsübertragung nun linear in der Quellfunktion J_{kil} .

Die bekannteste Inversionsmethode ist die sogenannte Curtis-Methode [26]. Dieses Verfahren soll kurz anhand eines vereinfachten Zwei-Zustand-System ohne lokale nicht-thermale Prozesse erläutert werden. In einem solchen System kann die lokale statistische Gleichgewichtsgleichung mit Hilfe von Gln. 2.33, 3.8 und 4.5 unter Vernachlässigung der induzierten Emission folgendermaßen formuliert werden:

$$J_{kil} = 2h\nu^3 c^{-2} \frac{g_k W_{ikl}}{g_i W_{kil}} + \frac{2\nu^2 h_{kil}}{c N W_{kil} \rho_{kl}} \quad (4.19)$$

Hierbei sind W_{ikl} , bzw. W_{kil} die thermischen Stoßraten und h_{kil} die Nettoerwärmungsrate aufgrund der Strahlungswechselwirkung. Ist der Zustand $|k\rangle$ der energetische Grundzustand, so gilt $\rho_{kl} \approx 1$. Der erste Term in Gl. 4.19 beschreibt den 'lokalen Anteil' der Quellfunktion, der durch zwischenmolekulare Wechselwirkung hervorgerufen wird. Da nicht-thermische Prozesse vernachlässigt sind, ist dieser Anteil identisch mit der LTE-Quellfunktion, d.h. der Planckfunktion B , allerdings ohne Berücksichtigung der induzierten Emission. Die radiative Kopplung mit allen Atmosphärenschichten l' ist nun in h_{kil} enthalten. Im diskreten Schichtenmodell ist h_{kil} durch die Summe aller Nettoenergieströme

²Bei anderen planetaren Atmosphären, insbesondere auf der Venus, ist diese Näherung aufgrund der hohen mittleren Energien problematisch.

gegeben, die zwischen einer Schicht l und allen Schichten l' fließen. Da der Strahlungstransport in J_{kil} linearisiert worden ist, ist auch h_{kil} linear in J_{kil} :

$$h_{kil} = \sum_{l'} C_{l,l'} J_{kil'} + h_{bl} \quad (4.20)$$

h_{bl} beschreibt dabei die Nettoenergieströme zwischen der Schicht l und den Bereichen außerhalb der Atmosphäre. \mathbf{C} ist die sogenannte Curtis-Matrix. Ein Vergleich von Gl. 4.20 und der diskretisierten Strahlungsübertragung Gl. 4.7 zeigt, daß \mathbf{C} aus Differenzen der Transmissionen $T_{j,j'}$ zwischen den Schichtgrenzen j gebildet wird. Setzt man nun Gl. 4.20 in Gl. 4.19 ein, so erhält man ein lineares Gleichungssystem für J_{kil} , welches durch ein Inversionsverfahren gelöst werden kann. Die Curtis-Methode läßt sich auch auf Mehr-Zustand-Systeme unter Einbeziehung nicht-thermischer Prozesse anwenden, jedoch müssen dazu einige weitere Näherungen gemacht werden.

Die Curtis-Methode ist vor allem zur schnellen Bestimmung der Zustandsverteilung weniger oder schwach gekoppelter Zwei-Zustand-Systeme geeignet, insbesondere zur Beschreibung der Vibrationszustandsverteilung. Hier werden die Zwei-Zustandssysteme durch radiativ gekoppelte Vibrationsniveaus gebildet. Da radiative und lokale Übergänge zwischen Vibrationszuständen $|\nu\rangle$ und $|\nu + 1\rangle$ die Population des energetisch niedrigeren Zustandes $|\nu\rangle$ nur unwesentlich beeinflussen, sind die Zwei-Zustand-Systeme weitgehend entkoppelt. Die Zustandsverteilung kann nun sukzessive vom energetisch niedrigsten System aus bestimmt werden. Auf diese Weise ist für das energetisch nächsthöhere System die Population des Grundzustandes aus dem vorhergehenden Schritt bekannt. Sind wie bei CO_2 Zustände verschiedener Vibrationsfreiheitsgrade energetisch benachbart und dadurch stark über lokale Prozesse gekoppelt, so werden diese Zustands-Cluster als Mehr-Zustandssysteme behandelt. Bei größeren gekoppelten Mehr-Zustand-Systemen ist jedoch die Curtismethode ungeeignet, da die Matrixinversion in diesem Fall aufgrund der großen Dimension des Gleichungssystem sehr rechenzeit-intensiv ist und außerdem das Ergebnis aufgrund der notwendigen Näherungen zu ungenau wird. Insbesondere zur Berechnung der Rotationszustandsverteilung muß auf iterative Verfahren zurückgegriffen werden.

Mit der Curtis-Methode kann die Strahlungskopplung mit troposphärischen Schichten, in denen eine Überlagerung der Spektrallinien verschiedener Molekülsorten stattfindet, nicht korrekt beschrieben werden. Daher wird in der Curtis-Methode die Atmosphärenuntergrenze oberhalb der Troposphäre definiert, und der troposphärische Strahlungsfluß durch eine Planckfunktion der effektiven Temperatur T_{tropo} dargestellt. Diese Näherung ist unerheblich für die Vibrationsverteilung, führt aber zu Fehlern bei der Berechnung von Rotationspopulationen, da die spektrale Struktur des troposphärischen Strahlungsflusses sich bei Rotations-non-LTE auf die Zustandsverteilung auswirken kann.

Eine große Anzahl von non-LTE Modellen für Vibrationspopulationen der wichtigsten atmosphärischen Gase, unter anderem CO_2 , H_2O , O_3 , CO , CH_4 , HNO_3 und NO_2 [4, 5, 7, 9–11], verwendet die Curtis-Methode. Auf dieser Methode basierende Modelle [12, 27, 28] für CO_2 , CO und H_2O wurden für die non-LTE Auswertung für ISAMS [1] auf dem Satelliten UARS verwendet und anhand der gemessenen Daten verifiziert.

Abgesehen von der Curtis-Methode existieren weitere Inversionsverfahren, deren Methodik sich jedoch nicht wesentlich von der Curtis-Methode unterscheiden. Es sei hier noch die Methode der sogenannten Escape-Funktionen [29] erwähnt. Hier wird der Strahlungstransport durch Wahrscheinlichkeiten ausgedrückt, daß ein in der Schicht l emittiertes

Photon in der Schicht l' absorbiert wird oder bis in den Weltraum vordringt und damit verloren geht.

4.4.3 Iterative Inversionsverfahren

In iterativen Verfahren werden die lokale statistische Gleichgewichtsgleichung und die Strahlungsübertragungsgleichung unabhängig voneinander behandelt, und eine gemeinsame Lösung durch Iteration erzielt. Dies wird im allgemeinen als Lambda-Iteration bezeichnet. Die verschiedenen iterativen Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen nur in den benutzten Strahlungstransportmodellen, sowie in der unterschiedlichen Anwendung konvergenzbeschleunigender Methoden. Lambda-Iterationsverfahren wurden schon in den zwanziger Jahren zur Modellierung stellarer Spektren verwendet [30]. Heutzutage wird auch für die Modellierung von non-LTE Populationen in der Erdatmosphäre vielfach auf diese Verfahren zurückgegriffen.

Die klassische Lambda-Iteration ohne konvergenzbeschleunigende Methoden erweist sich jedoch als problematisch, wenn das Strahlungsfeld stark gesättigt ist, d.h., die freie Weglänge der Photonen zwischen Emission und Reabsorption gering ist. In diesem Fall konvergiert die Iteration nur langsam oder aufgrund numerischer Fehler überhaupt nicht. Im accelerated lambda iteration (ALI) Verfahren [6] wird daher eine konvergenzbeschleunigende Methode verwendet. Sie besteht darin, daß das Ergebnis einer Iteration teilweise durch eine Schätzung ersetzt wird, wobei die iterative Lösung stärker als die Schätzung gewichtet wird, wenn die Abweichung zum vorhergehenden Iterationsergebnis kleiner ist. Bei Konvergenz verschwindet dann der Schätzanteil des Ergebnisses.

Mit Hilfe von Iterationsverfahren wurden atmosphärische non-LTE Populationen insbesondere für die komplexen Vibrationszustandssysteme von CO_2 berechnet [31], sowie erstmals Rotations-non-LTE bei CO modelliert [8].

Kapitel 5

Das non-LTE Modell für NO

In dieser Arbeit sollen die non-LTE Mechanismen des atmosphärischen Spurengases NO untersucht und ein Modell für seine Zustandsverteilung in einem weiten Höhenbereich der Atmosphäre entwickelt werden. Der wissenschaftliche Wert eines solchen Modells ergibt sich aus zwei Anwendungen. Zum einen erlaubt die quantitative Erfassung der thermosphärischen NO Zustandsverteilung eine genaue Bestimmung thermosphärischer Abkühlungsraten durch NO Vibrationsübergänge und ermöglicht daher ein besseres Verständnis des Energiehaushaltes in der oberen Atmosphäre. Zum anderen ist die Ableitung von NO-Profilen der mittleren Atmosphäre aus gemessenen Emissionsspektren ohne Berücksichtigung der non-LTE Populationen entlang des Sehstrahls des Meßinstrumentes stark verfälscht, so daß ein non-LTE Populationsmodell zur korrekten Inversion der Spektren erforderlich ist.

Die Teilchendichte von NO ist hochvariabel in der Atmosphäre. Das liegt in erster Linie an der kurzen chemischen Lebensdauer. In der Stratosphäre wird NO tagsüber durch die Reaktionen



gebildet. Bei Nacht konvertiert NO fast vollständig wieder zu NO_2 :



In der oberen Atmosphäre wird NO durch die Rekombination von atomarem Stickstoff und Sauerstoff gebildet:



Der Abbau von NO in der Meso- und Thermosphäre geschieht durch Photodissoziation. Daher spielen Transportprozesse für NO in der beleuchteten Atmosphäre keine Rolle. Nur bei Nacht, insbesondere in der Polarnacht, kann ein Abwärtstransport von thermosphärischen NO in die Mesosphäre stattfinden. Das Vertikalprofil der NO Teilchendichte zeichnet sich durch extreme Variationen zwischen Tag und Nacht in der Stratosphäre aus. In der Mesosphäre befindet sich bedingt durch die sehr schwachen chemischen Quellen ein lokales Minimum, welches besonders bei Tag ausgeprägt ist. In der Thermosphäre nimmt

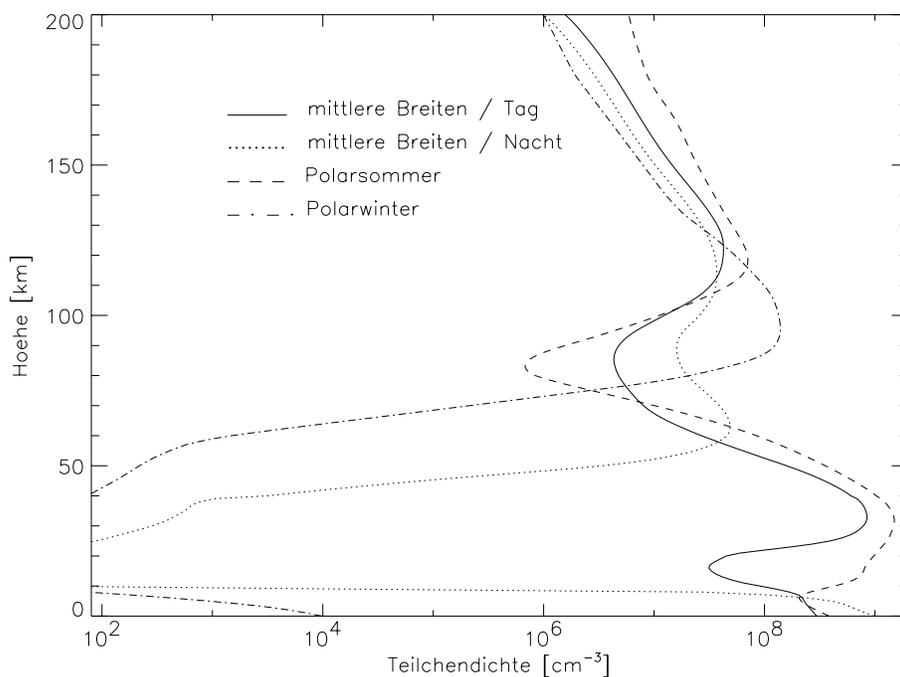


Abbildung 5.1: NO Teilchendichten in der Atmosphäre für mittlere Breiten, sowie Polarsommer und Polarwinter.

die Teilchendichte aufgrund von Reaktion 5.4 wieder zu und erreicht bei ca. 100 km ein Maximum. Die NO Produktion durch diese Reaktion weist starke Schwankungen auf und ist insbesondere bei Aurora-Bedingungen erhöht. In Abbildung 5.1 sind Vertikalprofile der NO Teilchendichten für mittlere Breiten, Polarsommer und Polarwinter gezeigt. Die Zusammenstellung dieser Profile aus verschiedenen Meßdaten und Modellrechnungen ist in Abschnitt 5.7 beschrieben.

NO besitzt in einem sehr weiten Bereich der Atmosphäre eine non-LTE Zustandsverteilung. Kaye und Kumer [15] haben gezeigt, daß selbst in der Stratosphäre bei Tag Vibrations-non-LTE auftritt, und zwar aufgrund nicht-thermischer Produktion von angeregtem NO durch Photodissoziation von NO_2 . Bei der Analyse von thermosphärischen Emissionsspektren des satellitengestützten CIRRIS Instruments [32] wurden non-LTE Zustandsverteilungen des Rotationsfreiheitsgrades nachgewiesen [16, 17]. Rotations-non-LTE in der Thermosphäre beeinflusst aufgrund der hohen thermosphärischen NO-Konzentrationen gemessene Emissionsspektren aus dem stratosphärischen Höhenbereich, denn die starken thermosphärischen Emissionsbeiträge entlang des optischen Weges überlagern sich dem stratosphärischen Signal.

Das zu entwickelnde Modell für die non-LTE Zustandsverteilung von NO muß daher einerseits einen großen Höhenbereich abdecken, der die Thermosphäre enthält, und zum anderen neben dem Vibrationsfreiheitsgrad auch die Zustandsverteilung des Rotationsfreiheitsgrades auflösen.

5.1 Molekülspektroskopische Eigenschaften von NO

In diesem Abschnitt soll die Struktur der quantenmechanischen Zustände von NO, sowie die sich daraus ergebenden molekülspektroskopischen Eigenschaften erläutert werden. NO besitzt als zweiatomiges Gas einen molekularen Vibrationsfreiheitsgrad und zwei entartete molekulare Rotationsfreiheitsgrade. Die Fundamentalfrequenz ν_0 der Vibrationszustände ist 1876 cm^{-1} . Aufgrund der unterschiedlichen atomaren Kernladung des N und O Atoms existiert ein permanentes Dipolmoment, so daß optische Dipolübergänge in der Vibrations-Rotationsstruktur möglich sind. Symmetrieanforderungen bei solchen Strahlungsübergängen führen zu Auswahlregeln, die eine Änderung der Drehimpulsquantenzahl J um ± 1 fordern, so daß bei einem zweiatomigen Gas im allgemeinen nur P- und R-Zweige in einer Spektralbande enthalten sind. Bei NO existieren jedoch auch Q-Zweige. Der Grund dafür liegt in der Struktur der elektronischen Zustände.

NO besitzt aufgrund seiner Orbitalkonfiguration selbst im Grundzustand einen von Null verschiedenen elektronischen Gesamtdrehimpuls L . In Gegensatz zu einem Atom ist bei einem zweiatomigen Molekül L keine Erhaltungsgröße, sondern nur seine Projektion M_L auf die molekulare Achse. Den Betrag der Drehimpulskomponente M_L bezeichnet man als Λ . Dabei können die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$ angenommen werden, wobei die zugehörigen molekularen Elektronenzustände als $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ Zustand bezeichnet werden. Π, Δ, \dots Zustände sind entartet. Aus Linearkombinationen der entarteten Eigenzustände von $+M_L$ und $-M_L$ gehen molekulare Elektronenzustände definierter Symmetrie hervor, die dann z.B. mit Π^+ oder Π^- bezeichnet werden. Der bei einem Dipolübergang erforderliche Paritätswechsel kann daher anstelle von $J \rightarrow J \pm 1$ durch Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie erzielt werden, so daß auch Q-Zweig-Übergänge mit $J' = J$ möglich sind.

Weiterhin ist bei NO aufgrund der ungeraden Elektronenzahl ($15 e^-$) der Gesamtelektronenspin S größer als Null. Auch hier ist nur die Komponente Σ in Richtung der molekularen Achse eine Erhaltungsgröße. Σ kann $2S + 1$ Werte annehmen. Der resultierende elektronische Gesamtdrehimpuls entlang der molekularen Achse wird mit

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (5.5)$$

bezeichnet. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung sind die $2S + 1$ verschiedenen Zustände für einen gegebenen Wert von Λ energetisch aufgespalten. Diese Aufspaltung ist die sogenannte Multiplett-Struktur. Die vollständige Nomenklatur zur Bezeichnung eines elektronischen Molekülzustandes lautet z.B. bei $\Lambda = 2, \Sigma = -1$ und gerader Symmetrie ${}^3\Delta_1^+$, wobei links oben die Multiplizität $2S + 1$ und rechts unten der Wert von Ω steht.

In dieser Arbeit interessiert in erster Linie der elektronische Grundzustand von NO, da aufgrund der hohen elektronischen Energien atmosphärisches NO sich praktisch ausschließlich in diesem Zustand befindet. Der elektronische Vibrationsgrundzustand wird mit X bezeichnet und ist vom energetisch nächst höheren A Zustand durch ca. 45000 cm^{-1} separiert. Der Rotationsgrundzustand ist ein ${}^2\Pi$ Doublett-Zustand, es existieren also insgesamt ${}^2\Pi_{1/2}^+, {}^2\Pi_{1/2}^-, {}^2\Pi_{3/2}^+$ und ${}^2\Pi_{3/2}^-$. Die energetische Aufspaltung zwischen den beiden Doublettkomponenten beträgt ca. 124 cm^{-1} .

Bisher wurde die Kopplung des elektronischen Spins und Bahndrehimpulses mit dem molekularen Drehimpuls, gegeben durch die Bewegung der Atomkerne, vernachlässigt. Die

molekulare Rotation wird durch den Drehimpuls N beschrieben, der senkrecht zur molekularen Achse steht. Bei Rotation des Moleküls ist der einzige erhaltene Drehimpuls der totale Drehimpuls J , der die elektronischen und molekularen Komponenten enthält. J kann keine kleineren Werte als $J = \Omega$ annehmen. Für ${}^2\Pi_{1/2}$ Zustände gilt also $J = 0.5, 1.5, \dots$ und für ${}^2\Pi_{3/2}$ $J = 1.5, 2.5, \dots$. Bei NO ist für kleine Werte von J die molekulare Rotation viel langsamer als die elektronische, so daß diese beiden Bewegungen als weitgehend entkoppelt betrachtet werden können. Nur bei größeren Werten von J tritt eine leichte Wechselwirkung zwischen elektronischer und molekularer Bewegung auf, die zu einer energetischen Aufspaltung der Zustände unterschiedlicher Symmetrie führt (Λ -type doubling). Diese Aufspaltung ist größer für ${}^2\Pi_{1/2}$ Zustände. Hier beträgt sie bei $J = 20.5$ ca. 0.2 cm^{-1} , während bei ${}^2\Pi_{3/2}$ Zuständen bei diesem J -Wert eine Separation von 0.04 cm^{-1} existiert. Λ -Aufspaltung spielt für die Zustandsbilanz keine Rolle, da die Zustände aufgrund der geringen energetischen Separation als entartet betrachtet werden können. Die Rotationsenergie E_J berechnet sich bei Vernachlässigung der Λ -Aufspaltung in der Näherung des starren Rotators zu

$$E_J = B [J(J+1) - \Omega^2], \quad (5.6)$$

wobei die Rotationskonstante $B \approx 1.7 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Zusätzlich besitzt NO einen resultierenden Kernspin $T = 1$ des N-Atomkerns. Die JT -Kopplung erzeugt eine Hyperfeinstruktur mit drei Eigenzuständen des totalen Drehimpulses einschließlich Kernspins. Die Feinstrukturaufspaltung ist jedoch so gering (ca. 10^{-4} cm^{-1}), daß sie experimentell nur mit extrem hochauflösenden Meßgeräten nachgewiesen werden kann.

Optische Dipolübergänge sind nun zwischen allen Zuständen ${}^2\Pi_{\Omega}(\nu, J)$ und ${}^2\Pi_{\Omega'}(\nu', J')$ mit $J' = J$ und $J' = J \pm 1$ möglich. Übergänge zwischen den beiden Doublettzuständen besitzen sehr niedrige Werte von \mathcal{R}_{if}^2 , so daß sie für die Berechnung der Zustandsbilanz vernachlässigt werden können. Ähnliches gilt für Vibrations-Rotationsübergänge mit $|\nu' - \nu| > 1$.

Die wichtigsten Strahlungsübergänge im infraroten Spektralbereich sind daher die ${}^2\Pi_{1/2}(\nu, J) \leftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}(\nu - 1, J')$ und ${}^2\Pi_{3/2}(\nu, J) \leftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}(\nu - 1, J')$ Banden, die sich alle im Bereich zwischen $1700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ überlagern. In Abbildung 5.2 ist ein Emissionsspektrum dieses Bereichs gezeigt, welches von der Fundamentalbande ($\nu' = 1$) vollständig dominiert wird. Die Q-Zweige der $\Omega = 1/2$ und $\Omega = 3/2$ Sub-Banden überdecken sich fast vollständig, während in den R- und P-Zweigen Linien beider Sub-Banden Paare bilden, wobei die Linienseparation innerhalb eines Paares mit steigenden J -Werten wächst.

Reine Rotationsübergänge mit $\nu = \nu'$ finden im Mikrowellenbereich statt. Die zugeordneten Übergangsraten sind ca. 10^7 mal kleiner als bei Vibrations-Rotationsübergängen. Gegenüber den lokalen RT-Raten sind sie in der Zustandsbilanz vernachlässigbar.

Elektronische Dipolübergänge finden zwischen den $C\Pi$ und $X\Pi$ Zuständen (δ -Banden), sowie zwischen den $A\Sigma$ und $X\Pi$ Zuständen (γ -Banden) im nahen Ultravioletten statt. Die Anregung der elektronischen Zustände geschieht vor allem durch chemische Rekombination von N und O. Die nachfolgende Emission (Chemilumineszenz) bildet den sogenannten *air-glow*. Als Quelle für vibrationsangeregtes $\text{NO}(X\Pi)$ ist dieser Prozeß jedoch vernachlässigbar. Der Produktionsanteil dieser Zustände durch Chemilumineszenz wird mit ca. $10^{-5} \%$ abgeschätzt [33].

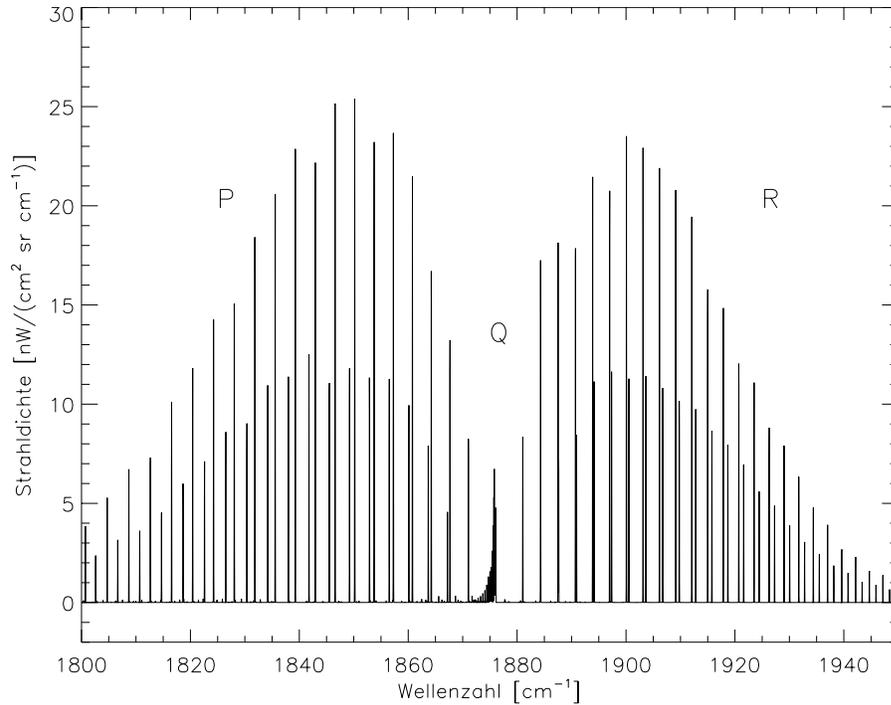


Abbildung 5.2: Simuliertes NO Emissionspektrum aus einer Tangentenhöhe von 30 km, vom Weltraum aus gemessen. Die beiden ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ Sub-Banden des fundamentalen ($\nu' = 1$) Vibrations-Rotationsüberganges sind überlagert, wobei die Linien stärkerer Intensität $\Omega = 1/2$ zugeordnet sind.

Aufgrund der großen Energieseparation der beiden Doublettzustände ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ von 124 cm^{-1} ist es zu erwarten, daß in der oberen Atmosphäre nicht nur der Rotationsfreiheitsgrad J , sondern auch der Spinorbitfreiheitsgrad Ω eine non-LTE Verteilung aufweist. Das wurde auch tatsächlich bei der Analyse der CIRRIS Spektren nachgewiesen. Da die Verteilung der Spinorbit-Zustände die spektrale Signatur von gemessenen NO Emissionsspektren im $5.3 \mu\text{m}$ Bereich beeinflusst, muß die non-LTE Verteilung der Spinorbitzustände bei der Ableitung von NO-Profilen aus solchen Spektren berücksichtigt werden. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Verteilung von Zuständen $|\nu, J, \Omega\rangle$ modelliert werden, wobei eine Beschränkung auf das Hauptisotop $\text{N}^{14}\text{O}^{16}$ vorgenommen wird.

5.2 Die Wechselwirkung zwischen NO und dem Strahlungsfeld

Die Wechselwirkung zwischen NO und dem Strahlungsfeld wird hier auf Vibrations-Rotationsübergänge innerhalb der $|\nu, J, \Omega\rangle$ Zustandsstruktur beschränkt. Linienparameter aller ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ Sub-Banden sind bis $\nu'_{max} = 5$ und $J_{max} = 35.5$ (46.5 für $\nu' = 1$) in der 96er Edition der HITRAN Datenbank enthalten. Für Linien der $\nu' = 1, 2$ Banden wurde in dieser HITRAN Edition Hyperfeinstruktur- und Λ -Aufspaltung berücksichtigt, so daß für einen Übergang innerhalb der $|\nu, J, \Omega\rangle$ Struktur bis zu zwölf Sub-Linien enthalten sind. Zur Berechnung der Einsteinkoeffizienten A_{if} , B_{if} und B_{fi} nach Gln. 2.26 -

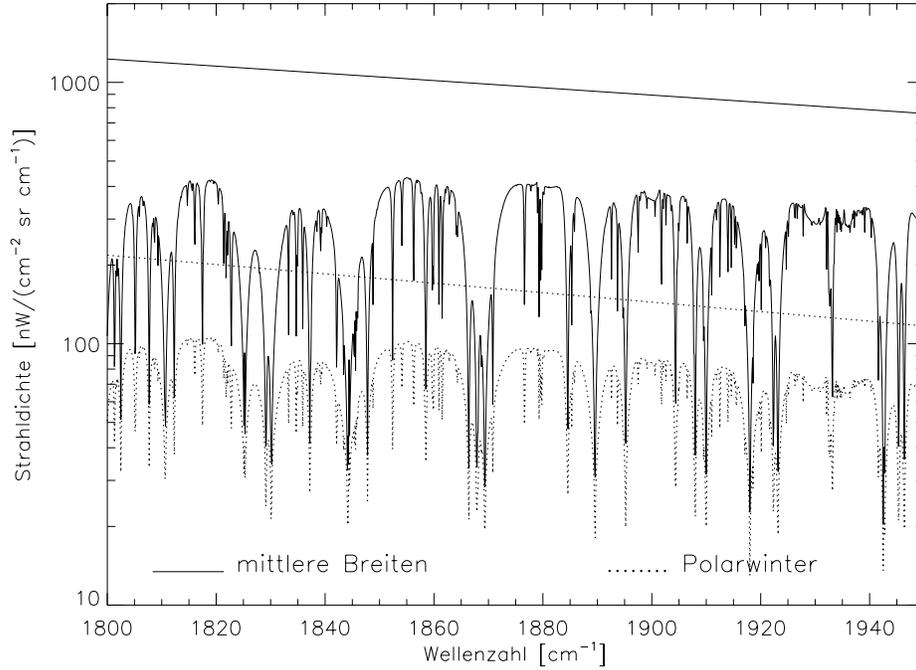


Abbildung 5.3: Modellierte Spektren $I(\nu, \theta = 0, z)$ der troposphärischen Strahlungsbeiträge in 40 km Höhe für mittlere Breiten und Polarwinter ohne Berücksichtigung von NO im Strahlungstransport. Die glatten Kurven entsprechen der terrestrischen Strahlung an der Atmosphärenuntergrenze, dargestellt durch Planckfunktionen mit $T_{ter} = 300$ K (mittlere Breiten) und $T_{ter} = 250$ K (Polarwinter).

2.28 werden die Quadrate der Dipolmomente \mathcal{R}_{if}^2 und die Linienfrequenzen ν_{if} benötigt. Die Genauigkeit der HITRAN-Werte wird für ν_{if} mit $< 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und für \mathcal{R}_{if}^2 mit 5 - 10 % angegeben. Bei Linienaufspaltung werden die Quadrate der Dipolmomente aller Sub-Linien addiert. Die Linienfrequenzen werden dann gemittelt unter Wichtung mit \mathcal{R}_{if}^2 . In einer Revision der NO-Daten der 96er HITRAN-Edition wurde ein Fehler in der Berechnung von \mathcal{R}_{if}^2 bei Feinstrukturaufspaltung aufgrund Verwendung falscher Kernspinentartungsfaktoren aufgedeckt [34]. Dieser Fehler konnte jedoch in der hier verwendeten HITRAN Version nicht verifiziert werden. Vermutlich wurde der Fehler in nachfolgenden Versionen (Updates) behoben. Das sollte jedoch bei einer Neuberechnung der Einsteinkoeffizienten überprüft werden. Abgesehen von \mathcal{R}_{if}^2 und ν_{if} werden auch die Zustandsenergien E_i aus der HITRAN Datenbank entnommen. Bei Feinstrukturaufspaltung wird hier analog zu ν_{if} gemittelt.

Die spektrale Energiedichte des Strahlungsfeldes an der Atmosphärenobergrenze durch solare Beiträge beträgt bei der Fundamentalfrequenz $\nu_0 = 1876 \text{ cm}^{-1}$ der Rotations-Vibrationsbanden von NO $3.1 \times 10^{-10} \text{ erg}/(\text{cm}^3 \text{ cm}^{-1})$. Die terrestrischen Strahlungsbeiträge besitzen in mittleren Breiten ($T_{ter} = 300 \text{ K}$) ungefähr die zehnfache Energiedichte, in polaren Winterregionen ($T_{ter} = 250 \text{ K}$) dagegen dieselbe Energiedichte wie solare Beiträge.

Die Strahlungsübertragung innerhalb der Atmosphäre kann vor der Berechnung der NO Zustandspopulationen nur ohne Berücksichtigung von NO modelliert werden. Die Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch NO ist jedoch gering, wie in Abschnitt 6.4 gezeigt

wird. Hier interessiert zunächst nur, welche weiteren Gase das Strahlungsfeld im Bereich der NO Linien beeinflussen und somit in der Strahlungsübertragung berücksichtigt werden müssen. Dazu wurden Strahldichtespektren $I(\nu, \theta, z)$ mit KOPRA für verschiedene atmosphärische Situationen, sowie unterschiedliche Höhen und Nadirwinkel berechnet. Verwendet wurden atmosphärische Profile der US Standard Atmosphäre [35] für mittlere Breiten, Polarsommer und -winter. Es zeigt sich, daß das Strahlungsfeld in unmittelbarer Umgebung der NO Linien oberhalb von 30 km aufgrund der schwachen Überlappung der Linien praktisch konstant ist.

Unterhalb 30 km wird das Strahlungsfeld in erster Linie durch troposphärisches H_2O und CO_2 beeinflusst. Die terrestrische Strahlung wird von diesen Gasen vollständig absorbiert (siehe Abbildung 5.3).

Aus den modellierten Strahldichten $I(\nu, \theta = 0, z > 30 \text{ km})$ lassen sich bei NO-Linienpositionen die Strahlungstemperaturen T_B , mit

$$B(\nu, T_B) = I(\nu, \theta, z) \quad (5.7)$$

berechnen, deren Werte der atmosphärischen Temperatur $T(z)$ in einem Höhenbereich von ca. 3 - 10 km entsprechen. Daraus kann man schließen, daß Strahlung aus Höhen oberhalb 3 km in höhere Schichten der Atmosphäre vordringen kann. Troposphärische Wolken können daher oberhalb 3 km das Strahlungsfeld der gesamten Atmosphäre beeinflussen. In erster Näherung lassen sich Wolken als Schwarzkörper der Temperatur $T(z_t)$ darstellen, wobei z_t die Höhe der Wolkenobergrenze darstellt. Aufgrund der Temperaturabnahme in der Troposphäre senken Wolken den troposphärischen Strahlungsbeitrag und tragen so zu einer Verringerung der Strahlungsanregung von NO bei. Aus denselben Gründen muß auch troposphärisches Aerosol berücksichtigt werden.

Die Quantifizierung des Strahlungsfeldes an NO Linienpositionen erfordert also die Berücksichtigung von H_2O , CO_2 , sowie Wolken und Aerosol. Der Wolkenbedeckungsgrad ist jedoch hochvariabel und z.B. bei der Inversion von NO aus gemessenen Emissionsspektren schwer abzuschätzen.

5.3 RT-Prozesse

In der non-LTE Forschung ist die Modellierung von RT-Prozessen in der Zustandsbilanz ein Gebiet, in dem erst wenige Erfahrungen vorliegen. In bestehenden non-LTE Modellen [8], die Rotationsfreiheitsgrade einbeziehen, wird daher auf sehr vereinfachende RT-Modelle zurückgegriffen, die die funktionale Form der Relaxationsmatrix vernachlässigen. Der Grund dafür liegt in erster Linie in der schwierigen experimentellen Bestimmung der einzelnen Raten $W_{J',J}$, so daß meistens nur die Diagonalelemente $W_{J,J}$ über spektroskopische Methoden exakt quantifiziert werden können. Im Fall von NO ist die experimentelle Bestimmung der Stoßraten für einige Stoßsysteme zusätzlich durch die hohe chemische Reaktivität von NO erschwert. Theoretische Berechnungen erlauben zwar eine qualitative Charakterisierung der Stoßraten, eine exakte Quantifizierung ist aber aufgrund der notwendigen Näherungen ebensowenig möglich. Ein weiteres Problem bei der Beschreibung von RT-Prozessen bei NO besteht darin, daß Spinorbit-Relaxation berücksichtigt werden muß. RT-Stoßraten beschreiben in diesem Fall Zustandsübergänge $|\nu, J, \Omega\rangle \rightarrow |\nu, J', \Omega'\rangle$.

Da RT-Prozesse einen wesentlichen Einfluß auf die Rotations- und Spinorbitzustandsverteilung von NO haben, soll in dieser Arbeit dennoch versucht werden, die funktionale Form der Relaxationsmatrix für relevanten Stoßsysteme NO-O₂, NO-N₂ und NO-O genauer zu charakterisieren und deren Einfluß auf die Zustandsverteilung von NO zu untersuchen. Dazu wird ein empirischer Ansatz verwendet, der experimentell und theoretisch belegte Eigenschaften der Relaxationsmatrix berücksichtigt und darüberhinaus eine quantitative Anpassung an experimentelle Ergebnisse erlaubt. Der verwendete empirische Ansatz basiert auf einem EGL Modell, das Spinorbit-Relaxation mit einbezieht. Die Bestimmung der Modellparameter erfolgt durch Anpassung des Modelles an experimentell bestimmte Stoßraten $W_{J'\Omega',J\Omega}$, sowie an gemessene Lorentzhalbwidths in infraroter Spektrallinien.

5.3.1 Bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen

Bisher sind nur wenige experimentelle und theoretische Arbeiten zur Bestimmung der NO RT-Raten durchgeführt worden, die meisten unter ihnen für die Stoßsysteme NO-NO, NO-Ar und NO-He. Für die in der Atmosphäre relevanten Stoßsysteme NO-N₂ und NO-O₂ existieren nur spektroskopische Daten. Für NO-O Stöße, die insbesondere in der Thermosphäre eine wichtige Rolle spielen, sind leider keine experimentellen Daten vorhanden, so daß hier auf Abschätzungen zurückgegriffen werden muß.

Experimente zur Bestimmung der Raten $W_{J'\Omega',J\Omega}$

Experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der Raten $W_{J'\Omega',J\Omega}$ wurden von Sudbø und Loy (1982) [36], sowie von Islam et al. (1995) [20] durchgeführt. In beiden Fällen wurde ein IR-UV Doppelresonanz-Verfahren verwendet. In dieser Methode wird ein Zustand $X^2\Pi(\nu, J, \Omega)$ mit Hilfe eines gepulsten, abstimmbaren IR Lasers zu $X^2\Pi(\nu + 1, J, \Omega)$ angeregt. Die Relaxationsraten zu anderen Rotations- und Spinzuständen $X^2\Pi(\nu + 1, J', \Omega')$ werden während der Totzeit der IR Laserquelle über ein LIF (Laser induzierte Fluoreszenz) Verfahren aus dem zeitlichen Verlauf des LIF Signals ermittelt. Hierbei wird der beobachtete Zustand $X^2\Pi(\nu + 1, J', \Omega')$ mit Hilfe eines abstimmbaren UV-Lasers in einen $A^2\Sigma^+$ Zustand angeregt, dessen sofortige Emission als LIF Signal gemessen werden kann. Sudbø und Loy untersuchten RT-Prozesse zwischen NO und den Stoßpartnern NO, He, Ar, N₂, CO und SF₆ bei Raumtemperatur (297 K). Es wurden jedoch nur wenige Zustandsübergänge berücksichtigt, und die bestimmten Raten weisen große Meßungenauigkeiten auf. Die Ergebnisse von Islam et al. für NO mit NO, Ar, und He sind aufgrund der verbesserten experimentellen Technik genauer und decken außerdem einen Temperaturbereich von 80 - 300 K ab. Relaxationsraten $W_{J'\Omega',J\Omega}$ wurden dabei für $J = 0.5, 6.5$ und $J' < 12.5$ für beide Spinorbitkomponenten gemessen. Aus beiden Untersuchungen lassen sich folgende Eigenschaften der Relaxationmatrix ableiten:

- Die exponentielle Abhängigkeit der endothermen Raten von ΔJ oder ΔE_J (siehe 2.5.1) wurde bestätigt. Diese Abhängigkeit der Raten vom Drehimpulsübertrag gilt auch bei Änderung des Spinorbitzustands, so daß Relaxation innerhalb der Spinorbit- und Rotationsfreiheitsgrade als weitgehend unabhängig voneinander betrachtet werden kann.

- $J \rightarrow J'$ Übergänge mit geradem ΔJ sind häufiger als Übergänge mit ungeradem ΔJ . Dies gilt jedoch nur für kleine Drehimpulsüberträge, so daß für $\Delta J > 9$ keine signifikanten Unterschiede zwischen den Raten für gerade und ungerade Drehimpulsüberträge feststellbar sind. Dieser Symmetrieeffekt ist unabhängig vom Stoßpartner.
- Abgesehen vom NO-NO System wurden bei allen Stoßsystemen größere Raten für $\Omega = \Omega'$ als für $\Omega \neq \Omega'$ gemessen. Übergänge innerhalb des gleichen Spinorbitzustandes werden also bevorzugt. Das Verhältnis der spinorbiterhaltenden und -ändernden Übergangsraten ist allerdings vom Stoßpartner abhängig.

Theoretische Untersuchungen

Quantenmechanische ab-initio Berechnungen wurden von Alexander [37] für das System NO-Ar durchgeführt. Insbesondere bei der Berechnung des zwischenmolekularen Stoßpotentials mußten jedoch weitreichende Näherungen verwendet werden, so daß die Ergebnisse mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Die experimentell gefundenen Eigenschaften der Relaxationsmatrix (siehe oben), insbesondere die Abhängigkeit der Raten von geraden oder ungeraden Drehimpulsüberträgen, wurden jedoch bestätigt.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Diagonalelemente der Relaxationsmatrix können über die Lorentzhalbwidthen der zugeordneten Strahlungsübergänge durch spektroskopische Methoden bestimmt werden. Lorentzhalbwidthen für Übergänge innerhalb der $|\nu, J, \Omega\rangle$ Struktur von NO sind in der HITRAN Datenbank für NO-Luft (20% O₂, 80% N₂) eingetragen. Allerdings wird dort für $\nu < 2$ ein konstanter Mittelwert $\alpha_L = 0.05 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verwendet, so daß eine Anpassung der RT-Raten an diesen Wert nicht möglich ist. Für $\nu \geq 2$ ist zwar die J-Abhängigkeit der Halbwidthen berücksichtigt, doch wurden die für $\Omega = 1/2$ bestimmten Werte auch für $\Omega = 3/2$ verwendet. Aus diesem Grund werden hier die Ergebnisse der Originalarbeiten von Spencer et al. [38] für NO-N₂ und Allout [39] für NO-O₂ verwendet. Die Meßgenauigkeit der Halbwidthen wird in diesen Arbeiten mit 5-15% angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwidthen wird allgemein durch

$$\alpha_L(T) = \alpha_L(T_0)(T_0/T)^\gamma \quad (5.8)$$

mit $T_0 = 296 \text{ K}$ ausgedrückt. Spencer et al. bestimmten $\gamma = 0.71$ durch Anpassung der Linienform an gemessenen Spektren in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 300 K.

5.3.2 Modellierung der RT-Relaxationsmatrix

Das hier verwendete empirische EGL-Modell beruht auf einem Modell für RT-Raten, welches von Strow et al. [22] zur Parametrisierung der CO₂-N₂ Stoßraten verwendet wurde. In diesem Modell wird die Δ_J Abhängigkeit der Raten zusätzlich zum Exponentialterm durch einen weiteren Potenzterm beschrieben, was eine bessere Anpassung der Raten an spektroskopische Halbwidthen ermöglicht. Spinorbit-Relaxation, sowie die in Abschnitt 5.3.1

diskutierten Eigenschaften der Relaxationsmatrix werden hier durch geeignete Modifikationen berücksichtigt. Die Raten $W_{J'\Omega',J\Omega}$ ergeben sich für $J' > J$ und $\Omega' > \Omega$ zu

$$W_{J'\Omega',J\Omega} = a_1 f_\Omega f_J \left(\frac{\Delta E_J}{B_0} \right)^{a_2} \exp \left(-a_3 \frac{\Delta E_J}{kT} \right) \quad (5.9)$$

während sich die Raten für $J' < J$ und $\Omega' < \Omega$ aus dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts ergeben. Der Faktor f_Ω beschreibt die unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für spinorbiterhaltende und -ändernde Stöße:

$$f_\Omega = \frac{1 - \beta|\Delta\Omega|}{2 - \beta} \quad (5.10)$$

Ist der Spinerhaltungsfaktor $\beta = 1$, so verschwindet die Wahrscheinlichkeit für spinändernde Stöße, während für $\beta = 0$ Stöße mit $\Omega' = \Omega$ und $\Omega' \neq \Omega$ die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Die unterschiedlichen Raten für 'gerade' und 'ungerade' ΔJ Übergänge werden durch den Symmetriefaktor f_J beschrieben:

$$f_J = \left(1 + c(\Delta\Omega) \exp(-d|\Delta J|^2) (-1)^{|\Delta J|} \right) \quad (5.11)$$

Die Parameter c und d wurden durch Anpassung an die experimentell bestimmten Raten von Islam et al. bestimmt. Dabei ergab $c(0) = 0.35$ für spinerhaltende und $c(1) = 0.15$ für spinändernde Stöße gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für NO in NO, Ar und He bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Dämpfungsfaktor $d = 0.035$ wurde dabei so gewählt, daß die Oszillation der Raten bei $\Delta J \geq 9$ verschwindend klein wird.

Die Parameter a_2 und a_3 aus Gl. 5.9 wurden simultan mit a_1 und dem Spinerhaltungsfaktor β durch Anpassung der Raten mit Hilfe von Gl. 2.51 an die bei 296 K gemessenen Halbwertsbreiten von Spencer et al. [38] für NO-N₂ bestimmt. Nur dieser Datensatz enthält eine ausreichende Anzahl von Meßwerten für eine Anpassung der Parameter a_2 und a_3 . Die verwendete Relaxationsmatrix war für Zustände NO $|\nu = 1, J < 25.5, \Omega\rangle$ definiert. Dabei ergaben sich die Werte $a_2 = -0.28$ und $a_3 = 1.24$. Eine Abhängigkeit dieser Werte von der Dimension der verwendeten Relaxationsmatrix konnte nicht festgestellt werden, solange der maximale in der Relaxationsmatrix berücksichtigte Drehimpulswert J deutlich größer als der Wertebereich der Halbwertsbreiten (d.h. $J > 22.5$) war. Mit diesen Werten wurden dann a_1 und β für NO-O₂ an die Halbwertsbreiten von Allout [39], sowie an die experimentell bestimmten Raten von Islam et al. [20] für NO in Ar und He angepaßt.

Zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit wurde der Parameter a_1 für verschiedene Temperaturen zwischen 200 und 900 K durch Anpassung der Raten an die temperaturabhängigen Halbwertsbreiten (siehe Gl. 5.8) bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit mit einer Genauigkeit von 1% durch $a_1(T) = a_1(T_0)(T_0/T)^{1.1}$ mit $T_0 = 296$ K beschrieben werden kann. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß Lorentzhalbwertsbreiten in der Einheit $\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, also in Abhängigkeit vom Druck angegeben werden. In dieser Arbeit werden Stoßraten in Abhängigkeit von der Teilchendichte $N \sim P/T$ benötigt, so daß die Parameter a_1 in der Einheit cm^3s^{-1} mit $a_1(T) \sim T^{-0.1}$ kaum temperaturabhängig sind. Islam et al. geben die Stoßraten wiederum in $\mu\text{Torr}^{-1}\text{s}^{-1}$ an. Die Umrechnungsfaktoren zwischen den verschiedenen Einheiten ergibt sich aus

$$1 \text{ cm}^3\text{s}^{-1} = 9.66 \times 10^{12} T[\text{K}]^{-1} \mu\text{Torr}^{-1}\text{s}^{-1} = 3.89 \times 10^{10} T[\text{K}]^{-1} \text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

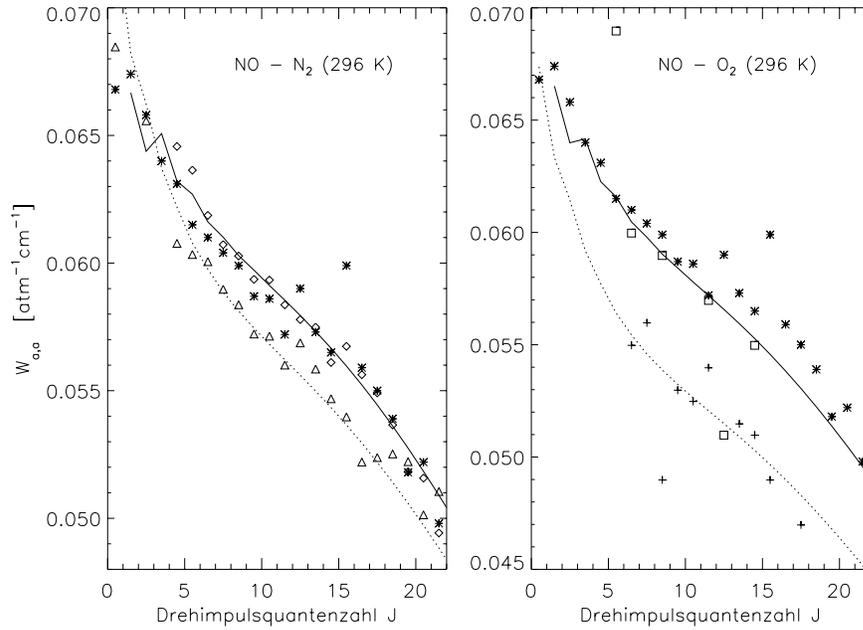


Abbildung 5.4: Vergleich der modellierten Diagonalelemente der Relaxationsmatrix $W_{a,a}$ für $|a\rangle = |J, 1/2\rangle$ (gepunktet) und $|a\rangle = |J, 3/2\rangle$ (durchgezogen) mit experimentellen Werten bei 296 K für die Stoßsysteme $\text{NO}-\text{N}_2$ (links) und $\text{NO}-\text{O}_2$ (rechts). Dreiecke: Spencer et al. [38] für $\Omega = 1/2$; Rauten: Spencer et al. [38] für $\Omega = 3/2$; Kreuze: Allout [39] für $\Omega = 1/2$; Quadrate: Allout [39] für $\Omega = 3/2$; Sterne: HITRAN96 [19] für NO in Luft.

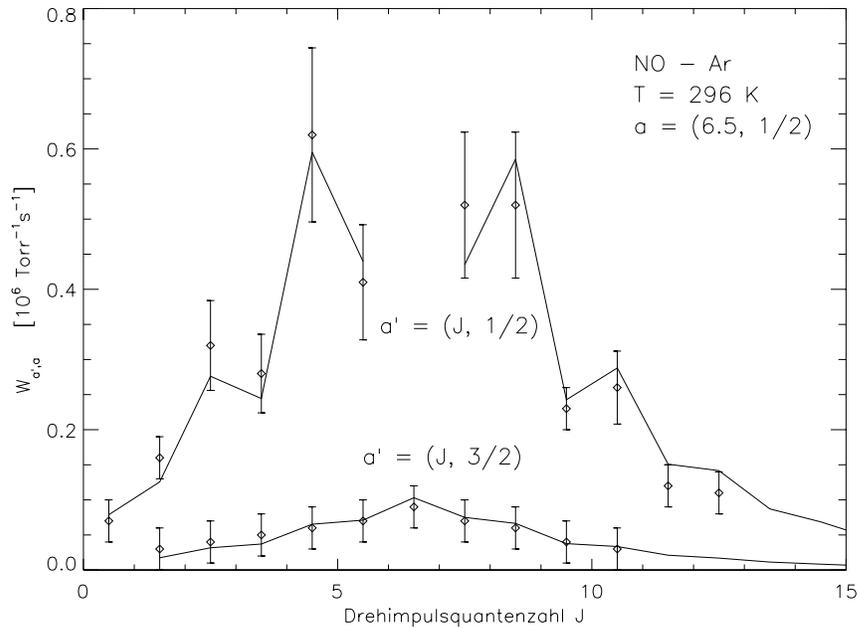


Abbildung 5.5: Vergleich der modellierten Übergangsraten $W_{a',a}$ vom Zustand $|a\rangle = |J = 6.5, \Omega = 1/2\rangle$ für $\text{NO}-\text{Ar}$ bei 296 K mit experimentellen Daten von Islam et al. [20] (\diamond).

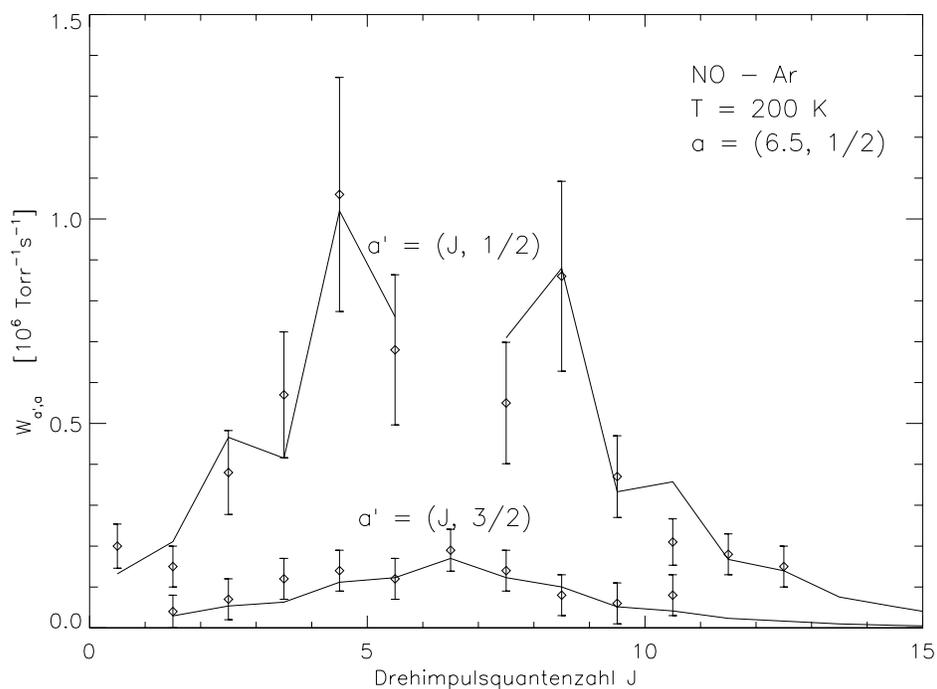


Abbildung 5.6: Vergleich der modellierten Übergangsraten $W_{a',a}$ vom Zustand $|a\rangle = |J = 6.5, \Omega = 1/2\rangle$ für NO-Ar bei 200 K mit experimentellen Daten von Islam et al. [20] (\diamond).

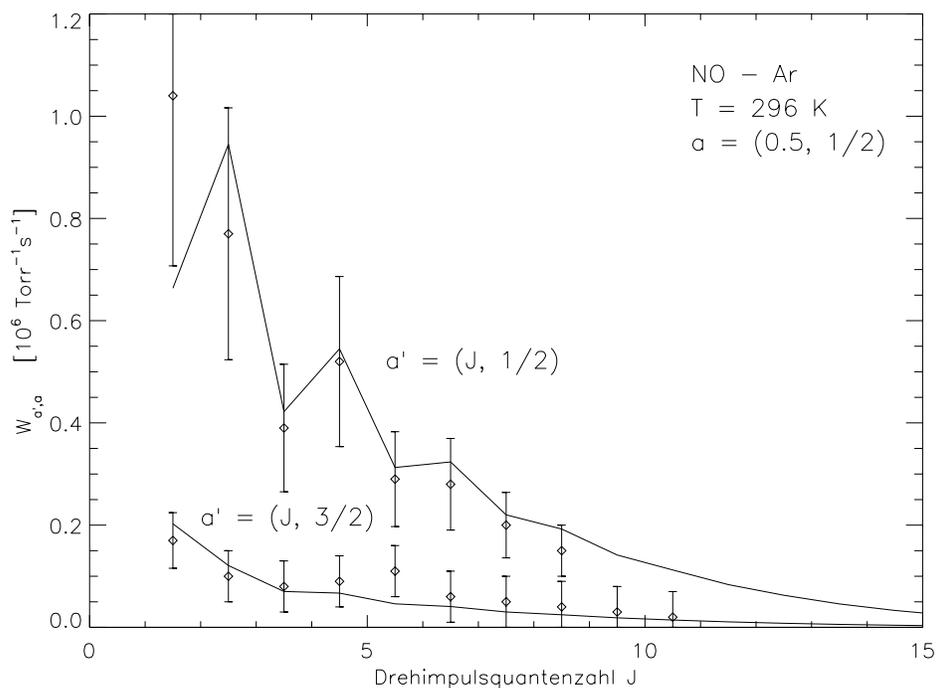


Abbildung 5.7: Vergleich der modellierten Übergangsraten $W_{a',a}$ vom Zustand $|a\rangle = |J = 0.5, \Omega = 1/2\rangle$ für NO-Ar bei 296 K mit experimentellen Daten von Islam et al. [20] (\diamond).

Eine Temperaturabhängigkeit des Spinerhaltungsfaktors β , sowie vom Parameter c des Symmetriefaktors wurde anhand der Meßwerte von Islam et al. nicht festgestellt und wird daher hier vernachlässigt. Die resultierenden Werte von a_1 (@296 K) und β sind für die Stoßpartner N₂, O₂, Ar und He in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

In Abbildung 5.4 werden die aus den modellierten Raten berechneten Halbwertsbreiten für NO-N₂ und NO-O₂ mit den experimentellen Werten von Spencer et al. und Allout verglichen. Die Modellwerte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Ein Vergleich der experimentellen NO-Ar Raten von Islam et al. für Übergänge $|J = 6.5, \Omega = 1/2\rangle \rightarrow |J', \Omega'\rangle$ bei 296 und 200 K, sowie $|J = 0.5, \Omega = 1/2\rangle \rightarrow |J', \Omega'\rangle$ bei 200 K ist in den Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 gezeigt. Auch hier liegen die Modellwerte im Fehlerbereich der Meßgenauigkeit.

Generell läßt sich feststellen, daß für alle Stoßsysteme (außer NO-NO) der ermittelte Spinerhaltungsfaktor β bei ca. 0.9 liegt. Die Werte von a_1 (@296 K) zeigen deutliche Unterschiede für Atom-Molekül und Atom-Atom Stoßsysteme. Stöße mit Molekülen sind ungefähr dreimal häufiger als Stöße mit Atomen. Auch Sudbø und Loy fanden für NO-N₂ höhere Stoßraten als für NO-Ar, allerdings liegt hier der Unterschied nur bei einem Faktor 2.

Durch die Parametrisierung der NO-O₂ und NO-N₂ Raten können RT-Prozesse in der unteren Atmosphäre weitgehend beschrieben werden. Zur Charakterisierung von RT-Prozessen in der Thermosphäre werden aber auch die NO-O Raten benötigt, die experimentell bisher noch nicht bestimmt wurden. Aus den gefundenen Ergebnissen für die Spinorbitrelaxation ist zu erwarten, daß auch für NO-O der Spinerhaltungsfaktor im Bereich um 0.9 liegt. Eine grobe Abschätzung des Parameters a_1 für NO-O kann durch Vergleich der Stoßraten verschiedener Systeme in der sogenannten Hard-Sphere Näherung gewonnen werden. Diese Näherung entspricht dem 'Billardkugel'-Modell, in dem die stoßenden Teilchen analog zu Billardkugeln nur bei Berührung eine Zustandsänderung erfahren. Der Wirkungsquerschnitt σ eines solchen Stoßes ist proportional zu $(d_A + d_B)^2$, wobei d_A und d_B die mittleren Durchmesser der stoßenden Teilchen A und B sind. Die Stoßraten k ergeben sich dann durch Multiplikation mit der mittleren Relativgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ der Teilchen, die von der reduzierten Masse μ des Stoßsystems abhängt:

$$k = \pi/4(d_A + d_B)^2(8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad (5.12)$$

In dieser Näherung sind also die Stoßraten, und damit auch a_1 proportional zu $(d_A + d_B)^2/\sqrt{\mu}$. Dieser Faktor wurde für alle bisher betrachteten Stoßsysteme, sowie für NO-O berechnet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Ein Vergleich mit Tabelle 5.1 zeigt, daß die unterschiedlichen Raten für Stöße mit Atomen und Molekülen nicht reproduziert werden. Das Verhältnis der Werte für a_1 zwischen NO-N₂ und NO-O₂, sowie zwischen NO-Ar und NO-He wird jedoch relativ gut durch diese Werte wiedergegeben. Argumentiert man, daß NO-O als NO-Atom Stoßsystem den Systemen NO-He oder

Tabelle 5.1: Durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmte Parameter a_1 und β .

Stoßsystem	NO-N ₂	NO-O ₂	NO-Ar	NO-He
a_1 (@296K) [10^{-10} cm ³ s ⁻¹]	1.86	1.69	0.41	0.64
β	0.93	0.87	0.92	0.91

NO-Ar ähnelt, so müßte a_1 für NO-O einen etwas höheren Wert als für NO-Ar annehmen, also $0.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Diese Abschätzung ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da NO-O als reaktives System eine von NO-Ar vollkommen verschiedene Potentialoberfläche besitzen kann. Eine genauere Abschätzung wäre jedoch nur durch quantenmechanische ab initio Berechnungen möglich.

Eine Fehlerabschätzung der hier vorgenommenen Parametrisierung von RT-Prozessen ist sehr schwierig. Zwar liegen die modellierten Raten für NO in Ar und He im Meßfehlerbereich der experimentellen Werte, doch ist der experimentell erfaßte Bereich bezüglich J , Temperatur und Stoßpartner klein. Die Parametrisierung der Relaxationsmatrix ist empirisch, und somit sind Analogieschlüsse auf andere Stoßsysteme, Zustände und Temperaturen problematisch. Aus diesem Grund soll in Abschnitt 6.5 der Einfluß der verschiedenen Parameter des hier verwendeten Modells auf die Zustandsverteilung von NO untersucht werden. Als Standardparameter in der Modellierung der NO Zustandsverteilung werden für Stöße von NO mit N_2 und O_2 die Werte $a_1(@296\text{K})$ aus Tabelle 5.1 verwendet. Der Spinnerhaltungsfaktor β wird für diese Stoßsysteme in guter Näherung mit $\beta = 0.9$ beschrieben. Für NO-O wird $\beta = 0.9$ und $a_1(@296\text{K}) = 0.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ entsprechend der Hard-Sphere Abschätzung verwendet.

5.4 VT- und VV-Prozesse

Zur Charakterisierung von VT- und VV-Prozessen werden die Ratenkoeffizienten $k'_{\nu',\nu}$ und die Verteilungsfunktion $f_{J'\Omega'}$ der im endothermen Stoßprozess erzeugten Zustände $|J', \Omega'\rangle$ benötigt. Während die Quenchingraten $k_{\nu',\nu}$ experimentell bestimmbar sind, muß $f_{J'\Omega'}$ durch halbklassische Näherungen berechnet werden. Die endothermen Ratenkoeffizienten $k'_{\nu',\nu}$ können über die Beziehung des detaillierten Gleichgewichts aus den experimentell bestimmten Quenchingraten abgeleitet werden. Stöße zwischen NO und O in der Atmosphäre sind VT-Prozesse. Dagegen sind Stöße mit N_2 und O_2 VV-Prozesse, so daß zu ihrer Beschreibung oberhalb von ca. 50 km auch die Vibrationszustandsverteilungen dieser Stoßpartner benötigt werden.

5.4.1 Bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen

NO-O

Mehrere Experimente zur Bestimmung der totalen Quenchingraten $k_{\nu}^{tot} = \sum_{\nu'} k_{\nu',\nu}$ für $\nu \leq 3$ wurden bisher durchgeführt. Fernando und Smith [40] bestimmten erstmals 1979 k_1^{tot} mit $(6.5 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 296 K. Sie verwendeten einen gepulsten HCl Laser, um HCl in geringer Konzentration durch Resonanzanregung im Zustand $\nu = 1$ zu erzeugen. NO($\nu = 1$) Anregung fand durch den exothermen VV-Prozess $\text{HCl}(\nu = 1) + \text{NO}(\nu = 0) \rightarrow \text{HCl}(\nu = 0) + \text{NO}(\nu = 1)$ statt. Die Quenchingrate k_1^{tot} wurde dann aus dem zeitlichen Verlauf des infraroten Fluoreszenz-Signals bestimmt.

Tabelle 5.2: Vergleich der Hard-Sphere Faktoren für unterschiedliche Stoßsysteme.

Stoßsystem	NO-N ₂	NO-O ₂	NO-Ar	NO-He	NO-O
$(d_A + d_B)^2 / \sqrt{\mu}$	3.40	3.02	2.87	4.97	3.08

Lilienfeld [41] bestimmte ebenfalls k_1^{tot} bei 296 K durch $\text{NO}(\nu = 1)$ Resonanzanregung mit Hilfe eines CO Lasers und anschließender Beobachtung des infraroten LIF-Signals. Das Ergebnis von $(5 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ist in relativ guter Übereinstimmung mit den Messungen von Fernando und Smith.

Spätere Messungen von Dodd et al. [42] mit UV-IR Doppelresonanztechnik ergaben für k_3^{tot} bei 296 K einen Wert von $(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, also wesentlich kleiner als die zuvor bestimmten Raten k_1^{tot} . Das Verzweigungsverhältnis $k_{2,3}/k_3^{tot}$ wurde in dieser Untersuchung mit 0.35 ± 0.12 ebenfalls bestimmt.

Von derselben Gruppe wurde kürzlich auch die Quenchingrate k_1^{tot} bei Raumtemperatur gemessen [43], wobei die Erzeugung von $\text{NO}(\nu = 1)$ und O durch laserinduzierte NO_2 Photolyse gesteuert wurde. Die $\text{NO}(\nu = 1)$ Abregung wurde durch UV-LIF-Technik beobachtet. Das Meßergebnis dieses sehr genauen Experiments ist $(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Diese Rate ist 2.7 mal kleiner als die Werte von Fernando und Smith, sie liegt aber in demselben Bereich wie der zuvor bestimmte Wert für k_3^{tot} . Eine Ursache für die systematischen Abweichungen dieses Wertes von den Ergebnissen aus [40] und [41] konnte nicht gefunden werden.

Duff und Sharma [44] führten Berechnungen von $k_{\nu',\nu}$ für $\nu \leq 9$ in der halbklassischen Trajektorienmethode durch. Die resultierenden Werte $k_1^{tot} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ und $k_3^{tot} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Dodd et al. [42, 43]. Qualitativ zeigten diese Berechnungen, daß NO und O während des Stoßes einen kurzlebigen NO_2^* Komplex bilden, der wieder zu NO und O zerfällt. Multiquantenübergänge $\nu - \nu' > 1$ besitzen in einem solchen System eine große Wahrscheinlichkeit. Tatsächlich zeigen die Berechnungen von Duff und Sharma, daß die Raten $k_{\nu',\nu} \approx k_\nu^{tot}/\nu$ nahezu unabhängig von ν' sind. Die Temperaturabhängigkeit der berechneten Quenchingraten $k_{\nu',\nu}$ ist sehr klein; zwischen 100 und 3000 K schwanken die Raten um weniger als 10%. Ein Vergleich der totalen Quenchingraten k_ν^{tot} aus diesen Berechnungen mit den diskutierten experimentellen Ergebnissen ist in Abbildung 5.8 zu sehen.

Mit derselben Trajektorienmethode wurde von Sharma und Duff [45] die Verteilungsfunktion $f_{J'}$ berechnet. Die resultierende Funktion $f_{J'}$ entspricht einer Boltzmannverteilung mit einer effektiven Rotationstemperatur $T_J^{NO-O} = 0.74T_{kin} + 24 \text{ K}$. Bei dieser Rechnung wurde jedoch der Spinorbitfreiheitsgrad vernachlässigt. Lipson et al. [17] stellten bei der Auswertung von thermosphärischen CIRRIS -1A Spektren der fundamentalen NO Vibrations-Rotationsbande fest, daß $\text{NO}(\nu = 1)$ bei ca. 200 km Höhe eine Verteilung der Spinorbitzustände entsprechend einer Boltzmannfunktion der Temperatur 200 K aufweist, während die Rotationsverteilungen beider Spinorbitkomponenten dieselbe Verteilungsfunktion besaßen. Lipson folgerte richtig, daß die beobachtete Spinverteilung ihre Ursache in der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch NO-O Stöße hat. Die Funktion $f_{J'\Omega'}$ faktorisiert demnach zu $f_{J'\Omega'} = f_{J'}f_{\Omega'}$, wobei $f_{\Omega'}$ eine Boltzmannverteilung der effektiven Spintemperatur $T_\Omega^{NO-O} \approx 200 \text{ K}$ ist. Eine ähnliche Verteilung der Spinorbitkomponenten entsteht bei der NO Produktion durch NO_2 Photolyse [46]. Die von Lipson et al. postulierte NO-O Produktspinverteilung ist also konsistent mit dem Ergebnis von Sharma und Duff, daß NO-O Stöße über einen kurzlebigen NO_2^* Komplex stattfinden.

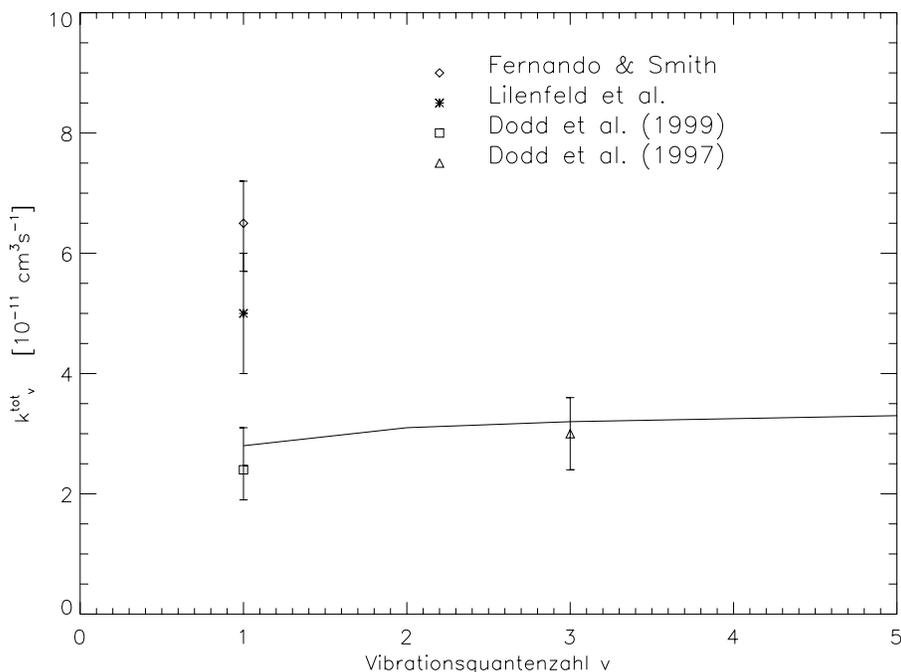


Abbildung 5.8: Vergleich der totalen NO-O Quenchingraten k_{ν}^{tot} aus Trajektorienberechnungen von Duff und Sharma [44] (durchgezogene Linie) bei 296 K mit experimentellen Daten von Fernando und Smith [40], Lilenfeld [41], Dodd et al. (1997) [42] und Dodd et al. (1999) [43].

NO-O₂

Totale NO-O₂ Quenchingraten wurden von Wysong [47] durch ein IR-UV Doppelresonanzverfahren bei 295 K bestimmt. Die gemessenen Werte sind für $\nu = 1, 2$ und 3 in aufsteigender Reihenfolge $(0.24 \pm 0.04) \times 10^{-13}$, $(0.74 \pm 0.10) \times 10^{-13}$ und $(1.46 \pm 0.15) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit älteren Ergebnissen von Green et al. [48] für $\nu \leq 2$. Abweichungen zwischen beiden Messungen liegen mit 8% innerhalb der Meßgenauigkeit. Yang und Wodtke [49] stellten bei der experimentellen Untersuchung von VV-Prozessen bei NO fest, daß Multiquantenrelaxation nur bei sehr stark vibrationsangeregtem NO eine Rolle spielt. Aus diesem Grund können die Raten $k_{\nu',\nu}$ für $\nu - \nu' > 1$ vernachlässigt werden, so daß $k_{\nu-1,\nu} = k_{\nu}^{tot}$ gilt. Theoretische Berechnungen zur Bestimmung der Verteilungsfunktion $f_{J',\Omega'}$ wurden bisher noch nicht durchgeführt. Außerdem wurden weder experimentelle noch theoretische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Stoßraten durchgeführt.

NO-N₂

Green et al. [48] bestimmten neben den totalen Quenchingraten für NO-O₂ auch die Raten für das System NO-N₂. Der gemessene Wert $k_1^{tot} = 1.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ beträgt nur 0.5% der entsprechenden NO-O₂ Rate. Aus diesem Grund sind NO-N₂ Stöße gegenüber NO-O₂ Stößen im gesamten Höhenbereich der Atmosphäre vernachlässigbar.

5.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die bisher unerklärte Diskrepanz der verschiedenen experimentellen Werte für die totale NO-O Quenchingrate k_1^{tot} stellt ein großes Problem für die Beschreibung von NO-O VT-Stößen in der Zustandsbilanz dar. Aufgrund der verbesserten Meßtechnik von Dodd et al. gegenüber den älteren Untersuchungen, sowie der Konsistenz dieser Daten mit den theoretischen Berechnungen von Duff und Sharma werden hier die Werte von Dodd et al. als glaubwürdiger angesehen. Dennoch soll in Abschnitt 6.6 der Einfluß der Variation von k_ν^{tot} für NO-O auf die NO Zustandsbilanz eingehend untersucht werden. Für die Modellierung der NO Zustandsverteilung werden in dieser Arbeit aufgrund ihrer Vollständigkeit die berechneten Raten $k_{\nu',\nu}$ von Duff und Sharma verwendet. Aufgrund der Ergebnisse von Sharma und Duff, sowie Lipson et al. wird hier folgende Verteilungsfunktion $f_{J',\Omega'}^{NO-O}$ für NO-O benutzt:

$$f_{J',\Omega'}^{NO-O} = \bar{\rho}_J(T_J^{NO-O}) \bar{\rho}_\Omega(T_\Omega^{NO-O} = 200 \text{ K}). \quad (5.13)$$

$\bar{\rho}$ sind dabei normierte Boltzmannfunktionen. Die von Sharma und Duff bestimmte effektive Rotationstemperatur T_J^{NO-O} wurde bereits diskutiert. Diese Parametrisierung ist jedoch experimentell nur unzureichend verifiziert, so daß der Einfluß einer Variation von $f_{J',\Omega'}^{NO-O}$ auf die Zustandsverteilung noch untersucht werden muß.

Stöße zwischen NO und O₂ sind VV-Prozesse, die auch zu einer Vibrationszustandsänderung von O₂ führen. Aufgrund der Ergebnisse von Yang und Wodtke können jedoch alle Zustandsübergänge $|\nu_{O_2}\rangle \rightarrow |\nu'_{O_2}\rangle$ mit $\nu_{O_2} > 1$ oder $\nu'_{O_2} > 1$ vernachlässigt werden. Der VV-Anteil des Energietransfers im NO-O₂ Stoß ist dann durch die O₂ Vibrationsenergiedifferenz $E_1 - E_0 = 1556 \text{ cm}^{-1}$ gegeben. Der VT-Anteil liegt daher in Abhängigkeit vom NO Anfangszustand zwischen 260 und 320 cm^{-1} . In der Modellierung der NO Zustandsverteilung werden die von Wysong bestimmten NO-O₂ Quenchingraten verwendet. Die fehlende Information über die Verteilungsfunktion $f_{J',\Omega'}^{NO-O_2}$ stellt insoweit kein Problem für die Modellierung der NO Zustandsverteilung dar, als daß NO-O₂ Stöße nur in der unteren Atmosphäre, in der Rotations-LTE herrscht, relevant sind.

Aufgrund der extrem niedrigen NO-N₂ Quenchingraten, die von Green et al. bestimmt worden sind, werden NO-N₂ Stöße in der Zustandsbilanz von NO vernachlässigt. Die in der non-LTE Modellierung von NO verwendeten Standardwerte der Quenchingraten für NO-O₂ und NO-O sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die Quenchingraten für NO-O und NO-O₂ werden als temperaturunabhängig betrachtet. Stoßraten zwischen den Zuständen $|\nu \leq 2\rangle$ und $|\nu > 2\rangle$ können in der Zustandsbilanz der Zustände $|\nu \leq 2\rangle$ vernachlässigt werden.

Tabelle 5.3: In dieser Arbeit verwendete Quenchingraten für Stöße von NO mit O₂ und O in cm^3s^{-1} .

$\nu \rightarrow \nu'$	1 → 0	2 → 1	2 → 0	Unsicherheit [%]
NO-O	2.8×10^{-11}	1.3×10^{-11}	1.8×10^{-11}	20
NO-O ₂	2.4×10^{-14}	7.4×10^{-14}	-	10

5.5 Chemische Prozesse

Relevante produktive chemische Prozesse sind in der Stratosphäre die Photodissoziation von NO_2 (Reaktion 5.1) und die Reaktion $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$. In diesem Höhenbereich ist Rotations- und Spin-LTE gewährleistet, so daß diese Prozesse durch ihre Reaktionskonstanten, bzw. Photoabsorptionskoeffizienten und durch die Produktvibrationsverteilung f_ν ausreichend charakterisiert sind. Die Reaktion $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1D) \rightarrow 2\text{NO}$, welche die wichtigste Quelle für stratosphärisches NO_x (die Summe aus NO und NO_2) darstellt, spielt wegen der sehr niedrigen NO Produktionsrate keine Rolle in der Zustandsbilanz von NO . In der Thermosphäre muß die NO Produktion durch die Reaktion von $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ berücksichtigt werden, wobei in diesem Höhenbereich die vollständige Produktzustandsverteilung $f_{\nu J \Omega}$ zur Beschreibung dieser Reaktion benötigt wird.

Chemische Produktionen von $\text{NO}(\nu > 2)$ tragen indirekt durch Strahlungsabregung zur Erzeugung von $\text{NO}(\nu = 2)$ bei. Daher gilt für die Produktzustandsverteilungen chemischer Reaktionen $f_{\nu=2} \approx f_{\nu \geq 2}$.

$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$

Die Produktion von stark vibrationsangeregtem NO durch die Reaktion von NO_2 mit atomarem Sauerstoff wurde schon 1976 durch Ogawa [50] in Erwägung gezogen. Entsprechend energetischer Abschätzungen kann diese exotherme Reaktion NO bis $\nu = 11$ bilden. Die Reaktionskonstante $R^{\text{NO}_2 + \text{O}}$ gibt DeMoore [51] mit $6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an. Eine Abschätzung der Produktvibrationsverteilung f_ν wurde von Kaye und Kumer [15] durchgeführt, wobei angenommen wurde, daß in dieser Reaktion wie bei anderen Reaktionen zwischen Atomen und dreiatomigen Molekülen ca. 5% der Reaktionsenergie in die Vibrationsfreiheitsgrade des Restmoleküls fließen. Die prozentuale Verteilung des produzierten $\text{NO}(\nu)$ ergibt sich dann zu 68% ($\nu = 0$), 22% ($\nu = 1$) und 10% ($\nu \geq 2$).

Photolyse von NO_2

Photolyse von NO_2 findet im nahen UV bei Wellenlängen kleiner als 398 nm statt. Dieser Schwellwert entspricht einer Dissoziationsenergie von 3.1 eV. Die Wahrscheinlichkeit zur Produktion von angeregtem NO steigt mit der Photonenenergie. So wird bei Wellenlängen kleiner als 370 nm $\text{NO}(\nu = 1)$ erzeugt, und bei $\lambda < 350$ nm auch $\text{NO}(\nu > 1)$. Der Dissoziationswirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{disso}}(\lambda)$ ist für $\lambda > 398$ nm gleich null. Zwischen 280 und 398 nm liegt $\sigma_{\text{disso}}(\lambda)$ zwischen 1×10^{-19} und $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, wobei $\sigma_{\text{disso}}(\lambda)$ mit der Wellenlänge zunimmt.

Das Strahlungsfeld ist bei $\lambda < 340$ nm stark von Absorption durch Ozon beeinflusst. Bei größeren Wellenlängen (340 - 400 nm) hingegen ist die Abschwächung der solaren Strahlung geringer, wobei hier hauptsächlich NO_2 absorbiert. Da Streuung im nahen UV in der Strahlungsübertragung berücksichtigt werden muß, ist die Berechnung von $\omega(\lambda, z)$ schwierig. Es existieren jedoch UV-Strahlungsmodelle (z.B. Strobel [52]) oder spezielle Strahlungsübertragungsprogramme (z.B. MODTRAN [53]) zur approximativen Berechnung von $\omega(\lambda, z)$.

Hier werden höhenabhängige Photoabsorptionskoeffizienten $J_{\text{NO}_2}(z)$ verwendet, die von Rummukainen [54] für ein Ozonprofil mittlerer Breiten und einem Sonnenzenitwin-

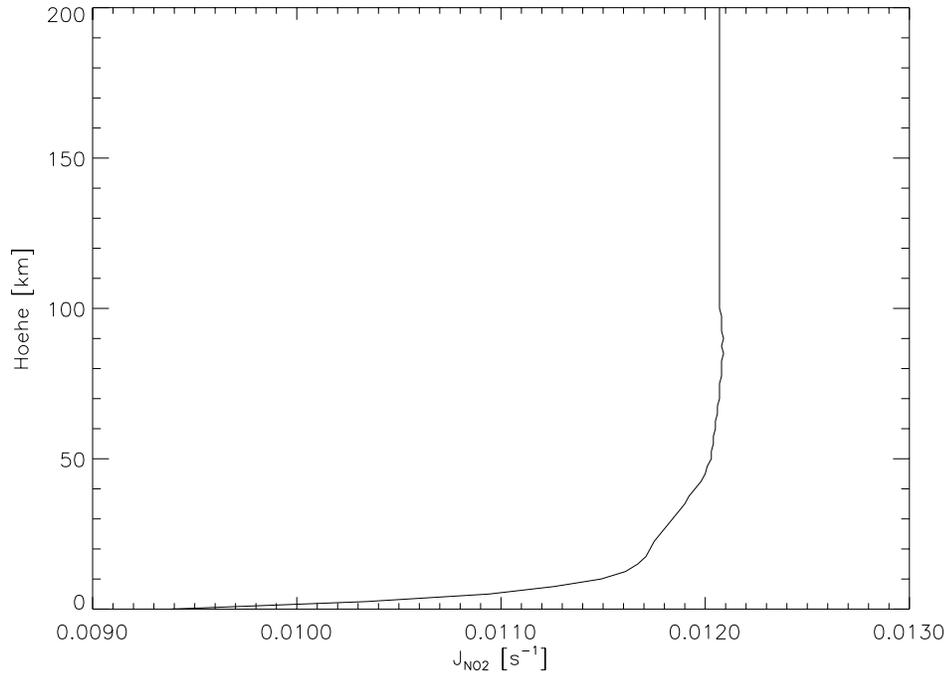


Abbildung 5.9: Der Photoabsorptionskoeffizient $J_{NO_2}(z)$ für $SZA=40^\circ$ und ein Ozonprofil mittlerer Breiten nach Rummukainen [54].

kel $SZA=40^\circ$ berechnet worden sind (siehe Abbildung 5.9). $J_{NO_2}(z)$ ist oberhalb 50 km mit 0.0121 s^{-1} nahezu konstant. Unterhalb 50 km verringert sich $J_{NO_2}(z)$ geringfügig, die Variation beträgt aber bis 15 km nur 3%. Kawa et al. [55] berechneten $J_{NO_2}(z)$ für verschiedene Ozonprofile, Sonnenzenitwinkel und unterschiedliche Werte der terrestrischen Albedo. Die Berechnungen sind konsistent mit den Ergebnissen von Rummukainen. Variationen in Abhängigkeit der terrestrischen Albedo und dem verwendeten Ozonprofil sind nach Kawa et al. für $SZA < 85^\circ$ vernachlässigbar. Auch die Änderung von $J_{NO_2}(z)$ mit dem Sonnenzenitwinkel ist für $SZA < 85^\circ$ kleiner als 4%. In dieser Arbeit wird aufgrund der Ergebnisse von Kawa et al. für alle atmosphärische Situationen mit $SZA < 85^\circ$ das $J_{NO_2}(z)$ Profil von Rummukainen verwendet. Für Berechnungen der NO Zustandsverteilung bei Sonnenaufgang und -untergang sollte jedoch eine explizite Berechnung von $J_{NO_2}(z)$ durch geeignete UV Strahlungsmodelle durchgeführt werden. Weiterhin sollte beachtet werden, daß $J_{NO_2}(z)$ um wenige Prozent im Laufe des solaren Zyklus variiert.

Die NO Produktvibrationsverteilung $f_\nu(\lambda)$ durch NO_2 Photolyse ist aufgrund der unterschiedlichen Energieschwellen für die Produktion verschiedener $NO(\nu)$ Zustände stark wellenlängenabhängig. Kaye und Kumer [15] berechneten die gemittelte NO Produktvibrationsverteilung $f_\nu(z)$ gemäß Gl. 2.65 in Abhängigkeit von der Höhe. Oberhalb 50 km ergab sich dabei einer Aufteilung der produzierten NO Vibrationszustände von 70% $NO(0)$, 21% $NO(1)$ und 9% $NO(\nu \geq 2)$. Unterhalb 50 km wird durch O_3 -Absorption der hochenergetische Teil ($\lambda > 340 \text{ nm}$) der Sonnenstrahlung stark geschwächt, so daß hier die Produktvibrationsverteilung zugunsten kleiner Werte von ν verschoben wird. Bei 15 km ist die Aufteilung der Zustände 77% $NO(0)$, 17% $NO(1)$ und 6% $NO(\nu \geq 2)$. Hier wird in der Berechnung der NO Zustandsverteilung für $SZA < 85^\circ$ das $f_\nu(z)$ Profil von Kaye und

Kumer verwendet. Bei größeren Sonnenzenitwinkeln muß $f_\nu(z)$ aus $\omega(\lambda, z)$ und $\sigma_{disso}(\lambda)$, sowie der von Kaye und Kumer ebenfalls berechneten spektralen Produktvibrationsverteilung $f_\nu(\lambda)$ mit Hilfe von Gl. 2.65 explizit berechnet werden.

$\mathbf{N+O_2 \rightarrow NO+O}$

Die wichtigsten Quellen für thermosphärisches NO sind die Reaktionen



Reaktion 5.14 besitzt eine Reaktionsrate $R_{N(^2D)} = 5.7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [56] und erzeugt vibrationsangeregtes NO (ν) bis zu $\nu = 18$ [57]. Die Teilchendichte des angeregten Zustandes $N(^2D)$ ist jedoch sehr gering, bei Nacht sogar vernachlässigbar, so daß diese Reaktion unter normalen Bedingungen nur bei Tag unterhalb von ca. 130 km eine wichtige Rolle spielt. Die Reaktionsrate von Reaktion 5.15 ist mit $R_{N(^4S)} = 1.15 \times 10^{-11} \exp(-3503/T[\text{K}]) \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [56] bei atmosphärischen Temperaturen wesentlich kleiner. Das liegt an der notwendigen Aktivierungsenergie von ~ 0.3 eV, die der $N(^4S)$ Grundzustand zur Reaktion mit O_2 benötigt. Der Anteil an $N(^4S)$ Translationszuständen, die eine höhere Energie besitzen, ist bei einer thermalen Zustandsverteilung gering. Gérard et al. [58] zeigten, daß insbesondere bei Tag $N(^4S)$ in der Thermosphäre eine nichtthermale Zustandsverteilung aufweist, bei der der Anteil mit $E_{trans} > 0.3$ eV deutlich erhöht ist. Das liegt daran, daß aufgrund der niedrigen Teilchendichte Stoßthermalisierung langsamer stattfindet als die Erzeugung hochenergetischer Translationszustände durch verschiedene exotherme Reaktionen. Dieser nichtthermale Anteil von Reaktion 5.15 liefert einen wesentlichen Beitrag zur thermosphärischen NO Produktion. Bei Nacht ist dieser Anteil gering [59], da photodissoziative Prozesse zur Bildung von nichtthermalen (N^4S) ausscheiden.

Zur Charakterisierung der NO Produktion durch die Reaktionen 5.14 und 5.15 wird sowohl die Teilchendichte von $N(^2D)$ als auch die non-LTE Translationszustandsverteilung von $N(^4S)$ benötigt. Beide Größen sind hochvariabel und hängen von einer Vielzahl von thermosphärischen Prozessen ab. Neben der Photolyse von N_2 spielt zum Beispiel weiche Röntgenstrahlung solaren Ursprungs eine wichtige Rolle. Diese Strahlung erzeugt durch Ionisation von N_2 , O_2 und O Photoelektronen e^* , die durch



angeregten atomaren Stickstoff erzeugen [60]. Dissoziation von N_2 zu $N(^4S, ^2D)$ ist auch bei auroralen Ereignissen die wichtigste Ursache für die extrem erhöhte NO Produktion. Eine exakte Quantifizierung der thermosphärischen NO Produktion in Abhängigkeit der atmosphärischen Situation kann daher nur mit Hilfe komplizierter photochemischer Modelle (z.B. Swaminathan et al. [56]) durchgeführt werden.

Da solche Modelle im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stehen, wird hier mit konstanten, aber repräsentativen Werten für die normierten elektronischen Zustandswahrscheinlichkeiten $N_{N(^2D)}/N_N$ und $N_{N(^4S)}/N_N$, sowie für den relativen Anteil \bar{R}_{nt} der NO Produktion durch nichtthermales $N(^4S)$ an der Gesamtproduktion durch $N+O_2$ gerechnet. Für die effektive Gesamtreaktionsrate R_{tot} von $N+O_2$ mit $C^{N+O_2} = R_{tot}N_N$ gilt dann

$$R_{tot} = \left(R_{N(^2D)} \frac{N_{N(^2D)}}{N_N} + R_{N(^4S)} \frac{N_{N(^4S)}}{N_N} \right) (1 - \bar{R}_{nt})^{-1} \quad (5.17)$$

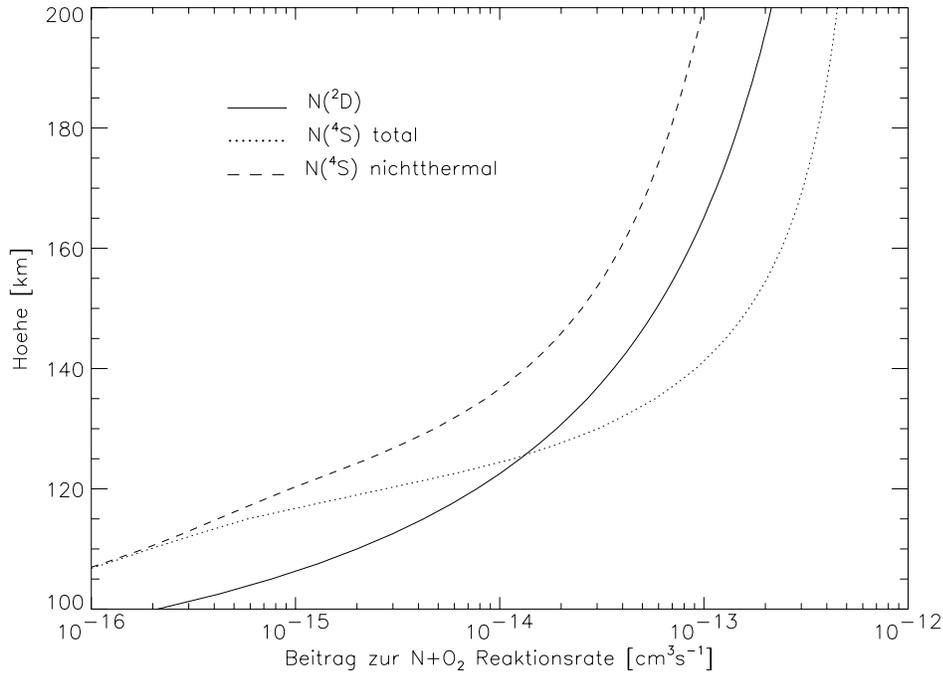


Abbildung 5.10: In dieser Arbeit verwendete höhenabhängige Beiträge von $N(^2D)+O_2$ (durchgezogen) und $N(^4S)+O_2$ (gepunktet) zur Gesamtreaktionsrate R_{tot} bei Tag. Zusätzlich ist der Beitrag des nichtthermalen $N(^4S)$ Anteils gezeigt (gestrichelt).

Die normierten Zustandswahrscheinlichkeiten $N_{N(^2D)}/N_N$ und $N_{N(^4S)}/N_N$ bei Tag wurden dabei Modellrechnungen mit dem AURIC (Atmospheric Ultraviolet Radiance Integrated Code) [61] entnommen. Bei Nacht gilt in guter Näherung $N_{N(^2D)}/N_N = 0$ und $N_{N(^4S)}/N_N = 1$. \bar{R}_{nt} wird von Gérard et al. [58] am Tag mit 0.07 bei 100 km und 0.15 bei 200 km angegeben. Aus diesem Grund wird hier die Parametrisierung $\bar{R}_{nt}(z) = 7.5 \times 10^{-4} z$ verwendet. In der Nacht ist das Verhältnis nach Berechnungen von Sharma 100 mal kleiner [59]. Die resultierenden Anteile der Reaktionszweige $N(^2D)+O_2$ und $N(^4S)+O_2$ (thermal und nichtthermal) an der Gesamtreaktionsrate bei Tag sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Der Einfluß der hohen Variabilität¹ von R_{tot} wird in Abschnitt 6.7 untersucht.

Die Produktvibrationsverteilung für Reaktion 5.15 wurde mit 0.04 ($\nu = 0$), 0.07 ($\nu = 1$) und 0.89 ($\nu \geq 2$) aus Ergebnissen halbklassischer Berechnungen von Duff et al. [62] übernommen. Die Produktvibrationsverteilung für Reaktion 5.14 ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Da diese Reaktion wesentlich höher angeregte $NO(\nu)$ Zustände erzeugen kann, ist für die Produktion schwach angeregter NO Zustände eine geringere Wahrscheinlichkeit als bei Reaktion 5.15 zu erwarten. Aus diesem Grund wurde für Reaktion 5.14 die Produktvibrationsverteilung mit 0.03 ($\nu = 0$), 0.05 ($\nu = 1$) und 0.92 ($\nu \geq 2$) abgeschätzt.

Während Reaktion 5.14 eine thermale Produktrotationsverteilung $f_J = \bar{\rho}_J(T)$ aufweist [63], zeigen die Trajektorienberechnungen von Duff, daß Reaktion 5.15 hochgradig rotationsangeregtes NO erzeugt. Armstrong et al. [16] konnte dieses 'superthermale' NO in der Rotationsstruktur thermosphärischer CIRIS-1A Emissionsspektren identifizieren. Aus

¹Bei auroralen Ereignissen kann R_{tot} um mehrere Größenordnungen variieren.

diesen Spektren konnte näherungsweise die Produktrotationsverteilung f_J von Reaktion 5.15 bestimmt werden. Sie entspricht einer Boltzmannverteilung der effektiven Temperatur $T_J = 5000$ K bei Tag und $T_J = 3000$ K bei Nacht. Diese Verteilung ist konsistent mit den theoretischen Berechnungen von Duff et al. [62]. Diese Verteilungen werden auch in dieser Arbeit verwendet. Die Spinzustandsverteilung f_Ω ist bisher noch nicht bestimmt worden. Entsprechend Abschätzungen von Armstrong et al. [16] ist jedoch eine Spinzustandsverteilung zu erwarten, die einer Boltzmannfunktion der Temperatur T_Ω etwas größer als 200 K entspricht. In dieser Arbeit wird daher $T_\Omega = 300$ K verwendet.

5.6 Realisierung des non-LTE Modells

Zur Berechnung der Zustandsverteilung von $\text{NO}(\nu \leq 2, J, \Omega)$ Zuständen wurde ein non-LTE Modell entwickelt, das auf einem iterativen Verfahren zur Lösung der statistischen Gleichgewichtsgleichung basiert. Zur Erfassung der Rotations-Spinverteilung ist ein iteratives Verfahren gegenüber einem Inversionsverfahren vorzuziehen. Konvergenzprobleme sind dabei im Fall von NO aufgrund der schwachen nichtlokalen Kopplung der NO Zustände über das Strahlungsfeld nicht zu erwarten. Wie noch gezeigt wird, ist diese Kopplung sogar vernachlässigbar, so daß bereits nach einer Iteration Konvergenz auftritt. In diesem Fall reduziert sich das iterative Verfahren zu einer lokalen Berechnungsmethode. Das non-LTE Modell wurde als FORTRAN77-Programm realisiert. Der Berechnungsablauf läßt sich dabei grob in folgende Schritte einteilen:

1. *Bereitstellung der spektroskopischen und molekülspezifischen Daten.* In diesem Schritt werden die möglichen Zustände $\text{NO}(\nu \leq 2, J, \Omega)$ durch ihre spektroskopischen Daten erfaßt. Zur Charakterisierung und Identifizierung dieser Zustände $|a\rangle$ werden

- die Vibrationsquantenzahl ν_a ,
- die Rotationsquantenzahl J_a ,
- die Spinorbitquantenzahl Ω_a ,
- die Zustandsenergie E_a ,
- die Einsteinkoeffizienten $B_{aa'}$ der möglichen Strahlungsübergänge $P(a \rightarrow a')$, $Q(a \rightarrow a')$ und $R(a \rightarrow a')$, und
- die Linienfrequenzen $\nu_{aa'}$ der möglichen Strahlungsübergänge $P(a \rightarrow a')$, $Q(a \rightarrow a')$ und $R(a \rightarrow a')$

benötigt. Diese Daten werden der HITRAN Datenbank entnommen. Die erfaßten Daten werden in einer Datei abgelegt. Dieser Schritt ist nur bei einer Revision der HITRAN Datenbank zu wiederholen.

2. *Berechnung des lokalen Strahlungsfeldes mit Hilfe des auf KOPRA basierenden non-LTE Strahlungsübertragungsmodelles.* Mit diesem Schritt beginnt die iterative Berechnung der Zustandsverteilung. Die Vorgehensweise zur Berechnung der gewichteten Energiedichten $\int \omega(\nu, z) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu$ des Strahlungsfeldes wurde bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert. Es werden in diesem Schritt Vertikalprofile von p , T und

dem Volumenmischungsverhältnis der im Spektralbereich relevanten Absorber und Emittler (CO_2 , H_2O und O_3), sowie Angaben über Sonnenzenitwinkel und Oberflächentemperatur der Erde benötigt. Die Linienpositionen, an denen die Strahlungsübertragung gerechnet wird, werden der in Schritt 1 erzeugten Datei entnommen. Wolken können als Schwarzkörper berücksichtigt werden. Dazu ist die Angabe der mittleren Wolkenobergrenze notwendig. In der ersten Iteration des Berechnungsverfahrens wird NO als Absorber bzw. Emittler entweder nicht oder mit einer geschätzten non-LTE Zustandsverteilung berücksichtigt.

3. *Berechnung der lokalen Prozessraten \mathbf{R} , \mathbf{W}^k und \vec{C}^j .* Die Matrix \mathbf{R} wird unter Verwendung der gewichteten Energiedichten aus Schritt 2 und den spektroskopischen Parametern aus Schritt 1 gemäß Gl. 2.32 berechnet. Die Bestimmung der Matrizen \mathbf{W}^k aller Stoßprozesse k erfolgt, wie in den Abschnitten 5.3 und 5.4 beschrieben. Die Vektoren \vec{C}^j aller chemischen Prozesse j berechnen sich unter Verwendung der Reaktionsraten und Produktzustandsverteilungen von Abschnitt 5.5. In diesem Schritt werden Vertikalprofile von Temperatur und den Teilchendichten der mit NO wechselwirkenden Gase (N_2 , O_2 , O , N , NO_2) benötigt. Ersatzweise können $p(z)$ und Volumenmischungsverhältnisse dieser Gase zur Verfügung gestellt werden. Die Teilchendichten werden in diesem Fall über das ideale Gasgesetz abgeleitet.
4. *Lösung der lokalen statistischen Gleichgewichtsgleichung.* Die statistische Gleichgewichtsgleichung wird an jeder Atmosphärenstufe gemäß Gl. 4.13 - 4.15 unter Verwendung eines Gauß-Jordan-Inversionsverfahrens [64] gelöst. Schnellere Inversionsverfahren können aufgrund der unsymmetrischen Form der Matrix \mathbf{M} nicht verwendet werden. Die Zustandsverhältnisse $r_a(z)$ (siehe Gl. 3.17) werden berechnet und mit den Ergebnissen der vorangegangenen Iteration verglichen. Tritt noch keine Konvergenz auf, so wird eine neue Iteration ab Schritt 1 mit den hier berechneten Zustandsverhältnissen $r_a(z)$ begonnen.

Benutzerdefinierbare Steuerparameter regeln in diesem Programm den Bereich und den Stufenabstand des verwendeten Höhenrasters, sowie die Definition des Zustandsvektors. Letzterer wird durch die Angabe der Maximalwerte J_{max} und ν_{max} festgelegt. Um Rechenzeit zu sparen, kann bei partiellen LTE die Zahl der Freiheitsgrade, d.h., die Dimension des maximal dreidimensionalen Zustandsvektors $|\nu, J, \Omega\rangle$ reduziert werden. So wird im Bereich unterhalb der spezifizierbaren Höhe h_{rs} , in dem Rotations-Spin-LTE gewährleistet ist, der Zustandsvektor auf den Vibrationsfreiheitsgrad reduziert und die lokale statistische Gleichgewichtsgleichung unter Verwendung von Gl. 4.17 berechnet.

Das entwickelte non-LTE Modell unterstützt auch die Berechnung der Zustandsverteilung anderer Gase. Dazu wurden sämtliche Subroutinen zur Berechnung lokaler Prozessraten \mathbf{R} , \mathbf{W}^k und \vec{C}^j in allgemeiner Form programmiert, d.h. prozeßspezifische Parameter (non-LTE Parameter) und Zahl der Prozesse werden an diese Subroutinen als Eingabeparameter übergeben. Die non-LTE Parameter aller Prozesse werden von einer gas-spezifischen Subroutine zur Verfügung gestellt. In dieser Routine wird auch die Zahl der Prozesse, sowie die Zuweisung der benötigten atmosphärischen Zustandsprofile zu den einzelnen Prozessen geregelt. Die Anwendbarkeit auf die Berechnung der Zustandsverteilung anderer Gase erfordert zwei Verallgemeinerungen: Zum einen werden Produktzustandsverteilungen in

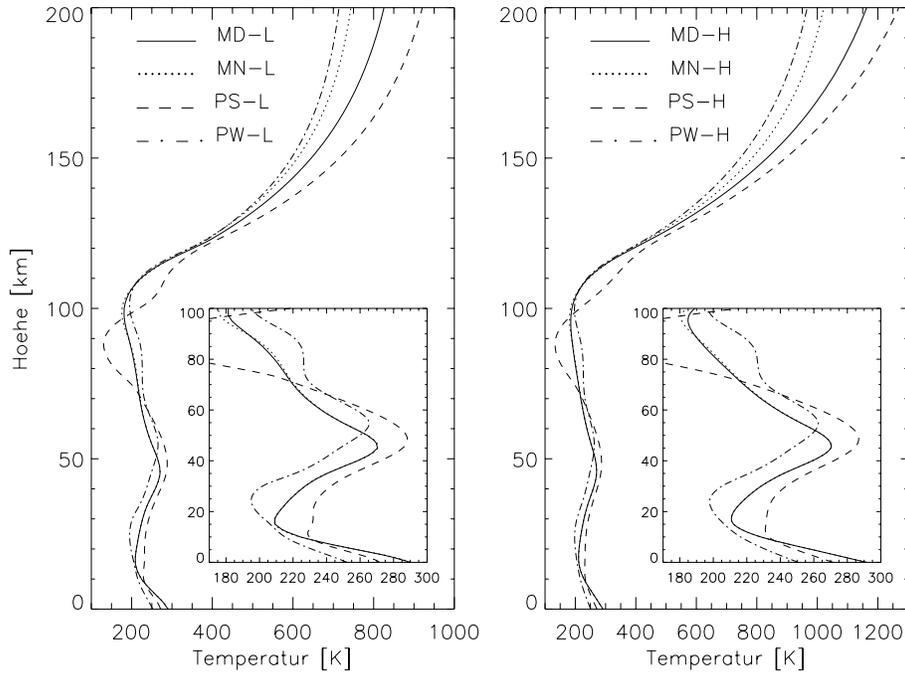


Abbildung 5.11: Kinetische Temperaturprofile der in dieser Arbeit verwendeten Referenzatmosphären (siehe Tabelle 5.4) auf Grundlage von MSIS-E90 Berechnungen.

der faktorisierten Form $f_{\nu,J} = f_{\nu} f_J$ dargestellt, wobei die Produktzustandsverteilungen einzelner Freiheitsgrade durch Boltzmannfunktionen $\bar{\rho}(T_{eff})$ der effektiven Temperatur T_{eff} beschrieben werden. Zum anderen werden RT-Prozesse anderer Gase in derselben funktionalen Parametrisierung, wie hier für NO verwendet, jedoch mit unterschiedlichen Parametern, beschrieben.

5.7 Zusammenstellung von Profilen atmosphärischer Zustandsgrößen

Zur Berechnung der NO Zustandsverteilung werden Vertikalprofile $T(z)$, $p(z)$ und der Teilchendichten (bzw. Volumenmischungsverhältnisse) von NO, N₂, O₂, O, N, H₂O, CO₂ und O₃ in einem Höhenbereich von 0 bis 200 km benötigt. Da diese Profile zum Teil stark mit der atmosphärischen Situation (geographische Breite, Jahreszeit, solarer Zyklus) variieren, ist eine Profilszusammenstellung für einige besonders charakteristische Situationen erforderlich. Diese sind 1) Tag in mittleren Breiten, 2) Nacht in mittleren Breiten, 3) Polarsommer und 4) Polarwinter. Da insbesondere die thermosphärische Zustandsparameter stark mit dem solaren Zyklus variieren, werden Profile der oben genannten atmosphärischen Situationen für das Maximum und das Minimum des solaren Zyklus zusammengestellt. Die solare Aktivität im Laufe des solaren Zyklus wird durch den Sonnenaktivitätsindex F10.7 und den geomagnetischen Index AP charakterisiert. Im solaren Minimum gilt grob F10.7=100 und AP=4, während im solaren Maximum ungefähr die Werte F10.7=200 und AP=10 angenommen werden.

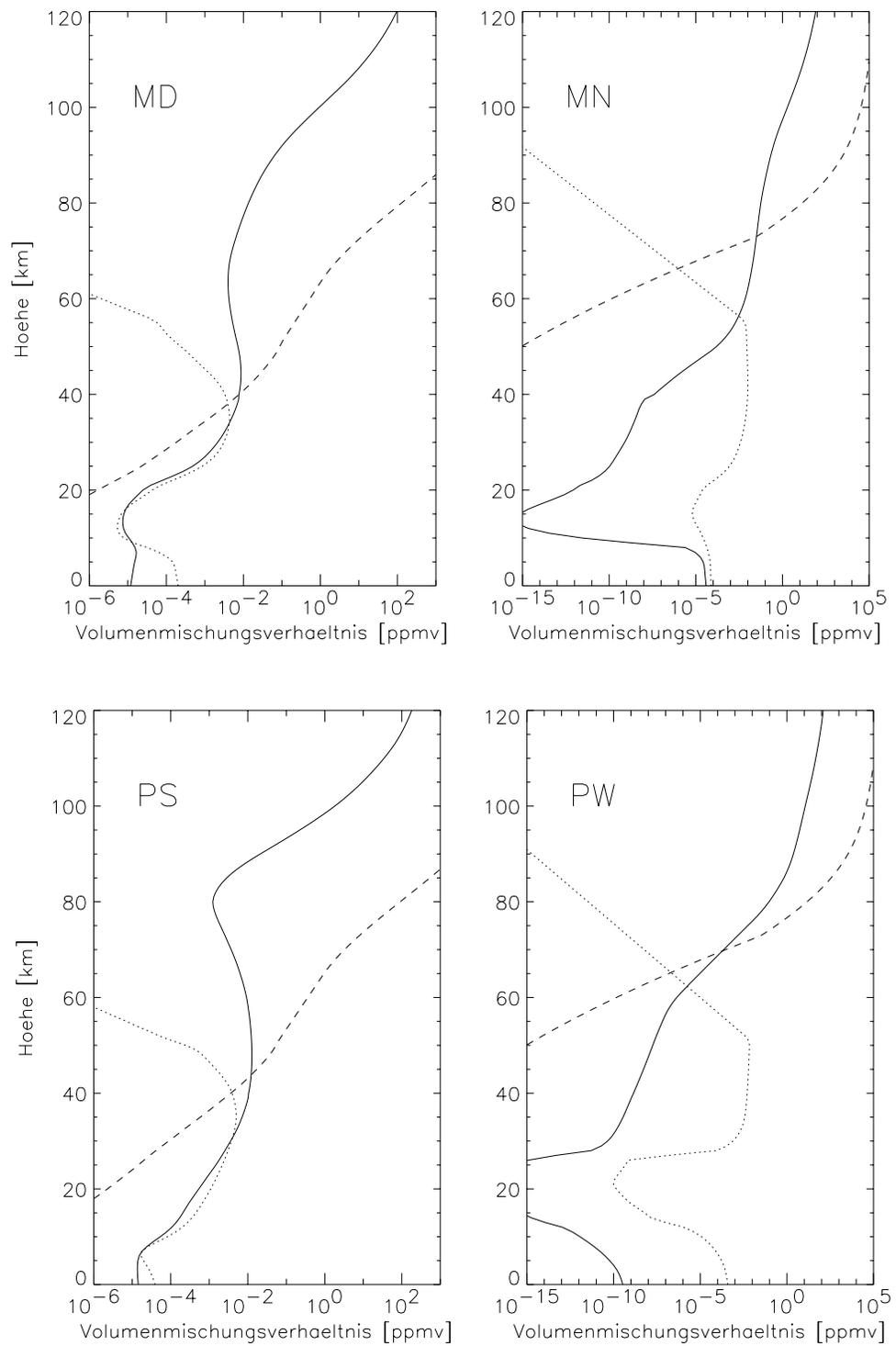


Abbildung 5.12: Volumenmischungsverhältnisse von NO (durchgezogen), NO₂ (gepunktet) und O (gestrichelt) für die in dieser Arbeit verwendeten Referenzatmosphären (siehe Tabelle 5.4).

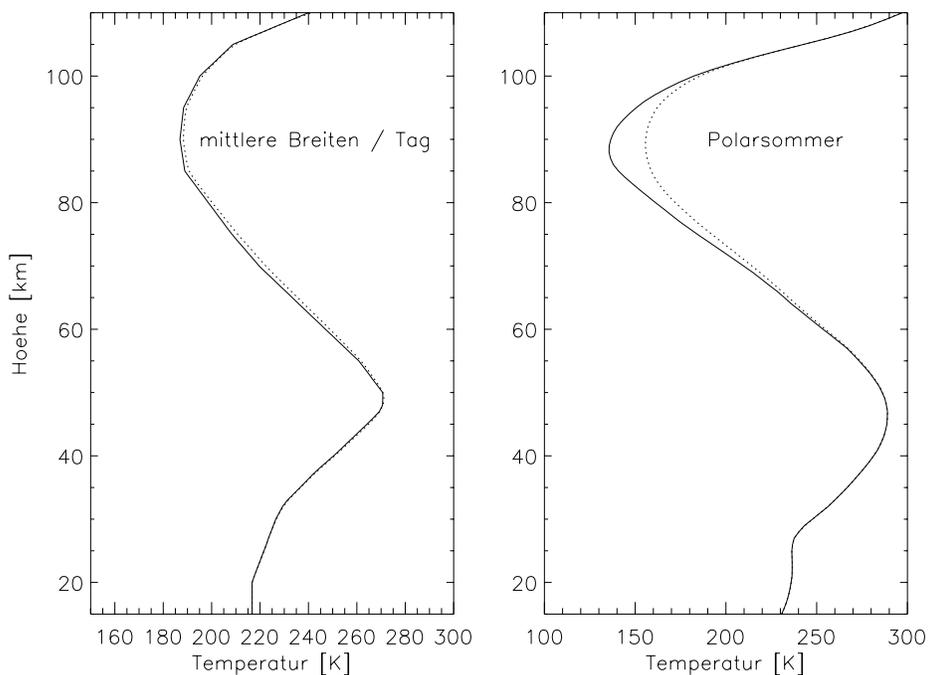


Abbildung 5.13: Vibrationstemperaturen von $O_2(\nu = 1)$ (gepunktet) für mittlere Breiten und Polarsommer von [11]. Die kinetische Temperatur ist durch eine durchgezogene Kurve dargestellt.

Temperatur und Teilchendichten von N_2 , O_2 und N , sowie O oberhalb 70 km wurden dabei mit Hilfe des MSIS-E90 Modelles [65] für acht atmosphärische Situationen berechnet, die in 5.4 zusammengefaßt sind. Diese Berechnungen bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit verwendeten Referenzatmosphären. Temperaturprofile dieser Atmosphären sind in Abbildung 5.11 gezeigt.

Da die stratosphärische NO_x Chemie eine wichtige Rolle in der Zustandbilanz von NO spielt, bedarf die Zusammenstellung stratosphärischer NO , NO_2 und O Profile großer Sorgfalt. Dabei muß besonders darauf geachtet werden, daß die relativen Mischungsverhältnisse zwischen diesen Gasen realistisch sind, d.h., einem chemischen Gleichgewichtszustand ent-

Tabelle 5.4: In dieser Arbeit verwendete Referenzatmosphären auf Grundlage von MSIS-E90 Berechnungen.

	atmosphärische Situation	Breite	Datum	lok. Zeit	F10.7	AP
MD-L	mittl. Breiten, Tag, sol. Min.	35°N	30/04/95	12h	100	4
MD-H	mittl. Breiten, Tag, sol. Max.	35°N	30/04/90	12h	200	10
MN-L	mittl. Breiten, Nacht, sol. Min.	35°N	30/04/95	0h	100	4
MN-H	mittl. Breiten, Nacht, sol. Max.	35°N	30/04/90	0h	200	10
PS-L	Polarsommer, sol. Min.	85°N	30/06/95	12h	100	4
PS-H	Polarsommer, sol. Max.	85°N	30/06/90	12h	200	10
PW-L	Polarwinter, sol. Min.	85°N	31/01/95	12h	100	4
PW-H	Polarwinter, sol. Max.	85°N	31/01/90	12h	200	10

sprechen. Aus diesem Grund sind Modellrechnungen gegenüber Messungen vorzuziehen. Hier werden NO, NO₂ und O Profile zwischen 0 und 60 km aus Berechnungen mit einem dreidimensionalen Chemie-Transportmodell [54] verwendet. Eine Abhängigkeit der Profile von der solaren Aktivität ist in diesem Höhenbereich zu vernachlässigen. Die Berechnungen wurden für geographische Breite, Jahres- und Tageszeit entsprechend den Referenzatmosphären MD, MN, PS und PW aus Tabelle 5.4 durchgeführt. Die Volumemischungsverhältnisse der Gase NO, NO₂ und O zwischen 0 und 120 km sind für alle Referenzatmosphären in Abbildung 5.12 gezeigt.

Zwischen 70 und 200 km werden NO Teilchendichten für Polarwinter (PW-L) und sommer (PS-L) und niedriger Sonnenaktivität aus Chemie-Transportmodellrechnungen von Gérard und Roble [66] entnommen. Bei hoher Sonnenaktivität nimmt die NO Teilchendichte oberhalb von ca. 100 km um einen Faktor zwei zu [67]. Die Profile der Referenzatmosphären PW-H und PS-H wurden entsprechend skaliert.

Das Vertikalprofil der NO Teilchendichten zwischen 60 und 150 km für mittlerer Breiten bei Tag (MD-L) wurde Meßergebnissen des ATMOS Okkultationsexperimentes vom 1.5.1985 (geringe solare Aktivität) bei 34°N [68] entnommen. Oberhalb 150 km wurde das MD-L NO Profil von Meßdaten der Solar Mesosphere Explorer (SME) Mission [69] verwendet. Diese Daten sind gemittelte Werte aus Messungen während den Equinox-Perioden von 1982 bis 1984 bei 55°S. Das MD-H Profil wurde analog zu dem PS-H Profil skaliert.

Die NO Profile mittlerer Breiten bei Nacht (MN) zwischen 60 und 200 km wurden abgeschätzt. Dabei wurde a) die nächtliche Abnahme von thermosphärischem NO durch geringere N+O₂ → NO+O Produktion, b) die nächtliche Zunahme von mesosphärischem NO wegen fehlender Photolyseverluste und c) ein stetiger Anschluß an die Modellrechnungen von Rummukainen berücksichtigt. Die zusammengestellten Profile der NO Teilchendichten für die Referenzatmosphären MD-L, MN-L, PS-L und PW-l sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

Die Profile der Gase H₂O, CO₂ und O₃ sind für die Modellierung des atmosphärischen Strahlungsfeldes erforderlich. Sie wurden der 1976 U.S. Standardatmosphäre [35] entnommen. Variationen dieser Profile in Abhängigkeit der geophysikalischen Situation werden hier nicht berücksichtigt.

Zur korrekten Beschreibung der VV-Stöße zwischen NO und O₂ wird zusätzlich die Vibrationszustandsverteilung von O₂ benötigt. Non-LTE Effekte bei O₂($\nu = 1$) sind jedoch bei Nacht vernachlässigbar, so daß nur für die Atmosphären MD und PS O₂ non-LTE Zustandsverteilungen erforderlich sind. Hierzu wird auf Vibrationstemperaturprofile von [11] (siehe Abbildung 5.13) zurückgegriffen.

Kapitel 6

Die non-LTE Zustandsverteilung von NO

In diesem Kapitel werden Modellberechnungen der NO Zustandsverteilung für die Referenzatmosphären aus Abschnitt 5.7 vorgestellt, sowie der Einfluß verschiedener Prozeß- und atmosphärischer Parameter auf die Zustandsverteilungen diskutiert. Aus Gründen der Anschaulichkeit wird dabei der Vibrationsfreiheitsgrad getrennt von Rotations- und Spinfreiheitsgrad betrachtet. Die Modellrechnungen wurden für Zustände $\text{NO}(\nu, J, \Omega)$ durchgeführt. Die Vibrationspopulationen berechnen sich aus dieser Verteilung durch Summation über alle Rotations- und Spinzustände innerhalb eines Vibrationsniveaus. Diese Vibrationspopulationen werden von Vergleichsrechnungen, bei denen ausschließlich der Vibrationsfreiheitsgrad berücksichtigt wurde, exakt reproduziert. Der Vibrationsfreiheitsgrad kann daher als vollständig entkoppelt von dem Rotations- und Spinfreiheitsgrad betrachtet werden.

Die atmosphärischen Höhenstufen des Modelles wurden zwischen 0 und 10 km mit einem Abstand von 1 km und zwischen 10 und 200 km mit einem Abstand von 2.5 km gewählt. Die feinere Abstufung in der Troposphäre ist erforderlich, um dort den Strahlungstransport trotz großer Gradienten der atmosphärischen Zustandsparameter korrekt zu beschreiben.

Die Berechnung der NO-Zustandsverteilung für alle Referenzatmosphären wurde ohne Berücksichtigung von Wolken und Aerosol durchgeführt. Für die Atmosphären MD und PS wurde ein Sonnenzenitwinkel von 40° verwendet. Der Einfluß einer Variation dieser Parameter auf die Zustandsverteilung von NO wird in Abschnitt 6.4 untersucht.

Wie zu erwarten, konvergiert das iterative Berechnungsverfahren in allen untersuchten Fällen sehr schnell. Nach der zweiten Iteration ist eine Änderung der berechneten Zustandsverteilung gegenüber dem Ergebnis folgender Iterationen nicht mehr nachweisbar. Selbst das Ergebnis der nullten Iteration (d.h. ohne Berücksichtigung von NO in der atmosphärischen Strahlungsübertragung) weicht in fast allen Fällen um weniger als 1% vom Endergebnis ab. Die Abweichungen beschränken sich auf den Höhenbereich zwischen 70 und 100 km. Nur für die Referenzatmosphäre PS-H treten in diesem Höhenbereich Abweichungen bis 10% auf. Nach der ersten Iteration sinkt dieser Wert jedoch auf 0.001%.

6.1 Zustandsverteilung des Vibrationsfreiheitsgrades

Die Vibrationszustandsverteilungen von NO für die Referenzatmosphären MD, MN, PS und PW (jeweils -L und -H) sind anhand der Vibrationstemperaturen der Zustände $\text{NO}(\nu = 1)$ und $\text{NO}(\nu = 2)$ in den Abbildungen 6.1 und 6.2 dargestellt. Die Zustandsverhältnisse $r_0(z)$ und $r_1(z)$ für die Atmosphären MD-H, PS-H, PS-L und PW-L werden in Abbildung 6.3 gezeigt. Zum Verständnis der Zustandsverteilungen ist eine Betrachtung der zugehörigen Verlust- und Produktionsraten der Zustände $\text{NO}(\nu)$ hilfreich, welche für den Zustand $\text{NO}(\nu = 1)$ in Abbildung 6.4 dargestellt sind. Diese Raten beschreiben die Produktionen und Verluste von $\text{NO}(\nu = 1)$ pro Zeiteinheit und pro NO Molekül.

Vibrations-LTE bricht in der Stratosphäre bei Tag schon oberhalb 15 km zusammen. Die non-LTE Zustandsverteilung wird hier in erster Linie durch chemische Produktion von $\text{NO}(\nu > 0)$ durch NO_2 Photolyse verursacht. Die NO Produktion durch $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ trägt erst oberhalb von ca. 40 km bei (siehe Abbildung 6.4). Die berechneten Vibrationstemperaturen liegen in der Stratosphäre für $\text{NO}(\nu = 1)$ 3 - 7 K und für $\text{NO}(\nu = 2)$ etwa 80 - 100 K oberhalb der kinetischen Temperatur. Das entspricht einer Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population von 10 bis 35% gegenüber dem LTE Fall (siehe Abbildung 6.3b). Dieser Wert wurde auch von Kaye und Kumer [15] in einer früheren Untersuchung mit 30% abgeschätzt. Die Zustandsverhältnisse $r_{\nu > 0}$ sind im polaren Sommer geringer als in mittleren Breiten, da aufgrund der höheren stratosphärischen Temperatur in polaren Breiten thermische Produktionen gegenüber chemischen Produktionen größer sind. Bei Nacht und im Polarwinter ist Vibrations-LTE bis in eine Höhe von ca. 50 - 60 km gegeben. Die Vibrationszustandsverteilung in der Mesosphäre ist hauptsächlich durch Strahlungsprozesse beeinflusst. Thermische Abregung von $\text{NO}(\nu > 0)$ durch Stöße mit O und O_2 spielt eine wesentlich kleinere Rolle als spontane Emission. $\text{NO}(\nu > 0)$ wird in der Mesosphäre in erster Linie durch Absorption von troposphärischer und solarer Strahlung erzeugt. Daher liegen die Vibrationstemperaturen von $\text{NO}(\nu > 0)$ im selben Bereich wie die troposphärischen kinetischen Temperaturen. Bei Tag sind die Vibrationstemperaturen aufgrund der Absorption solarer Strahlung um ca. 15 K höher als bei Nacht. Wegen den extrem tiefen Temperaturen der Mesosphäre im polaren Sommer ist die non-LTE Population von $\text{NO}(\nu = 1)$ 10^4 mal größer als im LTE Fall. Dieser Faktor liegt für $\text{NO}(\nu = 2)$ sogar bei 10^8 . Im Polarwinter hingegen liegt die troposphärische Temperatur teilweise unterhalb der mesosphärischen Temperatur, so daß die Vibrationstemperaturen von $\text{NO}(\nu > 0)$ zwischen 50 und 70 km um ca. 5 K unterhalb der kinetischen Temperatur liegen.

In der Thermosphäre wird $\text{NO}(\nu > 0)$ hauptsächlich durch NO-O Stöße und durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ erzeugt, während Abregung in erster Linie durch spontane Emission stattfindet. Nur bei ca. 100 km ist die thermale Abregungsrate durch NO-O Stöße vergleichbar zur Emissionsrate. In diesem Bereich ist Strahlungsanregung stärker als Anregung durch NO-O Stöße. Chemische Produktion durch $\text{N} + \text{O}_2$ spielt für $\text{NO}(\nu = 2)$ aufgrund seiner geringen thermalen Population eine wichtigere Rolle als für $\text{NO}(\nu = 1)$. Der chemische Beitrag zur Gesamtproduktion von $\text{NO}(\nu = 2)$ liegt bei 90% gegenüber 1.5% bei $\text{NO}(\nu = 1)$. Thermosphärische $\text{NO}(\nu > 0)$ Populationen sind ca. 10 - 100 mal kleiner als die zugehörigen LTE Populationen, da die thermalen und chemischen Produktionen wesentlich geringer sind als die Verluste durch Emission. Da die LTE Populationen aufgrund der hohen thermosphärischen Temperatur relativ groß sind, beeinflussen die

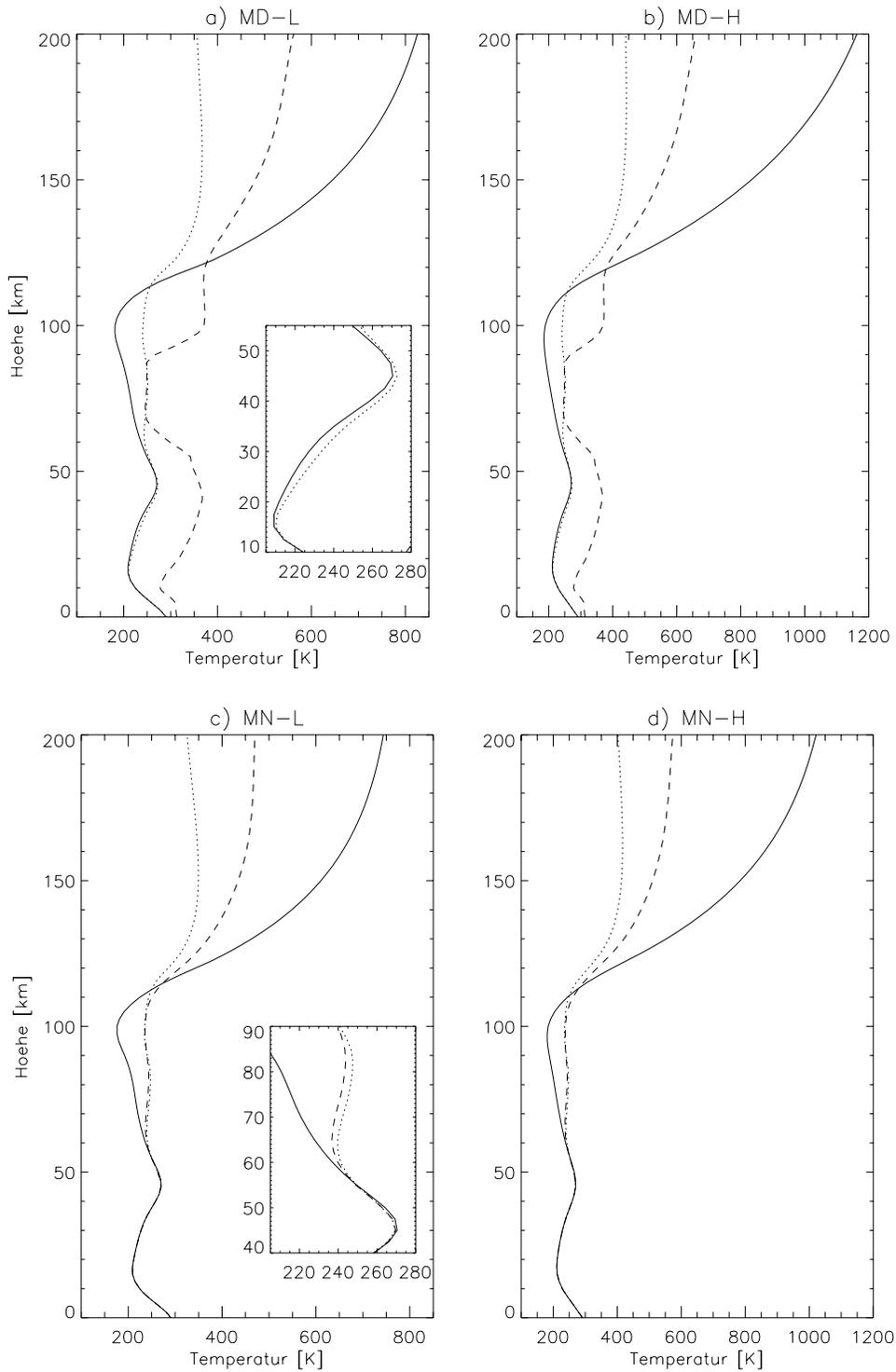


Abbildung 6.1: Vibrationstemperaturen der Zustände $\text{NO}(\nu = 1)$ (gepunktet) und $\text{NO}(\nu = 2)$ (gestrichelt) für die Referenzatmosphären MD-L (a), MD-H (b), MN-L (c) und MN-H (d). Die kinetische Temperatur ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt.

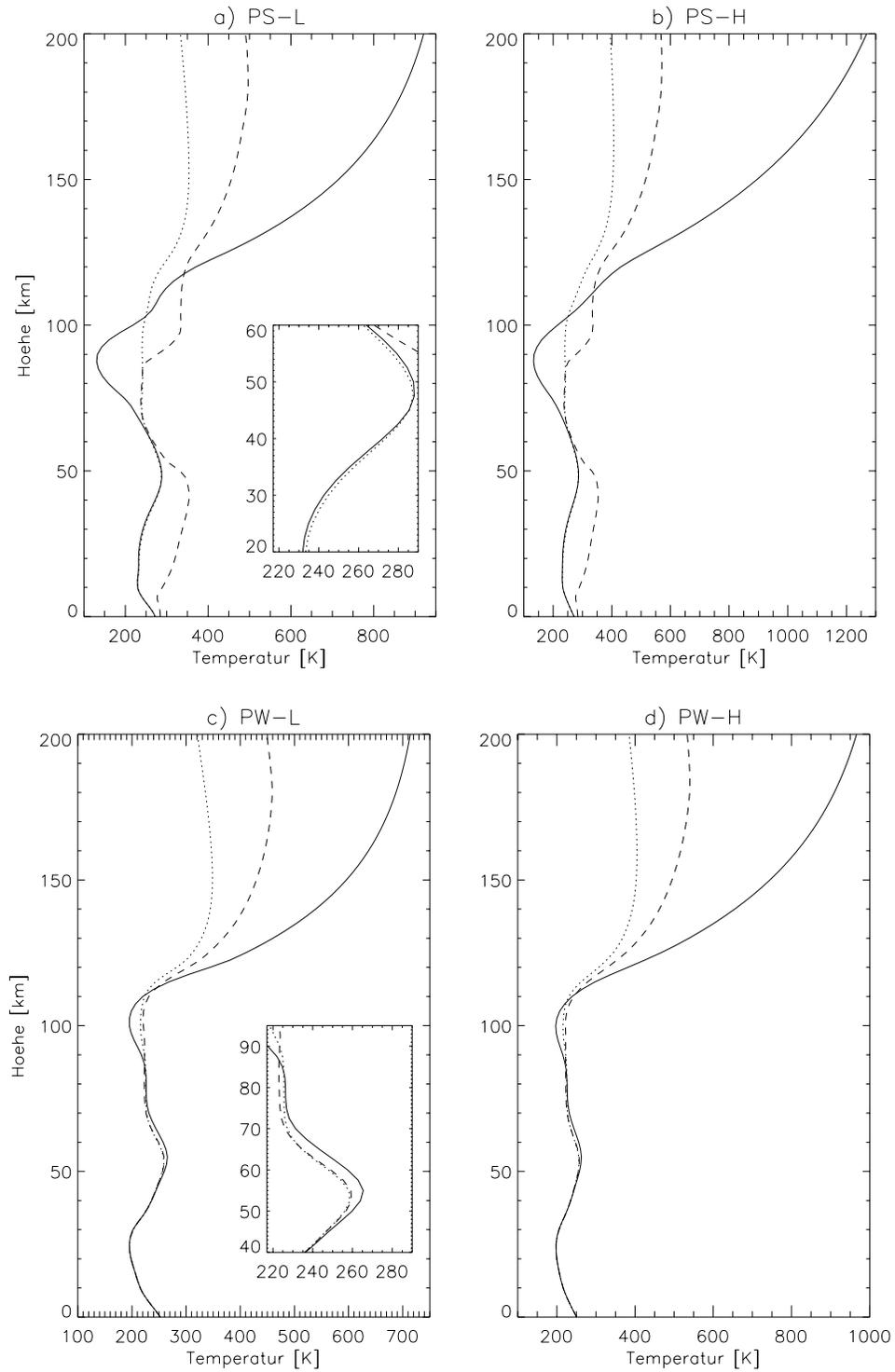


Abbildung 6.2: Vibrationstemperaturen der Zustände $\text{NO}(\nu = 1)$ (gepunktet) und $\text{NO}(\nu = 2)$ (gestrichelt) für die Referenzatmosphären PS-L (a), PS-H (b), PW-L (c) und PW-H (d). Die kinetische Temperatur ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt.

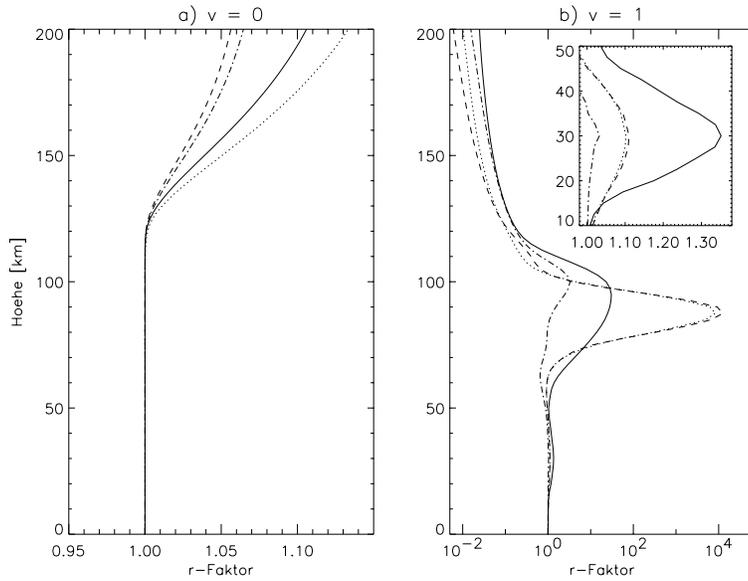


Abbildung 6.3: Zustandsverhältnisse $r_\nu(z)$ für $\nu = 0$ (a) und $\nu = 1$ (b) und unterschiedliche Atmosphären: MD-H (durchgezogene Linie), PS-H (Punkte), PS-L (Striche) und PW-H (Strich-Punkte).

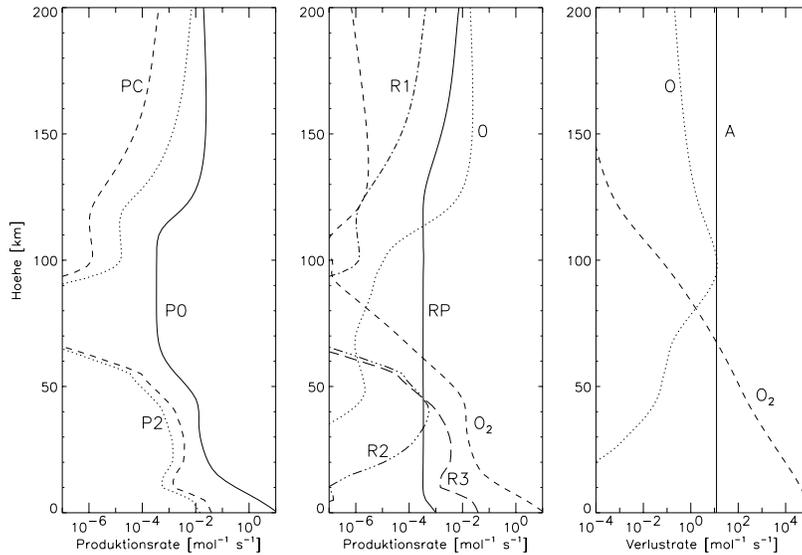


Abbildung 6.4: Produktions- und Verlustraten von $\text{NO}(\nu = 1)$ pro NO Molekül. Links: Produktionsbeiträge durch chemische Prozesse (PC), durch Übergänge vom Zustand $\text{NO}(\nu = 0)$ (P0) und durch Übergänge vom Zustand $\text{NO}(\nu = 2)$ (P2). Mitte und rechts: Produktions- und Verlustraten aufgrund von NO-O Stößen (O), NO-O_2 Stößen (O-2), $\text{N+O}_2 \rightarrow \text{NO+O}$ (R1), $\text{NO}_2+\text{O} \rightarrow \text{NO+O}_2$ (R2), $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO+O}$ (R3), Strahlungsproduktionen von $\text{NO}(\nu = 1)$ durch $\text{NO}(\nu = 0)$ Absorption und $\text{NO}(\nu = 2)$ Emission (RP), sowie Verluste durch Emission (A). Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt.

non-LTE Abweichungen der $\text{NO}(\nu > 0)$ Populationen auch den Vibrationsgrundzustand. Dieser ist oberhalb von ca. 130 km 5 - 13% stärker bevölkert als im LTE Fall.

$\text{NO}(\nu = 1)$ wird in der gesamten Atmosphäre hauptsächlich durch Anregung von $\text{NO}(\nu = 0)$ erzeugt (siehe Abbildung 6.4). Der chemische Produktionsanteil ist in der Stratosphäre und Thermosphäre um ca. zwei Größenordnungen kleiner. Die Produktion durch Abregung von $\text{NO}(\nu = 2)$ spielt insbesondere in der Thermosphäre eine Rolle. Der Grund hierfür liegt in der hohen $\text{NO}(\nu = 2)$ Population durch chemische Produktion.

6.2 Zustandsverteilung des Rotations- und Spinfreiheitsgrades

Die Modellberechnungen der $\text{NO}(\nu, J, \Omega)$ Zustandsverteilungen zeigen, daß für alle Referenzatmosphären unterhalb von ca. 110 km Rotations- und Spin-LTE gewährleistet ist. Oberhalb weisen $\text{NO}(\nu > 0, J, \Omega)$ Zustände eine non-LTE Rotations- und Spinverteilung auf, da RT-Prozesse in der Zustandsbilanz an Dominanz verlieren. Die $\text{NO}(\nu = 0, J, \Omega)$ Zustände bleiben in dieser Höhe jedoch in LTE, denn nichtthermale Produktionen spielen bei diesem Zustand eine geringere Rolle. Oberhalb von 160 km treten jedoch schwache non-LTE Abweichungen in der Spinzustandsverteilung des Vibrationsgrundzustandes auf, während die Rotationszustandsverteilung selbst bei 200 km noch in LTE ist.

Wie bereits durch die CIRRI-1A Messungen nachgewiesen worden ist [16–18, 70], besitzen auch die modellierten Zustandsverteilungen einen subthermalen und einen superthermalen Anteil. Der subthermale Anteil entsteht bei VT-Anregung durch NO-O Stöße. Die Rotationsverteilung dieses Anteils kann durch eine Boltzmannfunktion der Temperatur T_{rot} mit $T_{rot} < T_{kin}$ angenähert werden. Der superthermale Anteil hat seinen Ursprung in der Reaktion $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, welche hochgradig rotationsangeregtes NO erzeugt. Der superthermale Anteil entspricht weitgehend der Produktzustandsverteilung $f_J(T_J)f_\Omega(T_\Omega)$ dieser Reaktion (siehe Abschnitt 5.5) mit $T_J = 3000 - 5000$ K.

Die modellierten Rotations- und Spinzustandsverteilungen können daher durch die Funktion

$$\rho_{J\Omega} = \rho_{J\Omega}^+ + \rho_{J\Omega}^- \quad (6.1)$$

dargestellt werden. Dabei ist der subthermale Anteil $\rho_{J\Omega}^-$ und der superthermale Anteil $\rho_{J\Omega}^+$ folgendermaßen definiert:

$$\rho_{J\Omega}^- = A^- \exp(-E_\Omega/kT_{spin})g(J) \exp(-E_J/kT_{rot}), \quad (6.2)$$

$$\rho_{J\Omega}^+ = A^+ \exp(-E_\Omega/kT_\Omega)g(J) \exp(-E_J/kT_J). \quad (6.3)$$

Die Parameter A^+ , A^- , T_{rot} und T_{spin} wurden mit Hilfe eines Optimierungsverfahrens an die modellierten Zustandsverteilungen angepaßt. In Abbildung 6.5 sind die modellierten Rotations-Spinverteilungen, sowie deren optimierte Parametrisierungen für die Zustände $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega)$ und $\text{NO}(\nu = 2, J, \Omega)$ in einer Höhe von 125 und 175 km für die Referenzatmosphäre MD-L gezeigt. Man kann deutlich sehen, daß der superthermale Anteil durch $\text{N} + \text{O}_2$ Produktion für $\nu = 2$ wesentlich höher als für $\nu = 1$ ist. Während in 175 km fast ausschließlich superthermales $\text{NO}(\nu = 2)$ vorhanden ist, beträgt der superthermale

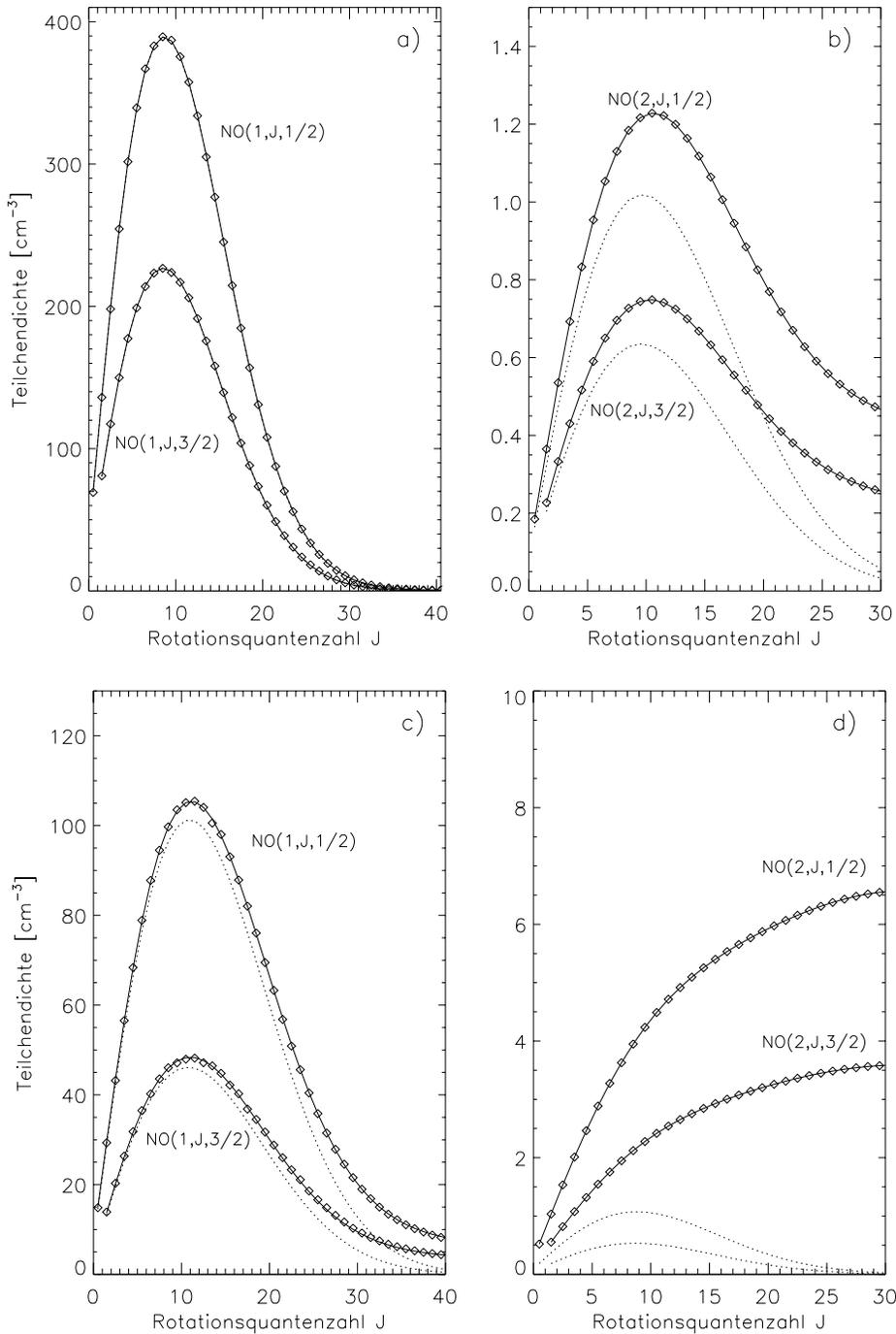


Abbildung 6.5: Rotations- und Spinzustandsverteilungen von NO($\nu = 1, 2$) für die Referenzatmosphäre MD-L. a) NO($\nu = 1$) bei 125 km, b) NO($\nu = 2$) bei 125 km, c) NO($\nu = 1$) bei 175 km und d) NO($\nu = 2$) bei 175 km. Durch das non-LTE Modell berechnete Zustandsverteilungen sind durch Rauten gekennzeichnet. Die durchgezogene Linie stellt die Parametrisierung der Verteilung entsprechend Gl. 6.1 dar. Die gepunktete Linie entspricht dem subthermalen Anteil dieser Parametrisierung.

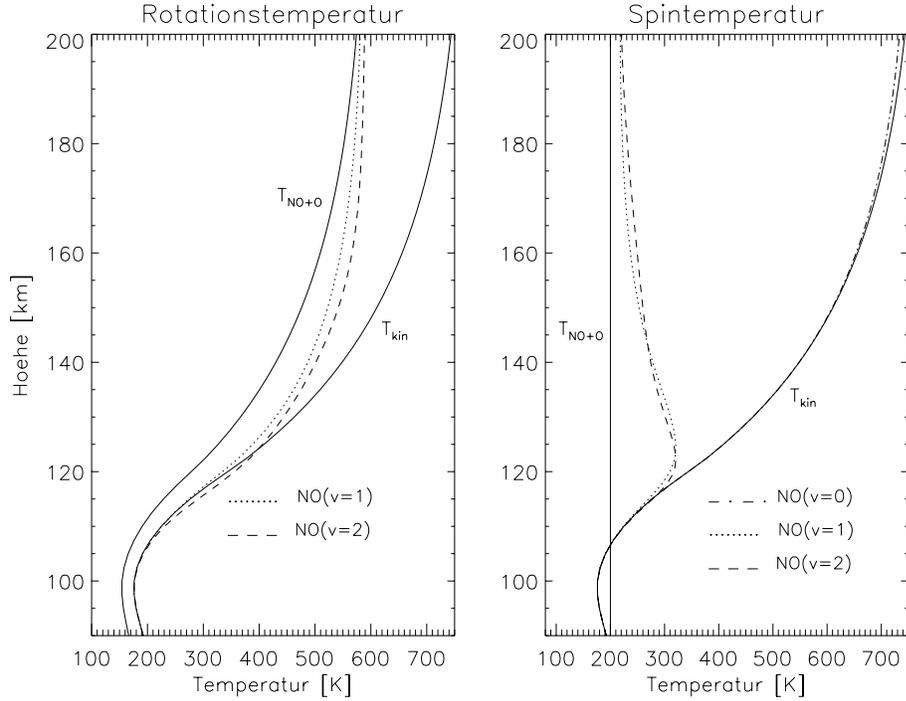


Abbildung 6.6: Subthermale Rotationstemperaturen T_{rot} (links) und Spintemperaturen T_{spin} (rechts) für $NO(\nu = 0)$, $NO(\nu = 1)$ und $NO(\nu = 2)$. Die Temperaturen T_{NO+O} entsprechen den Temperaturen T_J und T_Ω der Produktzustandsverteilung der NO-O Stoßanregung. Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MN-L durchgeführt.

Anteil von $NO(\nu = 1)$ nur wenige Prozent. Bei 125 km ist dieser Anteil für $\nu = 1$ sogar vernachlässigbar. Die angepassten subthermalen Rotationstemperaturen T_{rot} und Spintemperaturen T_{spin} oberhalb 100 km sind in Abbildung 6.6 für die Referenzatmosphäre MN-L zu sehen. Diese Temperaturen weichen für $NO(\nu = 1, 2)$ oberhalb 115 bis 120 km von der kinetischen Temperatur ab. Bei 200 km nehmen T_{rot} und T_{spin} Werte nahe den Temperaturen T_J und T_Ω der Produktzustandsverteilung der NO-O Stoßanregung an. Daraus ist zu schließen, daß subthermales $NO(\nu = 1, 2)$ in der oberen Thermosphäre fast ausschließlich durch NO-O Stöße erzeugt wird. Eine geringfügige non-LTE Abweichung der Spinpopulationen des Vibrationsgrundzustand ist oberhalb von ca. 170 km feststellbar.

Der Anteil P^+ von superthermalen $NO(\nu)$ ist ein Maß für die Effizienz der Reaktion $N+O_2 \rightarrow NO+O$ und berechnet sich gemäß

$$P^+ = \frac{\sum_{J,\Omega} \rho_{J\Omega}^+}{\sum_{J,\Omega} \rho_{J\Omega}^+ + \rho_{J\Omega}^-} \quad (6.4)$$

Dieser Anteil beträgt für $NO(\nu = 1)$ bei 140 km ca. 1% und bei 200 km ca. 10 - 20% (siehe Abbildung 6.7). $NO(\nu = 2)$ liegt schon bei 120 km mit 10 - 20% in superthermalen Form vor. In der oberen Thermosphäre liegt dieser Wert bei 70 - 90%. P^+ ist bei Nacht niedriger als bei Tag, sowie bei hoher Sonnenaktivität größer als im solaren Minimum. Armstrong et al. [16] ermittelte einen superthermalen $NO(\nu = 1)$ Anteil von 15% bei 200 km und 2% bei 150 km aus CIRRIIS-1A Spektren bei hoher solarer Aktivität. Das ist in sehr guter

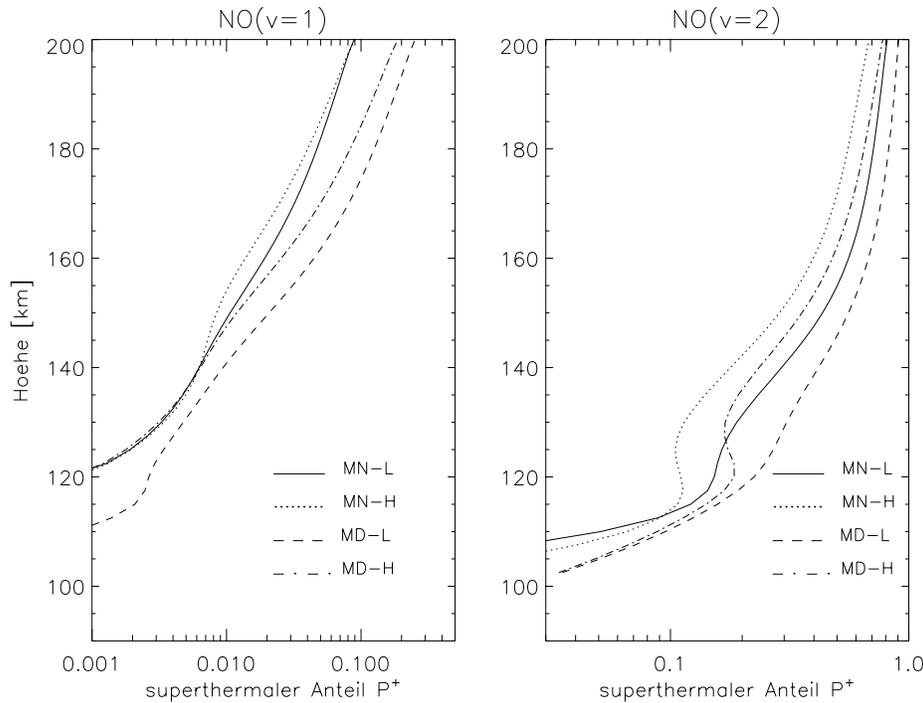


Abbildung 6.7: Der superthermale Anteil P^+ von $\text{NO}(\nu = 1)$ (links) und $\text{NO}(\nu = 2)$ (rechts) für die Referenzatmosphären MN-L, MN-H, MD-L und MD-H.

Übereinstimmung mit den hier durchgeführten Modellrechnungen.

Um den Einfluß der verschiedenen Stoß- und Strahlungsprozesse, sowie chemischer Produktionen auf die thermosphärische NO Zustandsverteilung genauer zu untersuchen, ist die Betrachtung der zugehörigen Produktionsraten hilfreich. In Abbildung 6.8 sind diese Raten für Rotations-Spinzustände $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega)$ bei 185 km für die Referenzatmosphäre MD-H gezeigt. Der dominante Produktionsprozeß in dieser Höhe ist die NO-O Stoßanregung, verantwortlich für den subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteil. Der superthermale Anteil wird nicht direkt durch chemische $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$, sondern indirekt über spontane Emission von $\text{NO}(\nu = 2)$ erzeugt. Dieses durch $\text{N} + \text{O}_2$ produzierte $\text{NO}(\nu = 2)$ geht durch spontane Emission in $\text{NO}(\nu = 1)$ über, bevor es durch RT-Prozesse thermalisiert wird. Daher entspricht der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsanteil durch spontane Emission von $\text{NO}(\nu = 2)$ der Produktzustandsverteilung von $\text{N} + \text{O}_2$. Strahlungsproduktion durch $\text{NO}(\nu = 0)$ Absorption trägt mit 5% bei. Dieser Produktionsanteil variiert mit der Quantenzahl J der Zustände aufgrund der spektralen Struktur des troposphärischen Anteils des Strahlungsfeldes. Der RT-Produktionsanteil ist in 185 km Höhe bereits auf 30% abgesunken. RT-Prozesse sind bereits ab 150 km weniger effizient als die Summe aller anderen Prozesse.

Während $\text{NO}(\nu = 2)$ ähnlich wie $\text{NO}(\nu = 1)$ oberhalb ca. 160 km in erster Linie durch NO-O Stoßanregung und $\text{N} + \text{O}_2$ Produktion erzeugt wird (allerdings mit weitaus höheren $\text{N} + \text{O}_2$ Anteil), dominiert für $\text{NO}(\nu = 0)$ Rotations-Spinzustände im gesamten Höhenbereich die Produktion durch RT-Prozesse. Oberhalb von 160 km beträgt der Produktionsanteil durch spontane Emission von $\text{NO}(\nu = 1)$ jedoch 0.5% der Gesamtproduk-

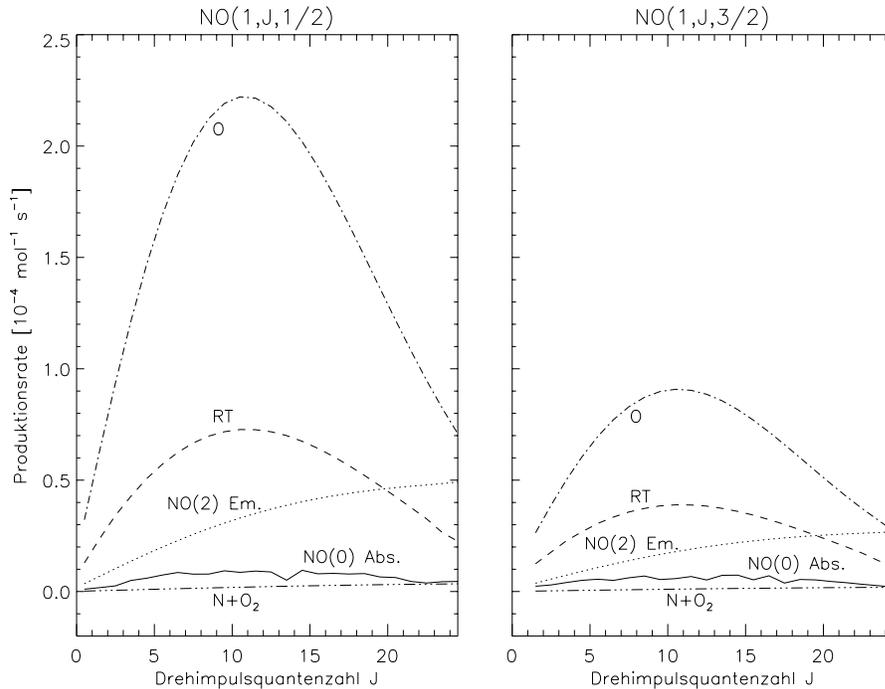


Abbildung 6.8: Produktionsraten pro NO Molekül für Rotations- Spinzustände $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega = 1/2)$ (links) und $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega = 3/2)$ (rechts) bei 185 km für die Referenzatmosphäre MD-H. Die Beiträge zu den Raten sind NO-O Stoßanregung (O), RT-Prozesse (RT), Emission von $\text{NO}(\nu = 2)$ (NO(2) Em.), Absorption von $\text{NO}(\nu = 0)$ (NO(0) Abs.) und chemische Produktion durch $\text{N}+\text{O}_2$ ($\text{N}+\text{O}_2$).

tion. Da RT-Relaxation innerhalb des Spinorbitfreiheitsgrades aufgrund der Tendenz zur Spinerhaltung (siehe Abschnitt 5.3) eine ungefähr zehnmal niedrigere Effizienz als RT-Relaxation innerhalb des Rotationsfreiheitsgrades besitzt, weist die Spinorbitverteilung oberhalb 160 km bereits leichte non-LTE Abweichungen auf. Die Spintemperatur T_{spin} ist dabei niedriger als die kinetische Temperatur (siehe Abbildung 6.6), da bei der $\text{NO}(\nu = 0)$ Produktion durch spontane Emission von $\text{NO}(\nu = 1)$ aufgrund des hohen subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils Zustände mit $\Omega = 1/2$ bevorzugt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die $\text{NO}(\nu = 1)$ Rotations-Spinverteilung in der Thermosphäre hauptsächlich durch NO-O Stoßanregung und die $\text{NO}(\nu = 2)$ Verteilung hauptsächlich durch $\text{N}+\text{O}_2$ Produktion geprägt ist. Interessant ist hierbei, daß VT-Prozesse, die ja eigentlich thermalisierend wirken, für den Zusammenbruch von Rotations-Spin-LTE bei $\text{NO}(\nu = 1)$ verantwortlich sind. Das liegt daran, daß der Vibrationsfreiheitsgrad in der Thermosphäre bereits eine non-LTE Verteilung aufweist. Thermale Prozesse zwischen verschiedenen molekularen Freiheitsgraden können also non-LTE von einem Freiheitsgrad auf den anderen übertragen.

Rotations- Spin-LTE bricht zusammen, wenn die Wechselwirkungsraten mit einem anderen Freiheitsgrad, der sich bereits in non-LTE befindet (VT-Prozesse, Strahlungsprozesse), oder chemische Produktionsraten in der selben Größenordnung liegen wie die Wechselwirkungsraten innerhalb des Rotations-Spinfreiheitsgrades (RT-Prozesse). Die Wech-

selwirkungsrate zu anderen Vibrationszuständen kann bei NO oberhalb 70 km durch die spontane Emissionsrate des betrachteten Vibrationszustandes A_ν abgeschätzt werden. Diese betragen für $\text{NO}(\nu = 1)$ 12 s^{-1} und für $\text{NO}(\nu = 2)$ 24 s^{-1} . Die Wechselwirkungsraten innerhalb des Rotations-Spinfreiheitsgrades sind durch die Diagonalelemente der RT-Relaxationsmatrix $W_{J\Omega, J\Omega}^{RT}$ gegeben. $W_{J\Omega, J\Omega}^{RT}/A_\nu = 0.01$ wird für $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Rotationszustände bereits bei ca. 100 km und für Spinorbitzustände sogar schon bei ca. 90 km erreicht. Daß Rotations-Spin-non-LTE erst ab ca. 115 km nachweisbar ist, ist folgendermaßen begründet:

- NO-O Stoßanregung ist erst oberhalb 110 km relevant.
- Erst oberhalb 115 km ist eine deutliche Abweichung von T_J und T_Ω der NO-O Produktzustandsverteilung gegenüber der kinetischen Temperatur feststellbar.
- Unterhalb 110 km überwiegen Strahlungsproduktionen der $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Rotations-Spinzustände, deren Raten aufgrund der geringen Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch NO eine nahezu thermale Verteilung aufweisen.

6.3 Optimierung des Zustandsvektors

Durch eine sinnvolle Begrenzung des Vektors der im non-LTE Modell berücksichtigten Zustände kann eine deutliche Reduktion der Rechenzeit erzielt werden. Zum einen sinkt durch die Begrenzung der Dimension n dieses Vektors auch die Dimension $n \times n$ der zu invertierenden Matrix \mathbf{M} . Zum anderen kann bei einer Verringerung von n die Berechnung der atmosphärischen Strahlungsübertragung auf Frequenzbereiche weniger, relevanter Strahlungsübergänge begrenzt werden.

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß der Vibrationsgrundzustand $\text{NO}(\nu = 0)$ in guter Näherung eine LTE-Verteilung der Rotations-Spinzustände aufweist. Aus diesem Grund kann für $\text{NO}(\nu = 0, J, \Omega)$ Rotations-Spin-LTE angenommen werden, so daß nur noch die $\text{NO}(\nu = 0)$ Vibrationspopulation in der Zustandsbilanz berücksichtigt werden muß.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die chemische Erzeugung von $\text{NO}(\nu = 2, J, \Omega)$ durch $\text{N} + \text{O}_2$ und die $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega)$ Produktion durch Emission von $\text{NO}(\nu = 2)$ nahezu identische Raten besitzen. Ist man nur an der Zustandsverteilung von $\text{NO}(\nu \leq 1, J, \Omega)$ interessiert, so kann daher $\text{NO}(\nu = 2)$ in der Zustandsbilanz vernachlässigt werden, wenn für die Produktzustandsverteilung f_ν von $\text{N} + \text{O}_2$ $f_1 = f_1 + f_2$ angesetzt wird. Auf der anderen Seite kann für $\text{NO}(\nu < 2)$ Rotations-Spin-LTE angenommen werden, wenn nur die Zustandsverteilung von $\text{NO}(\nu = 2, J, \Omega)$ berechnet werden soll. In diesem Fall sind Strahlungsproduktionen durch $\text{NO}(\nu = 1)$ Absorption vernachlässigbar. NO-O Stoßanregung von $\text{NO}(\nu = 2, J, \Omega)$ spielt zwar in der unteren Thermosphäre eine wichtige Rolle, die VT-Relaxationsraten sind jedoch unabhängig von der Rotations-Spinverteilung des $\text{NO}(\nu = 1)$ Anfangszustandes.

Für die korrekte Modellierung der Zustandsbilanz ist es notwendig, daß die Zahl der berücksichtigten Rotations-Spinzustände $|J, \Omega\rangle$ in allen zu berechnenden Vibrationszuständen gleich ist. Da für $\nu = 2$ nur Rotationszustände $J \leq 35.5$ in der HITRAN96

Datenbank enthalten sind, ist daher bei Berücksichtigung von $\text{NO}(\nu = 2)$ der Zustandsvektor auf Zustände mit $J \leq 35.5$ zu begrenzen. In der oberen Thermosphäre sind jedoch auch Zustände mit $J > 35.5$ signifikant bevölkert (siehe Abbildung 6.5). Der Einfluß des maximal berücksichtigten Rotationszustands $|J_{max}\rangle$ auf die $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega)$ Zustandsverteilung wurde durch Berechnungen für verschiedene Werte von J_{max} bestimmt. Für $J_{max} \geq 24.5$ liegen die Abweichungen der resultierenden Zustandsverhältnisse $r_{\nu J \Omega}$ gegenüber Berechnungen mit $J_{max} = 46.5$ unterhalb 2%. Für $J_{max} < 24.5$ steigen diese Abweichungen jedoch schnell an.

Bei ausreichender Genauigkeit von 2% kann daher die Dimension des Zustandsvektors bei Berechnung der $\text{NO}(\nu \leq 1, J, \Omega)$ Zustandsverteilung auf $n = 50$ begrenzt werden. Dieser Vektor enthält dann ein Vektorelement für $\text{NO}(\nu = 0)$, 25 Elemente für $\text{NO}(1, J, 1/2)$ und 24 Elemente für $\text{NO}(1, J, 3/2)$.

6.4 Einfluß des Strahlungsfeldes

Der Einfluß des Strahlungsfeldes auf die NO Zustandsverteilung begrenzt sich im wesentlichen auf die Mesosphäre im Bereich zwischen 70 und 100 km. Nur in diesem Bereich nimmt Anregung durch Strahlungsübergänge eine dominante Rolle an (siehe Abbildung 6.4). Das mesosphärische Strahlungsfeld muß daher durch das Strahlungsübertragungsprogramm ausreichend genau quantifiziert werden. Die dazu erforderliche numerische Winkelintegration (siehe Abschnitt 4.3) führt jedoch zu Ungenauigkeiten, deren Auswirkungen durch Vergleich von Rechnungen unter Variation der Integrationsschrittweite untersucht wurden. Die relative Änderung der berechneten mesosphärischen $\text{NO}(\nu = 1)$ Population zwischen Verwendung einer Integrationsschrittweite von $\pi/8$ und $\pi/40$ liegt bei 3%. Vergleicht man Rechnungen mit Integrationsschrittweiten von $\pi/16$ und $\pi/40$, so verringert sich die relative Änderung der mesosphärischen $\text{NO}(\nu = 1)$ Population auf 1%. Diese Vergleiche wurden für die Referenzatmosphäre PS-H durchgeführt. Bei dieser atmosphärischen Situation ist der Einfluß des mesosphärischen Strahlungsfeldes auf die NO Zustandsverteilung aufgrund des großen Temperaturunterschiedes zwischen Tropo- und Mesosphäre besonders groß. Bei anderen Atmosphären ist daher eine schwächere Variation der berechneten $\text{NO}(\nu = 1)$ Population in Abhängigkeit der Integrationsschrittweite zu erwarten. Für Berechnungen der NO Zustandspopulation im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Schrittweite der Winkelintegration von $\pi/16$ verwendet.

Wie zu erwarten, ist der Einfluß von NO als Absorber und Emittent auf das mesosphärische Strahlungsfeld und die NO Zustandsverteilung gering. In Abbildung 6.9 sind Berechnungen der durch den besonders starken Strahlungsübergang $|0, 6.5, 1/2\rangle \rightarrow |1, 7.5, 1/2\rangle$ absorbierten Energiedichte $\int \omega(\nu, z) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu$ mit und ohne Berücksichtigung von NO in der Strahlungsübertragung gezeigt. Bei der Situation PS-H führt die Vernachlässigung von NO in der Strahlungsübertragungsgleichung zu einer Verringerung der absorbierten Energiedichte um 6% zwischen 30 und 100 km. Diese Differenz wird in erster Linie durch nicht berücksichtigte thermosphärische NO Emissionen hervorgerufen, deren Beiträge bei dieser Referenzatmosphäre aufgrund der hohen thermosphärischen NO Teilchendichten besonders groß sind. Solare Strahlungsbeiträge werden durch NO jedoch vernachlässigbar abgeschwächt. Auch die Absorption troposphärischer Strahlung durch NO spielt in diesem Fall eine geringere Rolle als thermosphärischen Emissionen. Die Vernachlässigung

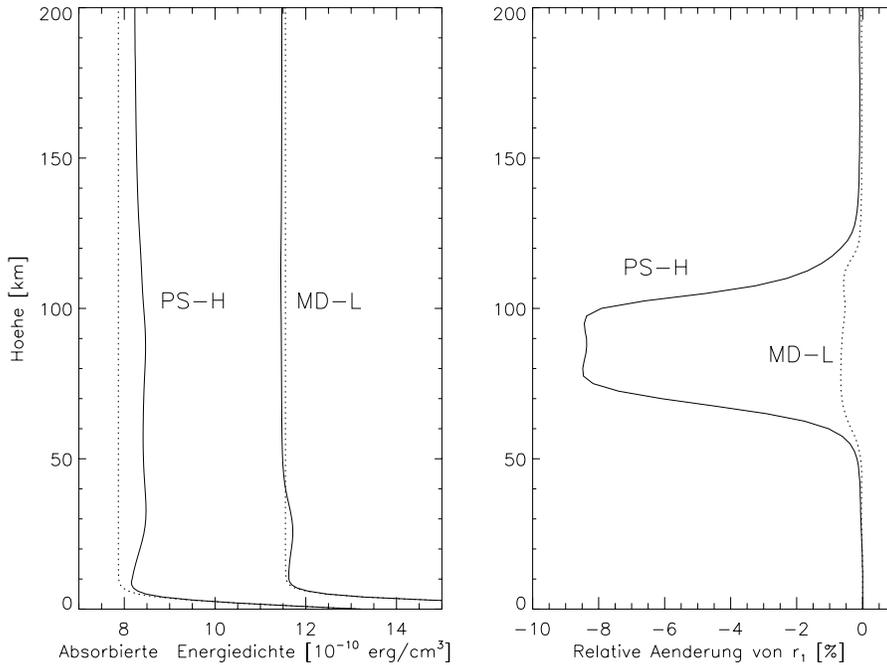


Abbildung 6.9: Links: Vom Strahlungsübergang R6.5,1/2 der Fundamentalbande ($\nu_0 = 1900.07\text{cm}^{-1}$) absorbierte Energiedichte $\int \omega(\nu, z)G(\nu - \nu_{aa'})d\nu$ mit (durchgezogen) und ohne (gepunktet) Berücksichtigung von NO in der Strahlungsübertragung für die Referenzatmosphären PS-H und MD-L. Rechts: Änderung des Zustandsverhältnisses $r_1(z)$ durch Vernachlässigung von NO in der Strahlungsübertragung für beide Atmosphären.

von NO in der Strahlungsübertragungsgleichung führt bei der Situation PS-H zu einer Unterschätzung der mesosphärischen $\text{NO}(\nu = 1)$ Population um maximal 8.5%. Bei der Situation MD-L ist dieser Effekt mit 0.7% wesentlich kleiner. In diesem Fall sind thermosphärische Emissionsbeiträge von NO geringer. Insbesondere bei starken Linien kann sogar eine Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch Absorption troposphärischer Strahlung überwiegen, so daß die Vernachlässigung von NO zu einer Erhöhung der Energiedichte führt (siehe Abbildung 6.9). Die Höhenabhängigkeit der absorbierten Energiedichte ist jedoch in allen Fällen trotz des Einflusses von NO oberhalb der Troposphäre relativ gering. Wird NO in der Strahlungsübertragung vernachlässigt, so kann in diesem Höhenbereich ein konstanter Wert angenommen werden. Der Vorteil dieser Näherung liegt darin, daß der Strahlungstransport dann nur für aufwärtsgerichtete Strahlung bis in eine Höhe von ca. 20 km gerechnet werden muß. Der Wert $\omega(\nu, z = 20 \text{ km})$ wird dann für alle Höhen oberhalb verwendet. Abwärtsgerichtete Strahlungsbeiträge sind in dieser Näherung gleich null und solare Beiträge werden durch die Atmosphäre nicht beeinflusst.

Der Einfluß von Wolken auf die durch den Strahlungsübergang $|0, 6.5, 1/2\rangle \rightarrow |1, 7.5, 1/2\rangle$ absorbierte Energiedichte, sowie auf die $\text{NO}(\nu = 1)$ Population ist für die Referenzatmosphäre MD-H in Abbildung 6.10 zu sehen. Das Strahlungsfeld wird oberhalb der Wolkenobergrenze z_t stark abgeschwächt. Das geschieht allerdings nur in Frequenzbereichen von NO Linien, in denen troposphärische Beiträge von Linien anderer Gase relativ schwach sind (wie zum Beispiel beim Übergang $|0, 6.5, 1/2\rangle \rightarrow |1, 7.5, 1/2\rangle$ in Abbildung

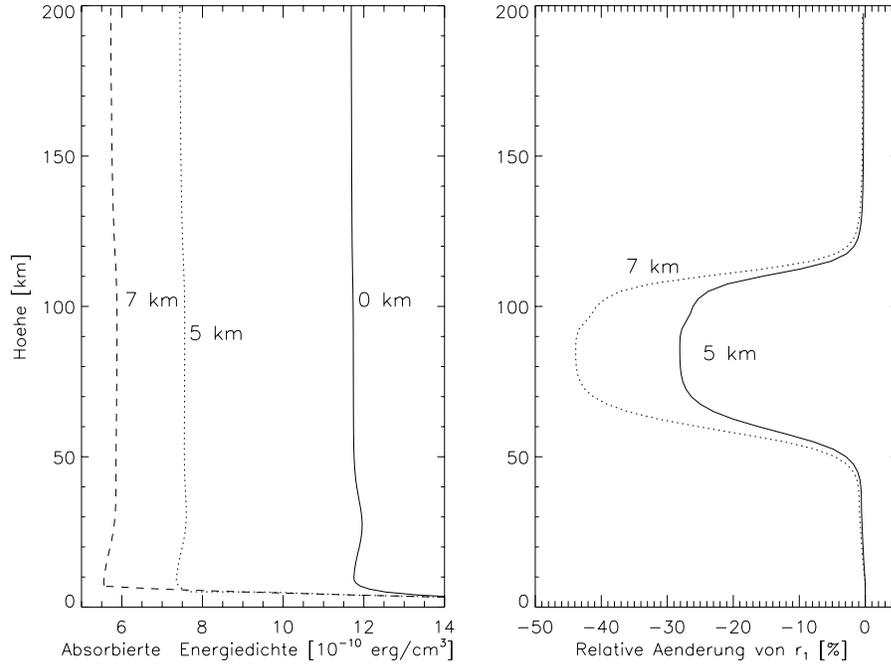


Abbildung 6.10: Links: Vom Strahlungsübergang R6.5,1/2 der Fundamentalbande absorbierte Energiedichte $\int \omega(\nu, z)G(\nu - \nu_{aa'})d\nu$ bei Wolkenobergrenzen von 0, 5 und 7 km für die Referenzatmosphäre MD-H. Rechts: Änderung des Zustandsverhältnisses $r_1(z)$ durch Bewölkung mit Wolkenobergrenzen von 5 und 7 km gegenüber dem wolkenfreien Fall.

6.10). Beschreibt man die Energiedichte des Strahlungsfeldes oberhalb der Wolkenobergrenze im Bereich eines NO Übergangs $|a\rangle \rightarrow |a'\rangle$ durch Strahlungstemperaturen $T_b(\nu_{aa'})$, d.h. $\omega(\nu_{aa'}) = 2\pi c^{-1}B(\nu_{aa'}, T_b(\nu_{aa'}))$, so kann man feststellen, daß das Strahlungsfeld im Frequenzbereich $\nu_{aa'}$ von NO Linien bei Bewölkung in guter Näherung durch

$$\omega(\nu_{aa'}) = \omega^*(\nu_{aa'}) \text{ für } T_b(\nu_{aa'}) \geq T(z_t), \quad (6.5)$$

$$\omega(\nu_{aa'}) = 2\pi c^{-1}B(\nu_{aa'}, T(z_t)) \text{ für } T_b(\nu_{aa'}) < T(z_t) \quad (6.6)$$

beschrieben wird. Hierbei ist $\omega^*(\nu_{aa'})$ die Energiedichte des Strahlungsfeldes im unbewölkten Fall. Diese Eigenschaft ermöglicht eine sehr einfache approximative Wolkenkorrektur des Strahlungsfeldes oberhalb der Troposphäre. Der Einfluß von Bewölkung auf die mesosphärischen NO ($\nu \geq 1$) Populationen ist sehr groß. NO ($\nu = 1$) ist bei Wolkenobergrenzen von 5 km 28% geringer bevölkert als im unbewölkten Fall. Bei Wolkenobergrenzen von 7 km steigt dieser Wert sogar auf 43%. Unterhalb von 3 km spielen Wolken jedoch eine geringe Rolle, denn dann gilt für alle NO Linien $T_b(\nu_{aa'}) \geq T(z_t)$. Diese Betrachtung bezieht sich jedoch auf die Referenzatmosphäre MD-H. Bei einer anderen atmosphärischen Situation, insbesondere bei einem anderen troposphärischen H_2O Profil, kann es zu Abweichungen von diesen Ergebnissen kommen.

Die Berücksichtigung eines Kontinuumsabsorption des Aerosols in der Strahlungsüber/-tragung führt zu einer vernachlässigbaren Beeinflussung ($< 0.5\%$) der NO Zustandsverteilung. Zum Nachweis wurden Testrechnungen für die Referenzatmosphäre MD-H

mit einer abgeschätzten Aerosol-Vertikalverteilung [71] durchgeführt (siehe Tabelle 6.1). Auch die Variation der NO Zustandsverteilung in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels ist sehr gering. Zwar sinkt die Energiedichte $\omega(\nu_{aa'})$ des Strahlungsfeldes im Bereich unterhalb 15 km bei SZA=85° gegenüber SZA=40° um bis zu 25%, oberhalb 50 km ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar klein. Die mesosphärische NO($\nu = 1$) Population ist daher bei SZA=85° nur um 0.2% kleiner als bei SZA=40°.

6.5 Einfluß von RT-Prozeßparametern

Eine Beeinflussung der NO Zustandsverteilung durch Variation der RT-Prozeßparameter ist auf den non-LTE Bereich der Rotations- und Spinfreiheitsfrade beschränkt. Daher wurde der Einfluß der RT-Prozeßparameter auf die NO Rotations-Spinpopulationen im Höhenbereich 100 - 200 km am Beispiel der Referenzatmosphäre MN-H untersucht. RT-Prozesse werden durch die Parameter a_1 (@296K), a_2 , a_3 , $c(\Delta\Omega)$, d und β beschrieben. Der Parameter a_1 (@296K) hängt dabei vom Stoßsystem ab. Es zeigt sich, daß eine Variation der für unterschiedliche Raten bei geraden und ungeraden ΔJ -Übergängen verantwortlichen Parameter $c(\Delta\Omega)$ und d einen vernachlässigbaren Einfluß auf die NO Rotations-Spinpopulationen hat. Dies gilt auch für Variationen bis ca. 20% der Parameter a_2 und a_3 . Hierbei müssen allerdings auch die Parameter a_1 (@296K) durch bestmögliche Anpassung der Diagonalelemente $W_{J\Omega, J\Omega}$ an die experimentell bestimmten Lorentzhalbwidths (siehe Abschnitt 5.3) neu bestimmt werden. Eine Variation der Parameter a_1 (@296K) führt jedoch zu deutlichen Änderungen der NO($\nu \geq 1$) Rotations-Spinpopulationen. Der Einfluß einer Erhöhung dieser Parameter auf die Rotations- und Spintemperaturen des subthermalen NO($\nu = 1$) Anteils ist in Abbildung 6.11 zu sehen. Die Rotationstemperaturen sind bei Erhöhung von a_1 (@296K) aller Stoßsysteme NO-O, NO-N₂ und NO-O₂ um 10% bei 140 km um 4 K, die Spintemperaturen um 8 K gegenüber dem Standardfall (siehe Abschnitt 5.3) erhöht. Diese Variation entspricht dem Genauigkeitsbereich der experimentell bestimmten Lorentzhalbwidths von NO-N₂ und NO-O₂. Wird für NO-O anstelle der im Standardfall verwendeten Hard Sphere Abschätzung für a_1 (@296K) = $0.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ der Wert von NO-N₂ (a_1 (@296K) = $1.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) verwendet, so erhöhen sich T_{spin} und T_{rot} bis zu 20 K. Der Einfluß einer Absenkung des Spinerhaltungsfaktors β von 0.9 auf 0.8 ist ebenfalls in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Spintemperatur erhöht sich dadurch um bis zu 50 K. Auch die Rotationstemperatur weist in diesem Fall Abweichungen von ca. 2 K gegenüber dem Standardfall auf. Insbesondere die NO($\nu \geq 1$) Spinpopulationen zeichnen sich also durch eine sehr hohe Sensitivität bezüglich des Spinerhaltungsfaktors β aus.

Tabelle 6.1: In dieser Arbeit verwendetes Profil der optischen Dicken von Aerosolen k_{aero} im Frequenzbereich 1800 - 2000 cm^{-1} nach [71].

Höhe [km]	≤ 10	15	20	25	30	> 30
$k_{aero} [\text{cm}^{-1}]$	1.0×10^{-4}	1.8×10^{-5}	3.5×10^{-6}	6.5×10^{-7}	1.2×10^{-7}	0.0

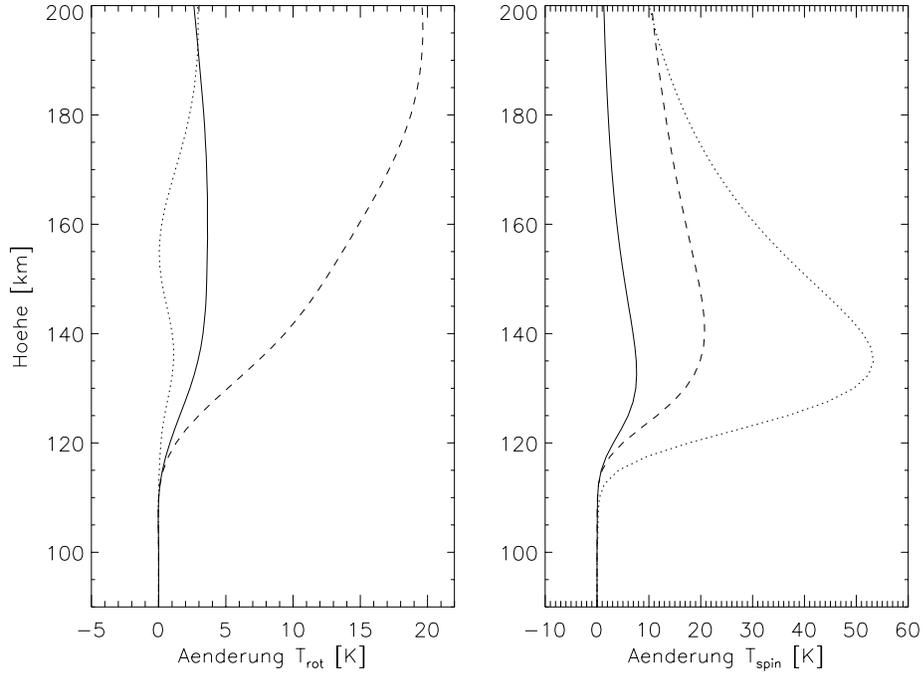


Abbildung 6.11: Änderung der Rotationstemperaturen T_{rot} (links) und der Spintemperaturen T_{spin} (rechts) des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Erhöhung der RT-Raten aller Stoßsysteme um 10% (durchgezogen), durch Verwendung von $a_1(@296\text{K}) = 1.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ für das Stoßsystem NO-O (gestrichelt), sowie durch Absenkung von β um 0.1 (gepunktet). Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MN-H durchgeführt.

6.6 Der Einfluß von VT- und VV-Prozeßparametern

Die VT- und VV-Prozesse NO-O und NO-O_2 werden durch die Quenchingraten $k_{\nu',\nu}$, sowie durch die Temperaturen T_J und T_Ω der $J\Omega$ -Produktverteilungen $f_{J'\Omega'}$ beschrieben. Bei NO-O_2 muß auch die O_2 non-LTE Zustandsverteilung berücksichtigt werden. Der Einfluß einer Variation dieser Parameter auf die NO Zustandsverteilung wurde am Beispiel der MD-H Referenzatmosphäre untersucht. Die große Diskrepanz zwischen den hier verwendeten NO-O Quenchingraten $k_{0,1} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ von Duff und Sharma [44] und dem Wert von Fernando und Smith von $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [40] ist für diese Untersuchungen eine wichtige Motivation. In Abbildung 6.12 wird gezeigt, daß die Verwendung von $k_{0,1}$ aus [40] zu einer Verdopplung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen oberhalb von 120 km gegenüber dem Standardfall führt. Bei 100 km werden dagegen die $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen um 35% erniedrigt. Eine Erhöhung der standardmäßig verwendeten Quenchingraten $k_{0,1}$ von [44] um 20% (das entspricht der Meßgenauigkeit dieser Raten in der experimentellen Arbeit von Dodd et al. [43]) zeigt einen wesentlich geringeren Effekt mit maximalen Abweichungen der $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen von 20%.

Der Einfluß einer Variation der standardmäßig verwendeten NO-O_2 Quenchingraten $k_{0,1}$ von [47] entsprechend der experimentellen Genauigkeit von 10% ist ebenfalls in Abbildung 6.12 zu sehen. Bei Erhöhung dieser Raten um 10% sinken die $\text{NO}(\nu = 1)$ Popula-

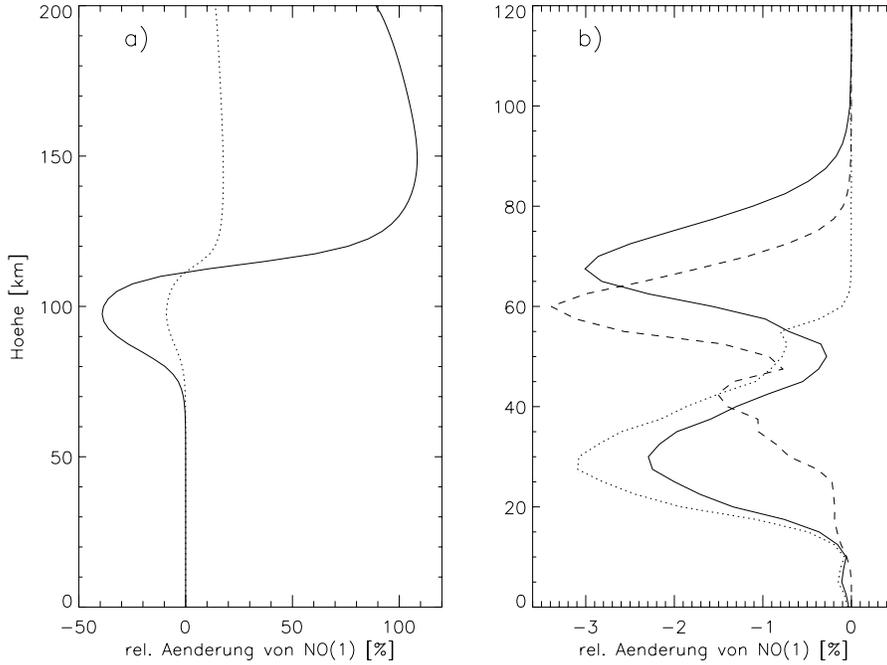


Abbildung 6.12: a) Änderung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population durch Verwendung der NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ von [40] (durchgezogen), sowie durch Erhöhung der im Standardfall verwendeten Raten von [44] um 20% (gepunktet). b) Änderung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population durch Erhöhung der NO-O_2 Quenchingraten $k_{0,1}$ um 10% (durchgezogen), durch Ermöglichung von NO-O_2 Multiquantenrelaxation ($k_{0,2} = k_{1,2} = k_2^{\text{tot}}/2$) (gepunktet), sowie durch Verwendung einer O_2 LTE-Zustandsverteilung. Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt.

tionen bei 30 und 70 km um 2 bis 3%. Bei 50 km und oberhalb 90 km hat eine Variation von $k_{0,1}$ keinen Einfluß auf die NO Zustandsverteilung. Im Standardfall wird entsprechend den Ergebnissen von Yang und Wodtke [49] Multiquantenrelaxation vernachlässigt, so daß $k_{0,2} = 0$ und $k_{1,2} = k_2^{\text{tot}}$ gilt. Wird anstelle dessen ähnlich wie bei NO-O $k_{0,2} = k_{1,2} = k_2^{\text{tot}}/2$ verwendet, so ergeben sich bei 30 km gegenüber dem Standardfall 3% kleinere $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen. Der Grund dafür ist, daß in diesem Fall durch NO_2 Photolyse erzeugtes $\text{NO}(\nu = 2)$ teilweise direkt in den Vibrationsgrundzustand übergeht und auf diese Weise nicht zur $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch spontane Emission beiträgt. Eine Vernachlässigung von non-LTE in der O_2 Zustandsverteilung führt zu einer Verringerung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population bei 60 km um 3.5 %. In Vergleich mit NO-O hat eine Variation der NO-O_2 VV-Prozeßparameter im Rahmen der Modellunsicherheit einen wesentlich geringeren Einfluß auf die NO Vibrationszustandsverteilung, so daß die Beschreibung von NO-O_2 Stößen durch das non-LTE Modell als ausreichend genau betrachtet werden kann.

Die Änderung der Rotations- und Spintemperaturen T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Variation der Temperaturen T_{Ω} und T_J der NO-O Produktzustandsverteilung ist in Abbildung 6.13 zu sehen. T_{rot} sinkt bei einer Erniedrigung von T_J um 25% im Bereich zwischen 120 und 200 km bis zu 170 K. Die Abweichungen skalieren dabei nahezu linear mit der Höhe. Auch T_{spin} sinkt bei Erniedrigung von T_{Ω} um 25% ober-

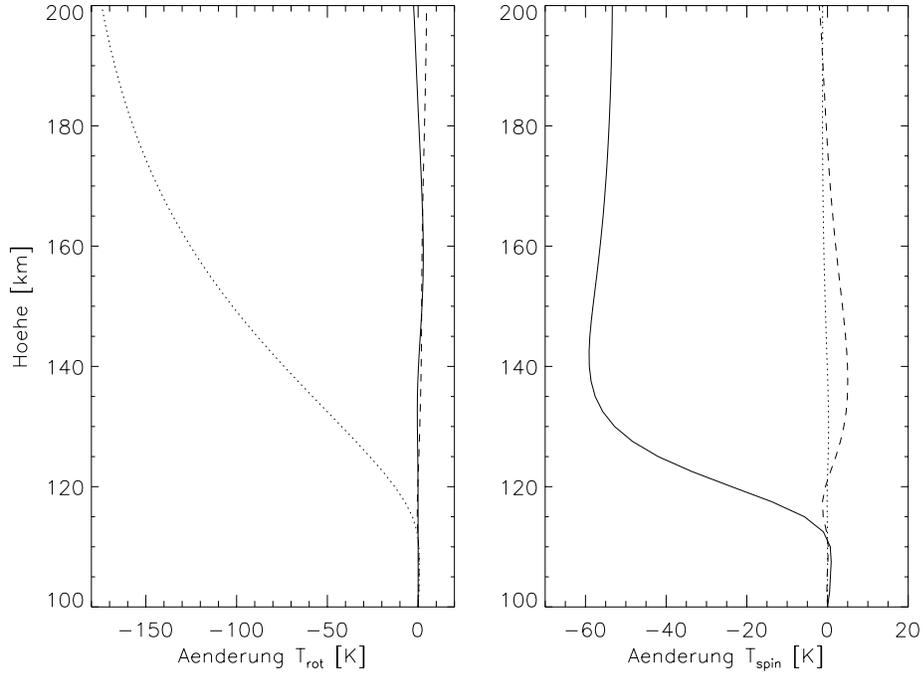


Abbildung 6.13: Änderung der Rotationstemperaturen T_{rot} (links) und der Spintemperaturen T_{spin} (rechts) des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Absenkung der Temperatur T_{Ω} der NO-O Produktzustandsverteilung um 25% (durchgezogen), durch Absenkung der Temperatur T_J der NO-O Produktzustandsverteilung um 25% (gepunktet), sowie durch Erhöhung der NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ um 20% (gestrichelt). Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt.

halb 120 km deutlich ab. Die Abweichungen nehmen in diesem Fall oberhalb von 130 km einen fast konstanten Wert um 55 K an. Eine Beeinflussung von T_{spin} durch Änderung von T_J , sowie von T_{rot} durch Änderung von T_{Ω} ist vernachlässigbar. Auch die Erhöhung der $k_{0,1}$ Quenchingrate um 20% führt nur zu geringen Abweichungen in T_{rot} und T_{spin} von weniger als 5 K. Für NO-O_2 Stöße wurde T_J und T_{Ω} im Standardfall der kinetischen Temperatur gleichgesetzt. Verwendet man anstelle dessen die Werte für NO-O , so wird dadurch die NO Rotations-Spinverteilung erwartungsgemäß nicht beeinflusst. Im Höhenbereich, in dem NO-O_2 Stöße eine Rolle spielen, ist die RT-Thermalisierung ausreichend dominant.

6.7 Einfluß von chemischen Prozeßparametern

Chemische Prozesse werden durch die Reaktionsraten R (bzw. Photolyseraten J_B), die Produktvibrationszustandsverteilungen f_{ν} und die Temperaturen T_J und T_{Ω} der $J\Omega$ -Produktverteilungen beschrieben. Da die resultierende Produktionsrate für einen Vibrationszustand $\text{NO}(\nu)$ proportional zu $R \sum_{\nu' \geq \nu} f_{\nu'}$ ist, hat eine Variation von $\sum_{\nu' \geq \nu} f_{\nu'}$ denselben Effekt auf die $\text{NO}(\nu)$ Population wie eine Variation von R (bzw. J_B). Weiterhin ist der Vektor \vec{b} chemischer Produktionen in der lokalen statistischen Gleichung (Gl. 4.13) umgekehrt proportional zur NO Teilchendichte. Der Einfluß chemischer

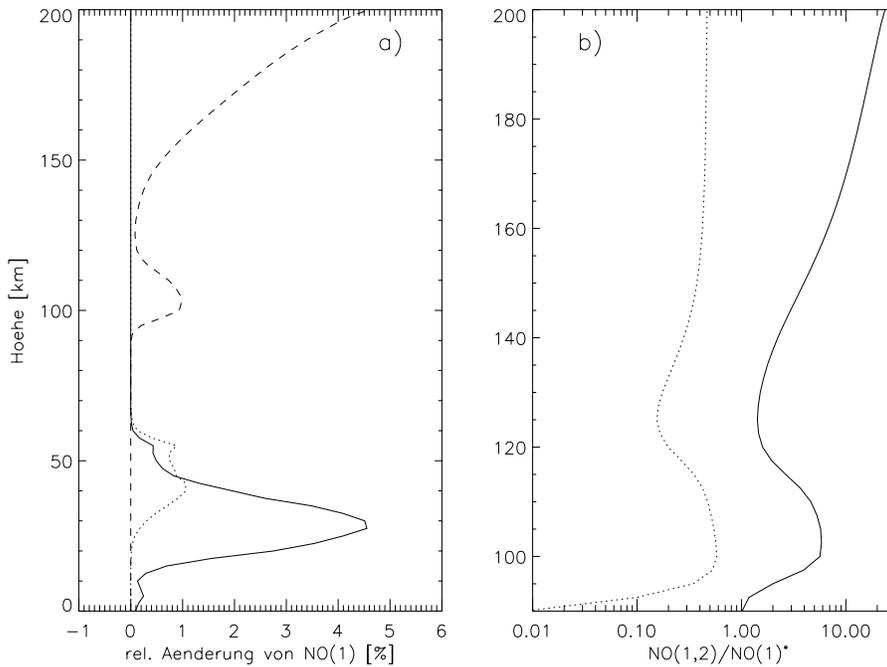


Abbildung 6.14: a) Änderung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population durch Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion der Reaktionen $\text{NO}_2+h\nu$ (durchgezogen), NO_2+O (gepunktet) und $\text{N}+\text{O}_2$ (gestrichelt) um 20%. b) Das Verhältnis von $\text{NO}(\nu = 1)$ (durchgezogen), bzw. $\text{NO}(\nu = 2)$ (gepunktet) bei hundertfach erhöhter $\text{N}+\text{O}_2$ Produktion und der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population im Standardfall ($\text{NO}(1)^*$). Die Berechnungen wurden für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt.

Reaktionen auf die NO Zustandsverteilung sinkt daher mit steigender NO Konzentration. Diese Abhängigkeit der NO Zustandsverteilung von der NO Teilchendichte stellt insbesondere bei der Ableitung von NO Profilen aus Horizontsondierungsspektren ein großes Problem dar. Der Einfluß einer relativen Änderung von N_{NO} entspricht also einer relativen Änderung der Reaktionsraten aller chemischer Prozesse um den selben Betrag, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Es muß allerdings beachtet werden, daß sich diese Äquivalenz nur auf relative $\text{NO}(\nu)$ Populationen (d.h. r_ν) bezieht, denn die Gesamtpopulation von NO wird durch diese Variation verändert. Anstelle von R kann dabei auch die Teilchendichte der beteiligten Reaktionspartner um denselben Betrag variieren. Bei VT- und VV-Prozessen gilt natürlich auch die Äquivalenz einer relativen Änderung der Stoßpartnerteilchendichten und der Stoßraten. Die Untersuchung des Einflusses chemischer Prozesse auf die NO Zustandsverteilung wurde ebenfalls für MD-H Bedingungen durchgeführt.

In Abbildung 6.14 ist der Einfluß einer Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch die relevanten chemischen Reaktionen um 20% auf die $\text{NO}(\nu = 1)$ Population gezeigt. Eine 20%-Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch NO_2 Photolyse führt zu einem Anstieg der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population in der Stratosphäre mit einem Maximum von 4.5% bei 30 km. Eine Erhöhung der NO_2+O Produktion um den gleichen Betrag führt dagegen nur zu einem Anstieg von 1% im Bereich um 50 km. Aufgrund der hohen Variabilität von NO und NO_2 im Tagesverlauf zeigt auch $r_{\nu \geq 1}$ einen deutlichen Tagesgang. Insbesondere bei

Sonnenaufgang variiert das Verhältnis NO_2/NO und damit $r_{\nu \geq 1}$ aufgrund der einsetzenden NO_2 Photolyse sehr stark. Das Verhältnis NO_2/NO beträgt in mittleren Breiten kurz nach Sonnenaufgang (SZA=87°) ungefähr 3.3, während ca. 2 Stunden später (SZA=75°) schon fast der Minimalwert des Mittags von ca. 0.9 erreicht wird [72]. Kurz nach Sonnenaufgang nimmt $r_{\nu=1}$ in mittleren Breiten einen Wert von ca. 2.0 an, der exponentiell bis zum Mittag auf ca. 1.3 absinkt. Für Sonnenzenitwinkel nahe 90° ist jedoch aufgrund der SZA-Abhängigkeit der NO_2 Photolyserate eine Absenkung von $r_{\nu \geq 1}$ zu erwarten.

Eine Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$ in der Thermosphäre um 20% führt zu einem Anstieg der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population von 1% bei 100 km und bis zu 4.5% oberhalb 150 km. Die subthermalen Rotations- und Spintemperaturen von $\text{NO}(\nu \geq 1)$ werden durch diese Variation vernachlässigbar beeinflusst. Der superthermale Anteil P^+ steigt erwartungsgemäß um ca. 20% an. Wie bereits in Abschnitt 5.5 diskutiert wurde, ist die $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktion durch diese Reaktion hochvariabel und kann insbesondere bei auroralen Ereignissen extrem hohe Werte annehmen. Bedenkt man, daß der signifikante Anteil an auroral produziertem thermosphärischen NO in polaren Breiten während zeitlich und lokal sehr begrenzten auroralen Ereignissen entsteht, dann ist eine Erhöhung der auroralen NO Produktionsrate durch $\text{N} + \text{O}_2$ um mehrere Größenordnungen gegenüber dem hier angenommenen Standardfall (siehe Abschnitt 5.5) denkbar. Hier wird dieser Extremfall durch eine Erhöhung der standardmäßig verwendeten Produktionsrate um einen Faktor 100 abgeschätzt. Der Einfluß dieser Variation auf die $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Populationen ist ebenfalls in Abbildung 6.14 zu sehen. $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen sind dann bis zu zwanzig mal größer als im Standardfall. Die $\text{NO}(\nu = 2)$ Populationen können dann Werte bis zu 60% der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population im Standardfall annehmen.

6.8 Einfluß der kinetischen Temperatur

Der Einfluß einer Änderung der kinetischen Temperatur um ± 10 K auf die $\text{NO}(\nu = 1)$ Zustandsverteilung bei MD-H Bedingungen ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Während sich r_1 in der Thermosphäre durch diese Variation nur um maximal 1% Prozent ändert, ist zwischen 50 und 110 km eine sehr starke Beeinflussung von r_1 feststellbar. Eine Erhöhung von T um 10 K führt zu einer Absenkung von r_1 um 50% bei 100 km. Eine Erniedrigung von T um 10 K führt bei 100 km zu einem Anstieg von r_1 um 100%. In der Stratosphäre sind diese Änderungen von r_1 um einen Faktor 5 geringer. Abgesehen von der Thermosphäre weisen die $\text{NO}(\nu = 1)$ non-LTE Populationen also eine geringere Temperaturabhängigkeit als die entsprechenden LTE-Populationen auf. Die subthermalen Rotationstemperaturen von $\text{NO}(\nu = 1)$ ändern sich nahezu proportional zu der Variation der kinetischen Temperatur. Dabei beträgt die T_{rot} -Änderung oberhalb 140 km etwa 80% der T_{kin} -Änderung. Der Einfluß der T_{kin} -Variation auf T_{spin} ist jedoch nur unterhalb 130 km relevant. Oberhalb sind Änderungen von T_{spin} kleiner als 1 K und damit praktisch vernachlässigbar. Der Einfluß einer Temperaturvariation auf die NO Zustandsverteilung wurde anhand einer Temperaturänderung bei konstantem Druck diskutiert. In diesem Fall ändert sich aufgrund des idealen Gasgesetzes neben der Temperatur auch die Gesamteilchendichte, was eine Beeinflussung der Effizienz von Stoßprozessen zur Folge hat. Vergleichsrechnungen mit einer Temperaturänderung bei konstanter Gesamteilchendichte zeigen jedoch, daß dieser Einfluß gering ist.

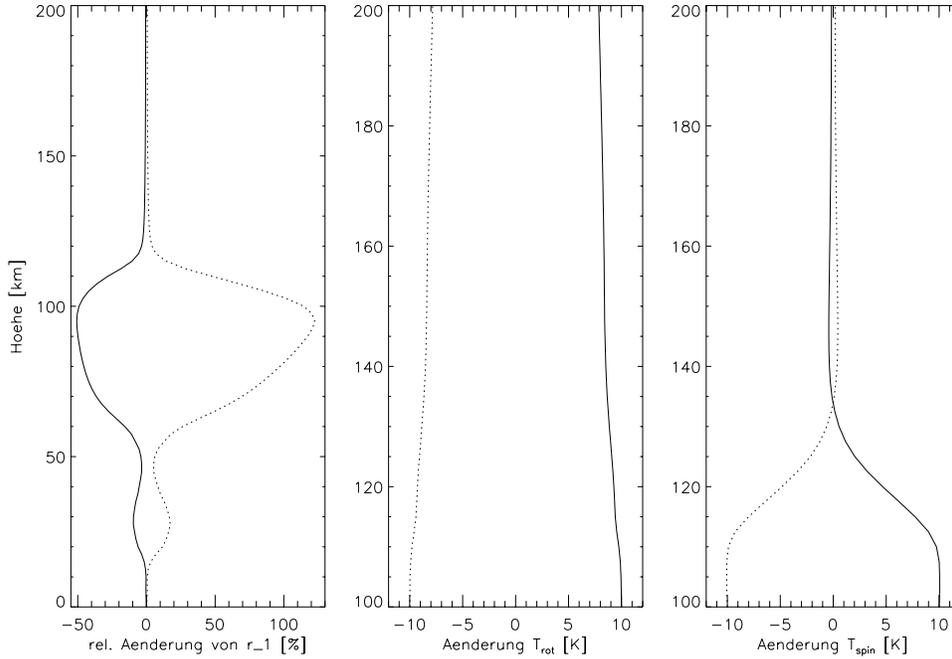


Abbildung 6.15: Änderung des Zustandverhältnisses r_1 (links), sowie der Rotationstemperaturen T_{rot} (Mitte) und der Spintemperaturen T_{spin} (rechts) des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Erhöhung (durchgezogen) und Absenkung (gepunktet) der kinetischen Temperatur um 10 K für die Referenzatmosphäre MD-H.

6.9 Vergleich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen

$\text{NO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturen wurden von Kerridge et al. [11] für vergleichbare atmosphärische Situationen (MD, MN, PS, und PW) berechnet. Das verwendete Modell vereinfacht jedoch die NO Zustandsbilanz gegenüber dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell erheblich. Relevante chemische $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionen durch NO_2 Photolyse, $\text{NO}_2 + \text{O}$ und $\text{N} + \text{O}_2$ wurden zum Beispiel nicht berücksichtigt. Die statistische Gleichgewichtsgleichung wurde lokal, also ohne Berücksichtigung von NO in der atmosphärischen Strahlungsübertragung, berechnet. Diese Näherung ist jedoch, wie in Abschnitt 6.4 gezeigt wurde, mit geringen Fehlern verbunden. Durch die Vernachlässigung der NO_2 Photolyse und der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{O}$ sind die berechneten stratosphärischen Vibrationstemperaturen bis in eine Höhe von 50 km identisch mit der kinetischen Temperatur. $\text{NO}(\nu = 1)$ Strahlungsproduktionen durch Absorption von troposphärischer und solarer Strahlung wurde berücksichtigt. Troposphärische Strahlungsbeiträge wurden mit Hilfe des Strahlungsübertragungsprogramms LOWTRAN7 berechnet. Die berechneten mesosphärischen Vibrationstemperaturen nehmen ähnliche Werte wie die in dieser Arbeit berechneten Vibrationstemperaturen an. Leichte Abweichungen bis zu 10 K ergeben sich aus Unterschieden in den verwendeten Temperatur- und H_2O -Profilen, sowie durch die unterschiedliche Berechnungsmethode für das atmosphärische Strahlungsfeld. In der Thermosphäre ist ein Vergleich der Vibrationstemperaturen problematisch, da Kerridge et al. in ihrem Modell $\text{NO}-\text{O}$ Quenchingraten von [40] im Gegensatz zu den hier benutzten Raten von [44] ver-

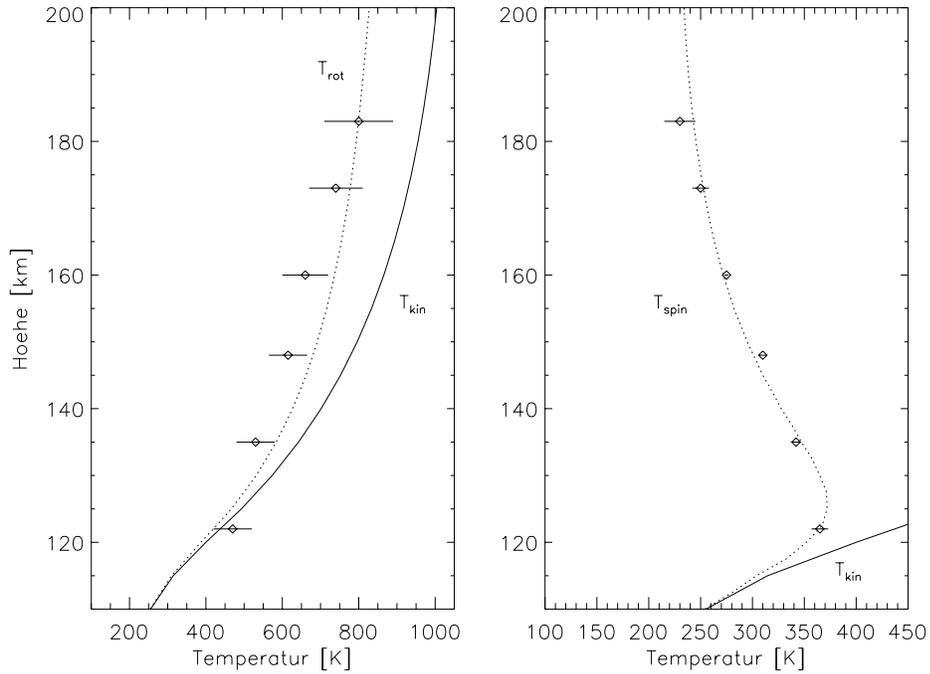


Abbildung 6.16: Vergleich der berechneten Rotationstemperaturen T_{rot} (links) und der Spintemperaturen T_{spin} (rechts) des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils mit abgeleiteten Daten aus CIRRIS-1A Spektren (Rauten), aufgenommen während des Überfluges am 28.4.1991 (19:12 Uhr lokale Zeit) bei 46°S und 34.7°O .

wenden. Da durch die Verwendung der Raten von [40] eine Erhöhung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen bis 100% zu erwarten ist, auf der anderen Seite aber die Vernachlässigung der $\text{N}+\text{O}_2$ Produktion $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen wieder um einige Prozent verringert, kommt es zur teilweisen Kompensation beider Effekte. Die thermosphärischen Vibrations-temperaturen aus [11] liegen bei geringer solarer Aktivität 10 - 30 K und bei hoher solarer Aktivität 60 - 100 K über den hier berechneten Werten. Da die Vibrations-temperaturen bei beiden Modellen mit denselben MSIS-E90 Temperaturprofilen berechnet wurden, sind Unterschiede in den verwendeten T -Profilen als Ursache für die Diskrepanz auszuschließen.

Die Modellierung der NO Rotations- und Spinzustandsverteilung in der Atmosphäre zwischen 0 und 100 km wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt. Ein Vergleich mit anderen Modellen ist daher nicht möglich. Lokale thermosphärische Rotations- und Spintemperaturen T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils wurden jedoch von Sharma et al. [18] aus CIRRIS-1A Spektren abgeleitet. Dabei wurden Spektren der Geolokation 46°S und 34.7°O , aufgenommen während des Überfluges am 28.4.1991 (19:12 Uhr lokale Zeit), verwendet. Um einen Vergleich der abgeleiteten Werte mit Ergebnissen des entwickelten non-LTE Modells zu ermöglichen, wurden Berechnungen der NO Zustandsverteilung unter Verwendung von T_{kin} -, O- und O_2 - Profilen aus MSIS-E90 Modellrechnungen für Überflugsort und -zeit durchgeführt. Die berechneten Rotations- und Spintemperaturen werden in Abbildung 6.16 mit den abgeleiteten Werten verglichen. Die berechneten und abgeleiteten Werte von T_{rot} zeigen eine insgesamt gute Übereinstimmung. Im Bereich um 160 km liegen die berechneten Werte jedoch um ca. 70 K über den

CIRRIS-1A Daten. Die berechneten Spintemperaturen stimmen im gesamten Höhenbereich mit den CIRRIS-1A Werten im Rahmen des Ableitungsfehlers überein. Durch diese sehr gute Übereinstimmung wird die Annahme bekräftigt, daß der Spinerhaltungsfaktor β zur Beschreibung der RT-Raten für alle Stoßpartner einen Wert von ca. 0.1 besitzt. Aufgrund der hohen Sensitivität der Spintemperatur bezüglich dieses Parameters (siehe Abschnitt 6.5) würden selbst kleine Änderungen von β um ± 0.02 Variationen von T_{spin} hervorrufen, die außerhalb des Fehlerbereichs der CIRRIS-1A Daten liegen. Andererseits führt auch eine Variation der Parameter $a_1(@296\text{K})$ zu einer Änderung von T_{spin} . Eine Erniedrigung der Werte $a_1(@296\text{K})$ um 70% bei gleichzeitiger Erhöhung von β auf 0.2 würde zum Beispiel die CIRRIS-1A Spintemperaturen ebenfalls reproduzieren. Die berechneten Rotationstemperaturen würden dann oberhalb 140 km um ca. 35 K gesenkt werden, was die Abweichungen der berechneten und abgeleiteten Werte von T_{rot} bei 160 km verringern würde. Allerdings zeigt sich, daß der CIRRIS-1A Wert bei 160 km schon 5 K unterhalb von T_J der NO-O Produktzustandsverteilung liegt. Das ist aber, eine korrekte NO-O Produktzustandsverteilung vorausgesetzt, physikalisch nicht möglich. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die Unterschiede zwischen berechneten und abgeleiteten Rotationstemperaturen durch eine Abweichung der realen kinetischen Temperatur von den MSIS-E90 Modellwerten hervorgerufen wird. Eine genauere Bestimmung des Parameters $a_1(@296\text{K})$ von NO-O ist durch Anpassung an die CIRRIS-1A Daten aufgrund der geringen Sensitivität der Rotationstemperaturen bezüglich dieses Parameters, sowie der hohen Ableitungsungenauigkeit der CIRRIS-1A Daten nicht möglich.

Der Vergleich mit CIRRIS-1A Rotations- und Spintemperaturen zeigt, daß das hier entwickelte non-LTE Modell in der Lage ist, experimentell bestimmte NO Zustandsverteilungen mit hoher Genauigkeit zu reproduzieren.

6.10 Thermosphärische Abkühlungsraten durch NO Vibrationsübergänge

NO Emission durch Vibrations-Rotationsübergänge im IR Spektralbereich bei $5.3\mu\text{m}$ führt zu einer starken Abkühlung der Thermosphäre. Die wichtigste Auswirkung dieser $5.3\mu\text{m}$ Abkühlung auf die dynamische Struktur der Thermosphäre ist die Reduktion des Temperaturgradienten zwischen Sommer- und Winterpol und die damit verbundene Abschwächung der mittleren zonalen Zirkulation [67]. Aufgrund der thermosphärischen non-LTE Zustandsverteilung von NO hängen die $5.3\mu\text{m}$ Abkühlungsraten nicht nur von der NO Teilchendichte und der kinetischen Temperatur ab, sondern auch von non-LTE prozeßspezifischen Parametern. Dabei spielen die NO-O Quenchingraten $k_{\nu',\nu}$ eine besonders große Rolle. In Abbildung 6.17 werden NO($\nu = 1$) Abkühlungsraten für die Referenzatmosphäre MD-H bei Berechnung mit den standardmäßig verwendeten NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ von [44] mit den Abkühlungsraten bei Berechnung mit $k_{0,1}$ von [40] verglichen. Die Abkühlungsraten, die im Standardfall Maximalwerte von 900 K/Tag bei 170 km annehmen, steigen bei Verwendung der Raten von [40] um einen Faktor 2.2 auf maximal 2000 K/Tag. NO($\nu = 1$) Abkühlungsraten sind daher nahezu proportional zu den verwendeten $k_{0,1}$ Quenchingraten von NO-O. Eine Vernachlässigung chemischer NO($\nu = 1$) Produktion durch $\text{N}+\text{O}_2$ ändert die NO($\nu = 1$) Abkühlungsraten kaum. Nur oberhalb 180 km trägt insbesondere in polaren Breiten Produktion durch $\text{N}+\text{O}_2$ zur thermosphäri-

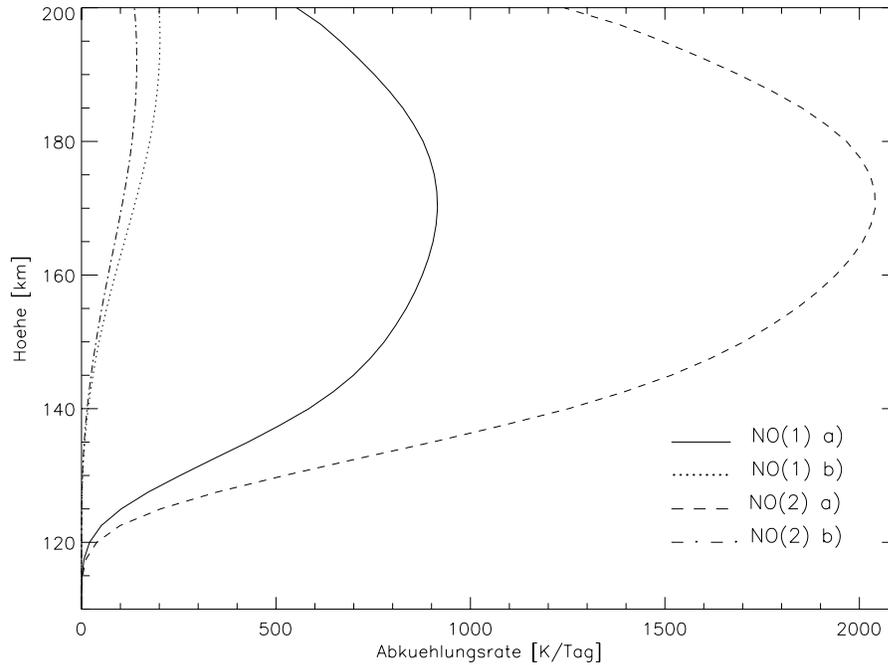


Abbildung 6.17: Abkühlungsraten durch $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ Emission bei MD-H Bedingungen. NO(1) a) $\text{NO}(\nu = 1)$ Abkühlungsraten bei Berechnung mit den NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ von [44] (Standardfall), NO(1) b) $\text{NO}(\nu = 1)$ Abkühlungsraten bei Berechnung mit den NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ von [40], NO(2) a) $\text{NO}(\nu = 2)$ Abkühlungsraten (Standardfall), NO(2) b) $\text{NO}(\nu = 2)$ Abkühlungsraten ohne Berücksichtigung der $\text{NO}(\nu = 2)$ Produktion durch $\text{N} + \text{O}_2$.

schen Abkühlung bei. $\text{NO}(\nu = 2)$ Abkühlungsraten besitzen ihr Maximum bei 190 km mit 200 K/Tag. Das entspricht in dieser Höhe etwa 30% der $\text{NO}(\nu = 1)$ Abkühlungsrate. Eine Vernachlässigung chemischer Produktion durch $\text{N} + \text{O}_2$ senkt die thermosphärische Abkühlung durch $\text{NO}(\nu = 2)$ um 30 - 40%.

In Abbildung 6.18 sind Abkühlungsraten durch $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ Emissionen für alle Referenzatmosphären MD, MN, PS und PW bei niedriger und hoher solarer Aktivität gezeigt. Die $\text{NO}(\nu = 1)$ Abkühlungsraten sind im Maximum des solaren Zyklus ungefähr 120% größer als im Minimum des solaren Zyklus. Weiterhin sind diese Raten in der beleuchteten Thermosphäre deutlich höher als bei unbeleuchteten Verhältnissen. MN Abkühlungsraten betragen ungefähr 60% der MD Raten und PW Raten ungefähr 25% der Werte für PS. Die stärkste Abkühlung wird im polaren Sommer bei 180 km mit 1200 K/Tag (PS-H), bzw. 430 K/Tag (PS-L) erreicht. Die großen Unterschiede zwischen den Abkühlungsraten bei PS und PW sind für die Abschwächung des Temperaturgradienten zwischen Sommer- und Winterpol verantwortlich.

Gérard und Roble führten Berechnungen thermosphärischer Zustandsparameter mit einem zonal mittelnden Chemie-Transportmodell mit und ohne Berücksichtigung der $5.3\mu\text{m}$ Abkühlungsraten bei maximaler und minimaler solarer Aktivität durch [66, 67]. Im solaren Minimum wurde dabei eine Abschwächung des Temperaturgradienten zwischen Sommer- und Winterpol von 45 K und der zonalen Windgeschwindigkeit um 8 ms^{-1} durch Einbe-

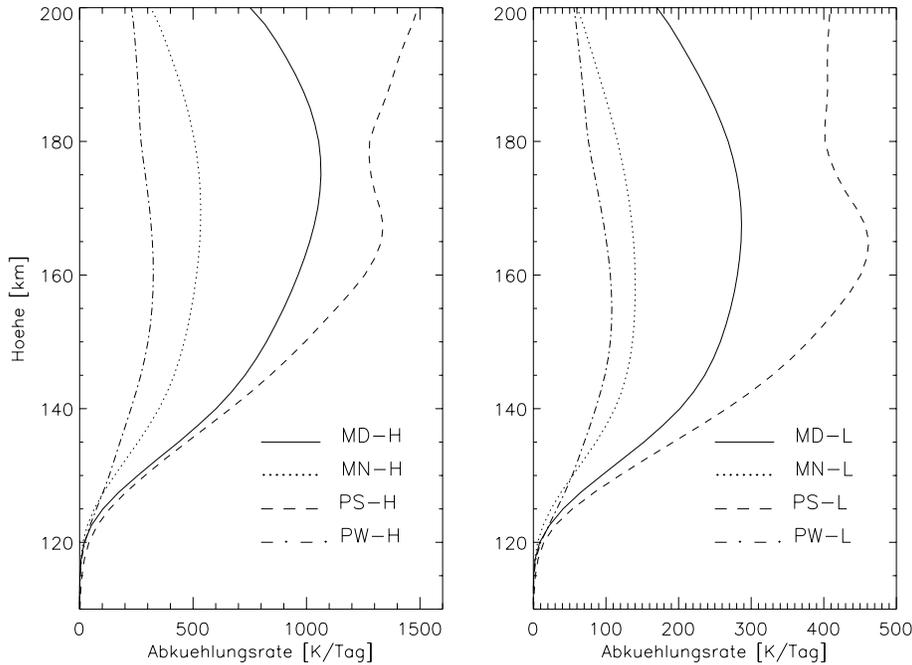


Abbildung 6.18: Abkühlungsrate durch $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ Emissionen bei $5.3\mu\text{m}$ für die Referenzatmosphären MD-H, MD-L, MN-H, MN-L, PS-H, PS-L, PW-H und PW-L.

ziehung der $5.3\mu\text{m}$ Abkühlung festgestellt. Für das solare Maximum ergaben sich sogar Reduktionen von 110 K, bzw. 25ms^{-1} . Die berechneten $5.3\mu\text{m}$ Abkühlungsrate lagen dabei jedoch 50 - 100% über den hier berechneten Werten. Es ist zu vermuten, daß diese Abweichungen durch Verwendung unterschiedlicher NO-O Quenchingraten $k_{0,1}$ (die neuen Messungen von [43] waren zu der Zeit noch nicht durchgeführt) erzeugt werden. Mit den hier berechneten $5.3\mu\text{m}$ Abkühlungsrate ist eine deutlich geringere Reduktion des Temperaturgradienten zwischen Sommer- und Winterpol sowie der zonalen Zirkulation in der Thermosphäre zu erwarten.

6.11 Beeinflussung von MIPAS-ENVISAT Spektren bei $5.3\mu\text{m}$ durch non-LTE

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der non-LTE Zustandsverteilung von NO auf Horizontsondierungsspektren im Bereich der NO Fundamentalbande bei $5.3\mu\text{m}$ untersucht. Dabei soll geklärt werden, welche non-LTE Prozesse bei NO in gemessenen Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit nachgewiesen werden können und dadurch ihre Berücksichtigung in der Ableitung von NO Profilen aus diesen Spektren erfordern. Diese Untersuchung wurde speziell für die Meßgeometrie und die instrumentellen Eigenschaften des MIPAS-ENVISAT Interferometers durchgeführt, welches ab Ende 2000 auf dem europäischen Forschungssatelliten ENVISAT Horizontsondierungsspektren, unter anderen im Spektralbereich bei $5.3\mu\text{m}$, mit globaler Abdeckung messen wird. Die polare Umlaufbahn von ENVISAT wird sich in Höhe von ca. 800 km befinden. Die Meßsequenzen werden sich in erster Linie auf Tangentenhöhen der Stratosphäre und oberen Troposphäre

(5 - 60 km) erstrecken. In speziellen Beobachtungsmoden sind jedoch auch Messungen von mesosphärischen und thermosphärischen Spektren geplant (Tangentenhöhen bis zu 160 km). Das spektrale Auflösungsvermögen des MIPAS Michelson Interferometers beträgt bei Apodisierung 0.05 cm^{-1} . MIPAS besitzt eine vertikale Auflösung von ca. 3 km am Tangentenpunkt der Meßgeometrie. Das instrumentelle Rauschen entspricht bei Apodisierung der Spektren bei $5.3 \mu\text{m}$ einer Strahldichte von $3 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Diese Größe wird im allgemeinen als NESR (Noise Equivalent Spectral Radiance) bezeichnet.

Zur Erfassung von non-LTE Effekten in $5.3 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektren wurden Simulationen von apodisierten Spektren mit dem Strahlungsübertragungsprogramm KOPRA für die Meßgeometrie und die instrumentellen Charakteristika dieses Meßinstrumentes durchgeführt. Da die ENVISAT Mission im Maximum des solaren Zyklus beginnt, wurden Spektren unter Verwendung der Referenzatmosphären hoher solarer Aktivität simuliert. Neben NO wurden die Interferenzgase H_2O , CO_2 und O_3 berücksichtigt.

Daß Vibrations-non-LTE in der Thermosphäre in der Modellierung von MIPAS Spektren aller Meßgeometrien berücksichtigt werden muß, steht aufgrund der hohen thermosphärischen NO Konzentration, sowie der großen Differenz zwischen kinetischer und Vibrationstemperatur außer Frage. Einer genaueren Untersuchung bedarf jedoch die Beeinflussung von Horizontsondierungsspektren unterschiedlicher Tangentenhöhen durch a) Rotations-Spin-non-LTE in der Thermosphäre, b) $\text{NO}(\nu \geq 1, J, \Omega)$ Anregung durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$, b) Variation des mesosphärischen Strahlungsfeldes und c) $\text{NO}(\nu \geq 1, J, \Omega)$ Anregung durch chemische Umwandlung von NO_2 zu NO in der Stratosphäre. Zum besseren Verständnis dieser non-LTE Effekte in Horizontsondierungsspektren ist es hilfreich, die Strahlungsbeiträge unterschiedlicher Höhenschichten zum Spektrum zu vergleichen. In Abbildung 6.19 sind Beitragsfunktionen $dI/dz(z)$, d.h. Strahldichtebeiträge aus Höhenschichten dz zum simulierten Spektrum, im Linienzentrum des sehr starken Überganges $\text{NO}(1,7.5,1/2) \leftrightarrow \text{NO}(0,6.5,1/2)$ bei 1900.075 cm^{-1} für Tangentenhöhen von 25 und 85 km und die Referenzatmosphären MD-H, MN-H, PS-H und PW-H unter Berücksichtigung von non-LTE zu sehen. Bei der Frequenz 1900.075 cm^{-1} enthalten die modellierten Spektren nur NO Emissionsbeiträge. Strahlungsbeiträge anderer Gase sind für diese Tangentenhöhen vernachlässigbar. Es zeigt sich, daß zu Spektren stratosphärischer Tangentenhöhen bei Tag im untersuchten NO Linienzentrum thermosphärische und stratosphärische Strahlung gleichermaßen beiträgt, während mesosphärische Beiträge vernachlässigbar sind. Bei Nacht überwiegen aufgrund der niedrigen stratosphärischen NO Konzentration thermosphärische Beiträge. Im Gegensatz zum Tag existieren bei Nacht auch mesosphärische Beiträge, die mit maximal $0.025 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1} \text{ km})$ jedoch nur 5 - 8% der thermosphärischen Beiträge ausmachen. Auch die Spektren der Tangentenhöhe 85 km enthalten in erster Linie thermosphärische Strahlung. Bedingt durch die Meßgeometrie ist der mesosphärische Strahlungsanteil größer als bei Spektren niedrigerer Tangentenhöhen, so daß für die Referenzatmosphäre PW-H $dI/dz(z)$ unterhalb 90 km Werte bis zu $0.1 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1} \text{ km})$ annimmt. Thermosphärische Strahldichtebeiträge sind bei 85 km Tangentenhöhe ungefähr doppelt so groß wie bei 25 km. Maximale thermosphärische Beiträge werden für die Referenzatmosphäre MD-H erreicht. Für PS-H sind diese Beiträge trotz höherer thermosphärischer NO Konzentration geringer, da ein Teil der thermosphärischen Strahlungsbeiträge durch stärkere Absorption in den Schichten nahe der Tangentenhöhe stärker

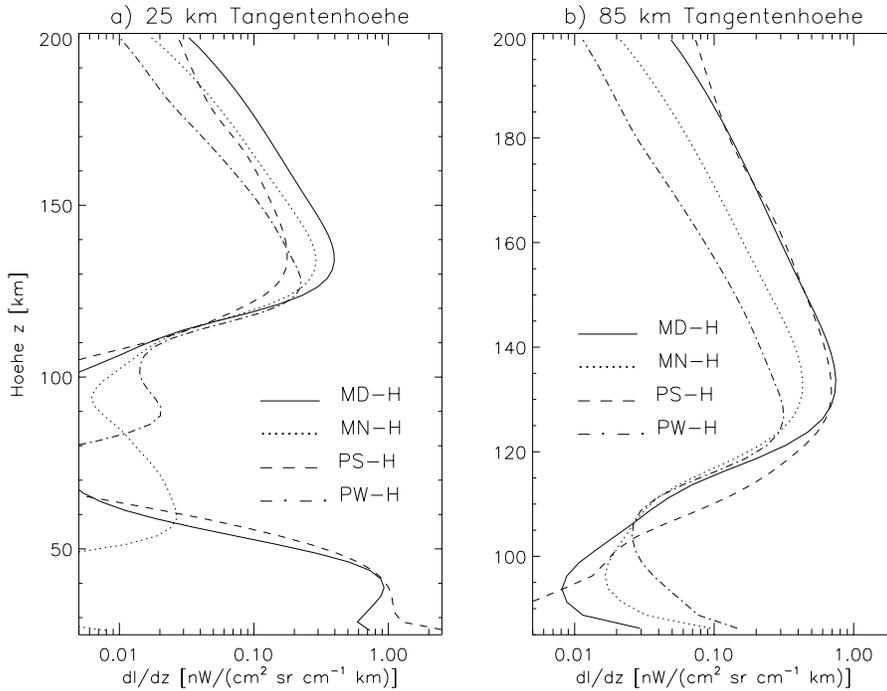


Abbildung 6.19: Beitragsfunktionen $dI/dz(z)$, d.h. Strahldichtebeiträge aus Höhenschichten dz zu Spektren der Tangentenhöhen 25 km (a) und 85 km (b) im Linienzentrum des Überganges R6.5, $\Omega=1/2$ der NO Fundamentalbande bei 1900.075 cm^{-1} für die Referenzatmosphären MD-H, MN-H, PS-H und PW-H unter Berücksichtigung von non-LTE.

abgeschwächt wird¹. Dieser Effekt ist in Spektren niedrigerer Tangentenhöhen stärker ausgeprägt. Der Gesamtanteil thermosphärischer NO Emission zu Spektren stratosphärischer Tangentenhöhen beträgt an der untersuchten Linienposition bei Tagverhältnissen 40 - 55% der Gesamtstrahldichte. Testrechnungen für niedrige solare Aktivität ergeben jedoch einen wesentlich kleineren thermosphärischen Anteil von 25 - 30%. Für den Zeitraum der ENVISAT Mission sind daher stärkere thermosphärische non-LTE Effekte zu erwarten als z.B. im Zeitraum 1993-1997. Eine besonders große Beeinflussung der MIPAS-ENVISAT Spektren durch Rotations-Spin-non-LTE und stratosphärisches Vibrations-non-LTE ist für die atmosphärischen Bedingungen MD-H und PS-H zu erwarten. Dagegen ist der Einfluß von mesosphärischen non-LTE durch Strahlungsproduktionen bei PW-H und MN-H am stärksten ausgeprägt.

In Abbildung 6.20 wird ein simuliertes $5.3 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT non-LTE Spektrum der Tangentenhöhe 25 km für die Referenzatmosphäre MD-H, sowie der Einfluß verschiedener non-LTE Effekte auf dieses Spektrum gezeigt. In diesem Spektrum sind hohe Strahlungsbeiträge einzelner H_2O Linien (sämtliche Linien mit Strahldichten über $60 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$) und der CO_2 11102 \leftarrow 00001 Bande (bei $\nu > 1890 \text{ cm}^{-1}$) vorhanden. Die dichte Linienstruktur von O_3 ist besonders bei $\nu < 1850 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Bei NO Linien-

¹Aufgrund der Meßgeometrie schneidet der Sehstrahl des Meßinstrumentes vor und nach dem Tangentenzentrum die Thermosphäre. Strahlungsbeiträge, die vom Meßinstrument aus gesehen hinter dem Tangentenzentrum ihren Ursprung haben, können daher in Schichten nahe der Tangentenhöhe abgeschwächt werden.

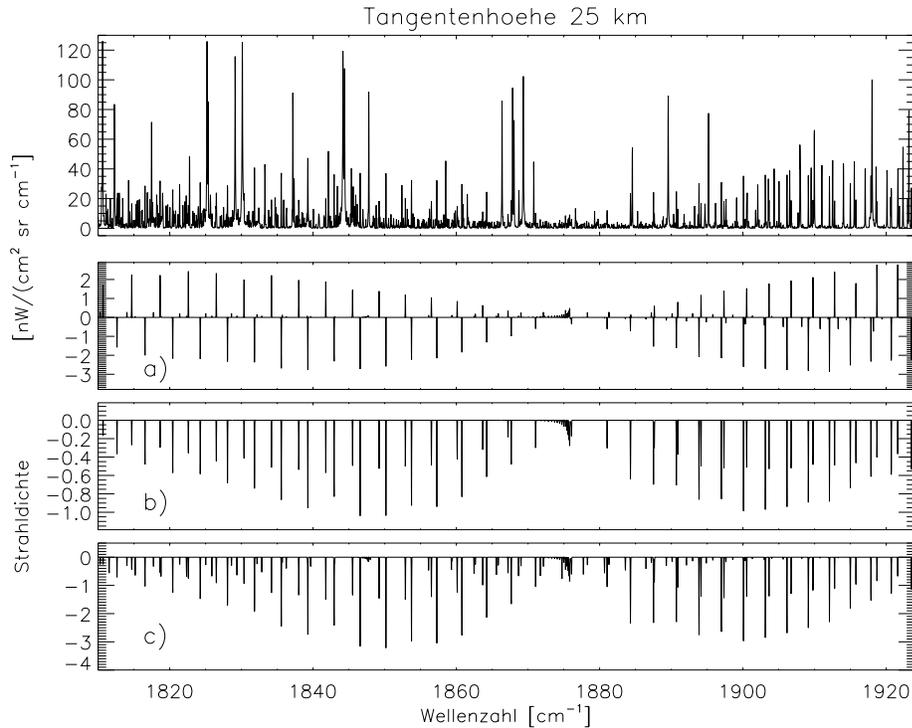


Abbildung 6.20: Oben: Simuliertes 5.3 μm MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 25 km für die Referenzatmosphäre MD-H unter Berücksichtigung der Gase NO, H₂O, CO₂ und O₃. Unten: Strahldichtedifferenzen durch a) Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE bei NO, b) geringere NO($\nu \geq 1$) Strahlungsproduktion in der Mesosphäre aufgrund troposphärischer Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km und c) Vernachlässigung der NO($\nu \geq 1$) Produktion durch chemische Umwandlung von NO₂ zu NO in der Stratosphäre.

zentren der Fundamentalbande wird die maximale Strahldichte von ca. 40 nW/(cm² sr cm⁻¹) bei 1843 cm⁻¹ (P10.5, $\Omega = 1/2$) und bei 1912 cm⁻¹ (R10.5, $\Omega = 1/2$) erreicht. Bei Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE ergeben sich Strahldichteabweichungen bei den NO Linien bis zu ± 2.5 nW/(cm² sr cm⁻¹). Das entspricht einer relativen Abweichung von 5 - 7%. Wird Spin-non-LTE nicht berücksichtigt, so werden aufgrund von $T_{spin} < T_{kin}$ Linien der $\Omega = 1/2$ Sub-Bande unter- und Linien der $\Omega = 3/2$ Sub-Bande überschätzt. Die Vernachlässigung von Rotations-non-LTE führt bei Linien der Fundamentalbande zu einer Verschiebung des Strahldichtemaximums zu höheren J -Werten. Der Einfluß troposphärischer Parameter auf das mesosphärische Strahlungsfeld und damit auf die NO($\nu \geq 1$) Populationen wurde in Abschnitt 6.4 diskutiert. Die durch Bewölkung mit Wolkenobergrenzen bei 7 km bedingte Reduktion der mesosphärischen NO($\nu \geq 1$) Population führt zu einer Verringerung der simulierten Strahldichten im Spektrum der Tangentenhöhe 25 km bis zu 1 nW/(cm² sr cm⁻¹). Durch die Vernachlässigung der NO($\nu \geq 1$) Produktion durch chemische Umwandlung von NO₂ zu NO in der Stratosphäre ergeben sich bis zu 3 nW/(cm² sr cm⁻¹) niedrigere Strahldichten an NO Linienpositionen der Fundamentalbande. Aber auch bei Linien der $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Bande zeigen sich Abweichungen bis 0.4 nW/(cm²

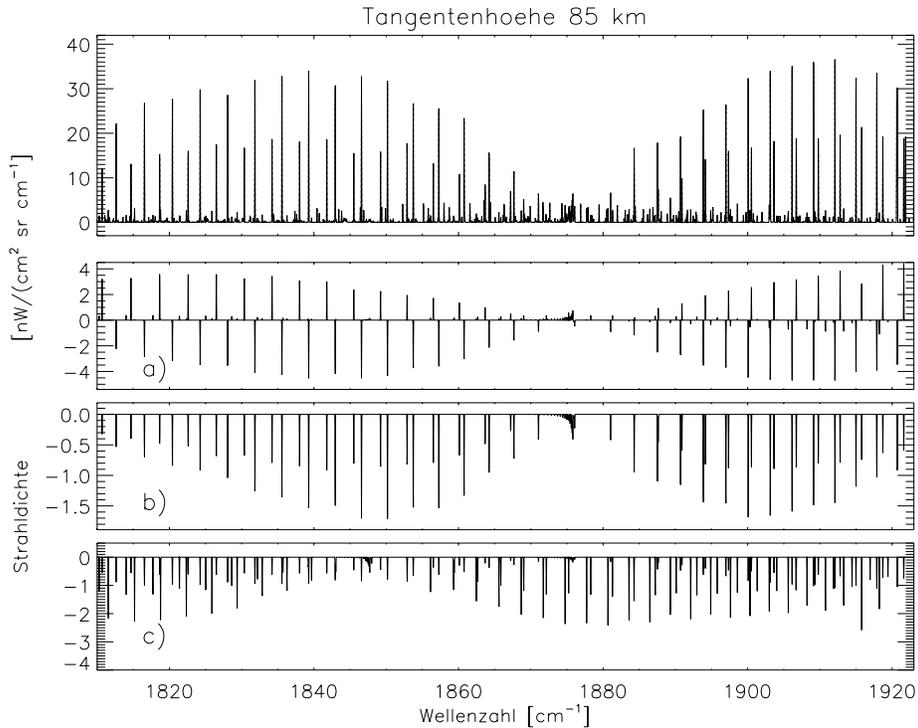


Abbildung 6.21: Oben: Simuliertes $5.3 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 85 km für die Referenzatmosphäre MD-H unter Berücksichtigung der Gase NO , H_2O , CO_2 und O_3 . Unten: Strahldichtedifferenzen durch a) Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE bei NO , b) geringere $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Strahlungsproduktion in der Mesosphäre aufgrund troposphärischer Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km und c) Vernachlässigung der $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktion durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$ in der Thermosphäre.

sr cm^{-1}). Das entspricht einer relativen Abweichung von 20% . Die großen, mit maximal $2 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ nahe der instrumentellen Nachweisgrenze liegenden Strahldichten bei $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Übergängen sind eine Folge der hohen $\text{NO}(\nu = 2)$ non-LTE Populationen durch chemische Produktionen.

Ein simuliertes $5.3 \mu\text{m}$ non-LTE Spektrum der Tangentenhöhe 85 km für die Referenzatmosphäre MD-H und Strahldichtedifferenzen durch verschiedene non-LTE Effekte sind in Abbildung 6.21 zu sehen. Emissionsbeiträge von Interferenzgasen sind in diesem Spektrum vernachlässigbar. P-, R- und Q-Zweig der NO Fundamentalbande sind mit Strahldichten bis zu $35 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ deutlich zu erkennen. Die $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Bande mit ihrem Q-Zweig bei 1847 cm^{-1} ist mit Strahldichten bis zu $2.5 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ aus der Fundamentalbande überlagert. Durch Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE ergeben sich Strahldichteabweichungen von $\pm 4 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$, also ungefähr doppelt so hoch wie im Spektrum der Tangentenhöhe 25 km . Bei Berücksichtigung von Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km verringern sich die Strahldichten bis zu $1.5 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Wird die $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktion durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$ in der Thermosphäre vernachlässigt, so ergeben sich bis zu $2.4 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ niedrigere Strahldichten bei

Linien der $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Bande, während diese Verringerung bei Linien der Fundamentalbande nur maximal $0.8 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ beträgt. Da $\text{NO}(\nu = 2)$ fast ausschließlich durch $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ erzeugt wird, verschwinden Linien der $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Bande bei Vernachlässigung dieser Reaktion nahezu vollständig aus dem Spektrum.

Die durchgeführten Simulationen zeigen deutlich, daß die Berücksichtigung von non-LTE der Rotations- und Spinfreiheitsgrade von NO für die korrekte Modellierung von $5.3 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektren aller Tangentenhöhen erforderlich ist. Die Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE führt zu Fehlern in den simulierten Strahldichten, die zum größten Teil über dem NESR-Wert des MIPAS Instrumentes liegen. Dabei stellt besonders die durch Vernachlässigung von Spin-non-LTE bedingte Unterschätzung des Strahldichteverhältnisses von $\Omega = 1/2$ und $\Omega = 3/2$ Linien um 30% eine erhebliche systematische Fehlerquelle bei der Ableitung von NO Profilen aus MIPAS-Spektren dar. Die Berechnungen der Strahldichtedifferenzen wurde für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt. Aufgrund der Beitragsfunktionen von Abbildung 6.19 läßt sich schließen, daß für alle anderen Referenzatmosphären bei hoher solarer Aktivität die Fehler durch Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE in der selben Größenordnung liegen oder im günstigsten Fall (PW-H) etwa halb so groß sind wie bei MD-H. Frühere Simulationen von MIPAS-ENVISAT Spektren für geringe solare Aktivität [73] zeigen allerdings einen wesentlich kleineren Rotations-Spin-non-LTE Effekt bis maximal $0.7 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Mesosphärische non-LTE Effekte durch Strahlungsprozesse beeinflussen MIPAS-ENVISAT Spektren in einem geringeren Maß. Selbst die hohe Reduktion der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population um 45% durch troposphärische Wolken führt zu einer Verringerung der Strahldichten bei NO Linien deutlich unterhalb des NESR Wertes. Diese Abweichungen können jedoch bei Nacht (MN-H und PW-H) den NESR-Wert überschreiten. Inwieweit troposphärische Bewölkung in der Ableitung von NO Profilen berücksichtigt werden muß wird in Kapitel 9 untersucht. Weiterhin zeigt sich die Notwendigkeit zur Berücksichtigung chemischer $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktion durch Umwandlung von NO_2 zu NO in der beleuchteten Stratosphäre in Spektren von Tangentenhöhen bis zu 50 km. Der Fehler durch Vernachlässigung dieses Prozesses liegt in der Größenordnung des NESR-Wertes. Auch die Vernachlässigung der Reaktion $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ in der thermosphärischen Zustandsbilanz führt zu Abweichungen nahe dem NESR-Wert insbesondere bei Spektren meso- und thermosphärischer Tangentenhöhen.

Die Simulationen zeigen außerdem, daß bei Linien der $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ Bande aufgrund der hohen $\text{NO}(\nu = 2)$ Populationen sehr hohe Strahldichten nahe der instrumentellen Nachweisgrenze angenommen werden. Daher ist zu vermuten, daß selbst Emissionen der $\text{NO}(\nu > 2)$ Zustände in MIPAS Spektren nicht vollständig vernachlässigbar sind. Die non-LTE Zustandsverteilung der $\text{NO}(\nu > 2)$ Zustände wurde in den letzten Abschnitten nicht diskutiert. Modellrechnungen dieser Zustandsverteilungen zeigen jedoch große Ähnlichkeit der Rotations-Spinzustandsverteilungen von $\text{NO}(\nu > 2, J, \Omega)$ mit der Verteilung von $\text{NO}(\nu = 2, J, \Omega)$. Die Gesamtpopulation der $\text{NO}(\nu = 3)$ Zustände beträgt in der Thermosphäre ca. 40% der $\text{NO}(\nu = 2)$ Population. Dieser Wert sinkt für $\text{NO}(\nu = 4)$ auf ca. 18%. In tieferen Höhenbereichen sind die $\text{NO}(\nu > 2)$ Populationen vernachlässigbar. Die maximalen Strahldichten bei $\nu \rightarrow \nu - 1$ Übergängen können in MIPAS-ENVISAT Spektren mit ca. $1 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ für $\nu = 3$ und $0.4 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ für $\nu = 4$ abgeschätzt werden. Auch wenn diese Werte unter der instrumentellen Nachweisgrenze

liegen, ist eine Berücksichtigung von $\text{NO}(\nu > 2)$ non-LTE Populationen bei der Ableitung von NO Profilen aus MIPAS Spektren zur Vermeidung systematischer Fehler erforderlich.

Kapitel 7

Anwendung des non-LTE Modells auf CO

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die non-LTE Zustandsverteilung des Spurengases CO modelliert. Das für NO entwickelte non-LTE Modell konnte dabei unter Modifikation der prozeßspezifischen Parameter und des Zustandsvektors im vollen Umfang verwendet werden. CO ist ein Spurengas mit einer relativ langen chemischen Lebensdauer, dessen vertikale und horizontale Verteilung oberhalb der Tropopause in erster Linie durch Transportprozesse bestimmt ist. Aus diesem Grund eignet sich CO als 'tracer', d.h., durch die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der CO Verteilung können Aussagen über Transportvorgänge innerhalb der Atmosphäre gemacht werden. Satellitengestützte Emissionsspektroskopie der Fundamentalbande von CO bei $4.5 \mu\text{m}$ ermöglicht die dafür erforderliche Quantifizierung der horizontalen und vertikalen CO Verteilung mit großer räumlicher und zeitlicher Auflösung. Wie auch im Fall von NO ist dazu jedoch die Kenntnis der non-LTE Zustandsverteilung erforderlich.

Im wesentlichen unterscheidet sich die Zustandsbilanz von CO Vibrations-Rotationszuständen gegenüber NO durch die Abwesenheit von chemischen Prozessen, sowie durch eine entschieden stärkere Beeinflussung des atmosphärischen Strahlungsfeldes durch CO. Die non-LTE Zustandsverteilungen des Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrades sind daher in weiten Bereichen der Atmosphäre durch Strahlungsprozesse geprägt. Ein non-LTE Modell für den CO Vibrationsfreiheitsgrad wurde unter anderen von López-Puertas et al. [7] entwickelt. Dieses Modell verwendet ein Inversionsverfahren, das auf der Curtis-Methode basiert. Die non-LTE Verteilung des CO Rotationsfreiheitsgrades wurde von Kutepov et al. [8] mit Hilfe des iterativen ALI Verfahrens berechnet. Daher bietet sich die Möglichkeit, die hier berechneten CO non-LTE Verteilungen mit den Ergebnissen bisheriger Arbeiten zu vergleichen. Eine genaue Beschreibung der non-LTE relevanten Prozesse bei CO wurde bereits in den oben genannten Untersuchungen durchgeführt. Abgesehen von RT-Prozessen, für die in dieser Arbeit ein eigenständiger Ansatz gewählt wurde, wird daher hier auf eine ausführliche Diskussion dieser Prozesse verzichtet.

Der elektronische Grundzustand von CO ist ein $^1\Sigma$ Zustand, d.h., Elektronenbahndrehimpuls und Elektronenspin sind gleich null. Aufgrund der Singlettstruktur beschränkt sich der Zustandsvektor des non-LTE Modells auf Zustände $\text{CO}(\nu, J)$, wobei die Eigenwerte des Gesamtdrehimpuls J ganze Zahlen annehmen. Strahlungsübergänge mit $J = J'$

(Q-Zweige) sind wegen der nicht vorhandenen M_L -Entartung bei CO nicht möglich. Die Fundamentalfrequenz ν_0 der Vibrationszustände beträgt 2147 cm^{-1} . Aufgrund dieser hohen energetischen Separation der Vibrationszustände, sowie der Abwesenheit chemischer Produktion von angeregtem $\text{CO}(\nu)$ werden nur Zustände $\text{CO}(\nu \leq 1, J)$ in der Zustandsbilanz berücksichtigt. Der maximal berücksichtigte Drehimpulswert J_{max} ist 55.

7.1 Modellierung der non-LTE Prozesse bei CO

Die Wechselwirkung zwischen CO und dem Strahlungsfeld beschränkt sich hier auf P- und R-Strahlungsübergänge innerhalb der fundamentalen Rotations-Vibrationsbande im Frequenzbereich um 2147 cm^{-1} . In der atmosphärischen Strahlungsübertragung werden neben CO die Interferenzgase H_2O , CO_2 und O_3 , sowie solare Einstrahlung in der beleuchteten Atmosphäre berücksichtigt.

Neben Strahlungsprozessen spielen in der Zustandsbilanz von CO nur noch RT-, VT- und VV Prozesse mit den Stoßpartnern O, O_2 und N_2 eine nennenswerte Rolle. Temperaturabhängige Quenchingraten $k_{0,1}$ für die VV-Stoßsysteme CO- O_2 und CO- N_2 , sowie das VT-Stoßsystem CO-O wurden in [7] zusammengestellt (siehe Tabelle 7.1). Diese Raten werden auch in dieser Arbeit verwendet. Der VT-Energieanteil bei CO- O_2 Stößen beträgt bei $\text{CO}(1)+\text{O}_2(0) \rightarrow \text{CO}(0)+\text{O}_2(1)$ 588 cm^{-1} . Der Stoßübergang $\text{CO}(1)+\text{N}_2(0) \rightarrow \text{CO}(0)+\text{N}_2(1)$ ist dagegen endotherm, so daß der VT-Anteil in diesem Fall bei -187 cm^{-1} liegt.

Experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der RT-Raten $W_{J',J}$ von CO bei Stößen mit Molekülen atmosphärischer Gase sind nicht bekannt. Green und Thaddeus [74] führten ab initio Berechnungen in der close-coupling Approximation für die Stoßsysteme CO-He, CO-H und CO- H_2 durch. Dabei wurde ähnlich wie bei NO eine höhere Wahrscheinlichkeit für $J \rightarrow J'$ Übergänge mit geradem ΔJ als bei Übergängen mit ungeradem ΔJ festgestellt. Auch bei CO schwächt sich diese Oszillation der Raten $W_{J',J}$ mit größer werdenden Drehimpulsübertrag ΔJ ab. Für die Modellierung der RT-Raten $W_{J',J}$ wurde dieselbe funktionale Parametrisierung (Gl. 5.9) wie bei NO verwendet. Der Spinorbitfaktor f_Ω braucht allerdings bei CO nicht berücksichtigt werden. Die Parameter c und d des Symmetriefaktors f_J wurden aus den theoretischen Berechnungen von Green und Thaddeus mit $c = 0.03$ und $d = 0.28$ bestimmt. Die Parameter a_1 , a_2 und a_3 wurden durch Anpassung der Diagonalelemente $W_{J,J}$ an die HITRAN96 Lorentzhalbwidths für CO-Luft (20% O_2 , 80% N_2) bis $J = 35$ in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 1000 K bestimmt. Dabei war die verwendete Relaxationsmatrix für Zustände $\text{CO}(\nu = 1, J < 55)$ definiert. Für a_2 ergab sich ein Wert von -0.37. Die Werte für a_3 weisen eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit auf, die durch $a_3 = 1.08 + 2.8 \times 10^{-4}T[\text{K}]$ beschrieben werden

Tabelle 7.1: In dieser Arbeit verwendete Quenchingraten aus [7] für Stöße von CO mit O_2 , N und O.

Stoßsystem	$k_{0,1} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}], T_0 = T[\text{K}] - 300$
NO- N_2	$5.47 \times 10^{-15} \exp(3.82 \times 10^{-3}T_0 - 5.47 \times 10^{-5}T_0^2)$
NO- O_2	$9.79 \times 10^{-14} \exp(8.02 \times 10^{-3}T_0 - 2.05 \times 10^{-5}T_0^2)$
NO-O	$2.85 \times 10^{-14} \exp(9.50 \times 10^{-3}T_0 - 1.11 \times 10^{-5}T_0^2)$

kann. Dagegen kann a_1 in der Einheit cm^3s^{-1} als temperaturunabhängig angenommen werden. Die relativen Unterschiede der RT-Raten der Stoßsysteme CO-O₂, CO-N₂ und CO-O wurden mit den entsprechenden Verhältnissen der Stoßraten bei NO abgeschätzt. Das ist aufgrund der ähnlichen Hard-Sphere Raten bei Stößen von NO und CO mit N₂, O₂ und O Molekülen gerechtfertigt. In dieser Abschätzung ergeben sich Werte für a_1 von $3.26 \times 10^{-10} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$ (CO-N₂), $2.95 \times 10^{-10} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$ (CO-O₂) und $0.82 \times 10^{-10} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$ (CO-O), welche im folgenden als Standardwerte bezeichnet werden.

7.2 Die non-LTE Zustandsverteilung von CO

Modellberechnungen der non-LTE Zustandsverteilung von CO($\nu \leq 1, J$) wurden für die Referenzatmosphären MD-L und MN-L in einem Höhenbereich von 0 bis 120 km durchgeführt. Oberhalb von 120 km ist die CO Konzentration auf ein Maß abgesunken, das die Ableitung von CO Profilen in diesem Höhenbereich unmöglich macht. Andererseits ist auch eine Beeinflussung von Horizontsondierungsspektren aus einem tieferen Höhenbereich durch CO oberhalb von 120 km auszuschließen. CO Profile zwischen 0 und 120 km wurden aus [11] entnommen. Vibrationstemperaturprofile von N₂($\nu = 1$), die zur Beschreibung der CO-N₂ VV-Stoßprozesse benötigt werden, wurden in diesen Berechnungen aus [7] verwendet. Die Höhenstufen des Modelles wurden in einem Abstand von 1.5 km gewählt.

Aufgrund der starken nichtlokalen Kopplung durch das Strahlungsfeld konvergiert die iterative Berechnung der CO Zustandsverteilung wesentlich langsamer als bei NO. Bei vorhandener solarer Einstrahlung liegen die Abweichungen der berechneten CO($\nu = 1$) Populationen zwischen der 4. und der 20. Iteration bei ca. 1%. Dieser Wert sinkt jedoch nach der 7. Iteration auf 0.01% ab. Bei Berechnungen für die nächtliche Atmosphäre liegen die Abweichungen zwischen 6. und 20. Iteration bei 6%. In diesem Fall werden 11 Iterationen benötigt, um Abweichungen $>0.01\%$ zu erzielen. Durch Verwendung eines geschätzten r_1 Profils in der Strahlungsübertragungsrechnung der ersten Iteration läßt sich die Zahl der notwendigen Iterationen jedoch erheblich reduzieren. Die Winkelintegration in der Strahlungsübertragungsrechnung wurde mit einer Schrittweite von $\pi/30$ durchgeführt. Ein Vergleich mit Rechnungen unter Benutzung von $\pi/16$ ergibt sehr kleine Differenzen in den berechneten CO($\nu = 1$) Populationen von maximal 0.7% bei 90km.

In Abbildung 7.1 sind berechnete Zustandsverhältnisse $r_1(z)$ des Vibrationsfreiheitsgrades für mittlere Breiten bei SZA = 40°, SZA = 85° und bei Nacht, sowie die zugehörigen absorbierten Energiedichten $\int \omega(\nu, z)G(\nu - \nu_{aa'})d\nu$ des starken Übergangs $|\nu = 1, J = 9\rangle \leftrightarrow |\nu = 0, J = 10\rangle$ (P10) gezeigt. Abgesehen von geringen non-LTE Abweichungen in der Stratosphäre, ist eine starke Erhöhung der non-LTE Populationen von CO($\nu = 1$) gegenüber dem LTE-Fall bis zu einem Faktor 100 bei Tag und 10 bei Nacht in der Mesosphäre festzustellen. Ähnlich wie bei NO sinkt jedoch $r_1(z)$ in der unteren Thermosphäre auf Werte < 1 . Die Zustandsbilanz von CO ist in der Mesosphäre in erster Linie durch Strahlungsprozesse (Absorption durch CO($\nu = 0$) und spontane Emission von CO($\nu = 1$)) geprägt. Die großen Unterschiede zwischen den Tag- und Nachtpopulationen von CO($\nu = 1$) erklären sich hauptsächlich durch die fehlende solare Einstrahlung bei Nacht. Bei Tag hängt $r_1(z)$ auch stark vom Sonnenzenitwinkel ab. Bei SZA=85° ist die Energiedichte des Strahlungsfeldes aufgrund der höheren Abschwächung des Sonnenlichts um ca. 50% geringer als bei SZA=40° (siehe Abbildung 7.1).

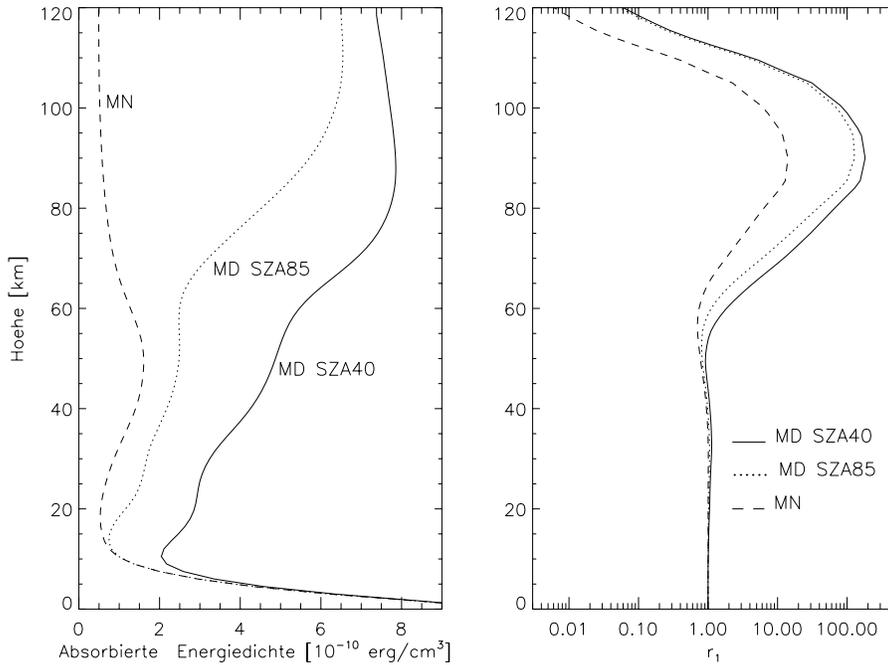


Abbildung 7.1: Vom Strahlungsübergang P10 (2077.14 cm^{-1}) der CO Fundamentalbande absorbierte Energiedichte $\int \omega(\nu, z) G(\nu - \nu_{aa'}) d\nu$ (links) und zugehörige Zustandsverhältnisse $r_1(z)$ (rechts) für mittlere Breiten bei SZA = 40° (MD SZA40), SZA = 85° (MD SZA85) und bei Nacht (MN).

Neben solaren Beiträgen enthält das atmosphärische Strahlungsfeld im Bereich der CO Fundamentalbande auch troposphärische Beiträge, sowie CO Emissionsbeiträge insbesondere aus der Stratosphäre. Änderungen der troposphärischen Bedingungen (Wolken, Wassergehalt, Oberflächentemperatur), sowie der CO Konzentration in weiten Bereichen der Atmosphäre führen daher zu einer Änderung des Zustandsverhältnisses r_1 . In Abbildung 7.2 ist der Einfluß von Bewölkung und Änderungen der CO Konzentration auf $r_1(z)$ und die vom Übergang P10 absorbierte Energiedichte des Strahlungsfeldes gezeigt. Bewölkung mit Wolkenhöhen von 7 km führen oberhalb 50 km zu einer Absenkung von $r_1(z)$ um 1-2%. Das mesosphärische Strahlungsfeld wird durch Bewölkung in erster Linie im Bereich schwacher CO-Linien abgeschwächt. Im Frequenzbereich starker Linien (wie P10 von Abbildung 7.2) ist das mesosphärische Strahlungsfeld wesentlich stärker durch stratosphärische CO Emissionen bestimmt. Eine Erhöhung der CO Konzentration um 10% zwischen 30 und 50 km führt unterhalb 50 km zu einer Absenkung von r_1 bis 0.5% und oberhalb zu einer Zunahme bis zu 1%. Die Abnahme von r_1 unterhalb 50 km entsteht durch die erhöhte Abschwächung des Sonnenlichts, während oberhalb 50 km die stärkere CO-Emission zu einer Verstärkung der Strahlungsenergiedichte und damit zu einer Erhöhung von r_1 führt. Ein ähnlicher Effekt entsteht auch bei Variation der CO Konzentration im Bereich 80 - 100 km. Der Einfluß von troposphärischen Parametern und CO Konzentration ist bei Nacht noch stärker ausgeprägt. In diesem Fall führen Wolken mit Obergrenzen bei 7 km zu einer Abnahme von r_1 von 10% oberhalb 50 km und sogar bis 20% bei 120 km. Eine Erhöhung der CO Konzentration um 10% zwischen 30 und 50 km erzeugt oberhalb

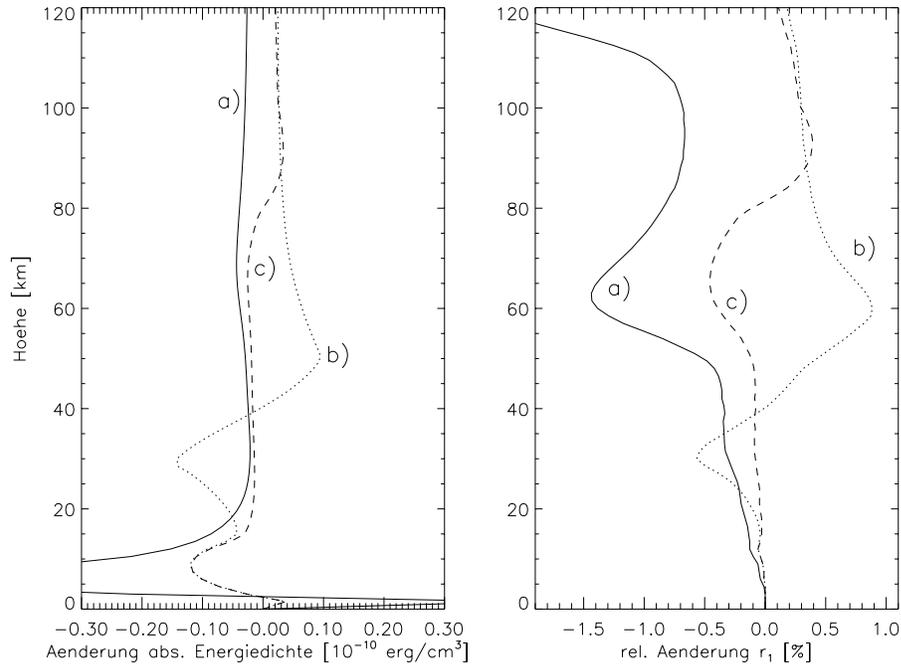


Abbildung 7.2: Absolute Änderung der vom Strahlungsübergang P10 (2077.14 cm^{-1}) der CO Fundamentalbände absorbierten Energiedichte $\int \omega(\nu, z) G(\nu - \nu_{aa'})$ (links) und relative Änderung des Zustandsverhältnisses $r_1(z)$ (rechts) für mittlere Breiten (SZA = 40°) bei a) Bewölkung mit Wolkenobergrenze 7 km, b) Erhöhung der CO Konzentration um 10% im Bereich 30-50 km und c) Erhöhung der CO Konzentration um 10% im Bereich 80-100 km.

dieses Bereichs eine Erhöhung von r_1 bis zu 3%.

Während die Rotationszustandsverteilungen von $\text{CO}(\nu = 0, J)$ im gesamten Höhenbereich keine non-LTE Abweichungen aufweisen, besitzen die $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Zustände eine non-LTE Verteilung oberhalb ca. 100 km bei Tag und 80 km bei Nacht. Bei Tag sind diese non-LTE Abweichungen jedoch geringfügig. Bei 120 km liegen sie für Zustände mit $J < 20$ bei 1% und für $J \geq 20$ bei 4%. In der Nacht sind diese Abweichungen wesentlich größer und können bei 120 km Werte zwischen 10% ($J < 20$) und 50% ($J \geq 20$) annehmen. Die berechneten $\text{CO}(\nu = 1, J)$ non-LTE Populationen bei Tag und Nacht werden in Abbildung 7.3 mit den zugehörigen LTE Populationen verglichen. Auffällig sind die Unregelmäßigkeiten in den $\text{CO}(\nu = 1, J)$ non-LTE Populationen für Zustände mit $J \geq 15$. Deren Ursache soll im folgenden geklärt werden. Verantwortlich für die non-LTE Abweichungen der $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Populationen sind Produktionen durch $\text{CO}(\nu = 0, J)$ Absorption von Strahlungsbeiträgen aus den unteren Höhenbereichen der Atmosphäre. Diese Strahlungsbeiträge werden besonders im Bereich starker CO Strahlungsübergänge zwischen Zuständen mit niedrigen J -Werten abgeschwächt, während im Bereich schwacher Übergänge zwischen Zuständen mit hohen J -Werten die atmosphärische Absorption oberhalb der Troposphäre gering ist. Daher weisen die meso- und thermosphärischen Strahlungsproduktionsraten von $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Zuständen in der Nacht zwei Maxima auf (siehe Abbildung 7.4). Das erste Maximum befindet sich bei $J \approx 8$ und wird hauptsächlich durch Absorption mesosphärischer und stratosphärischer Strahlungsbeiträge erzeugt. Das

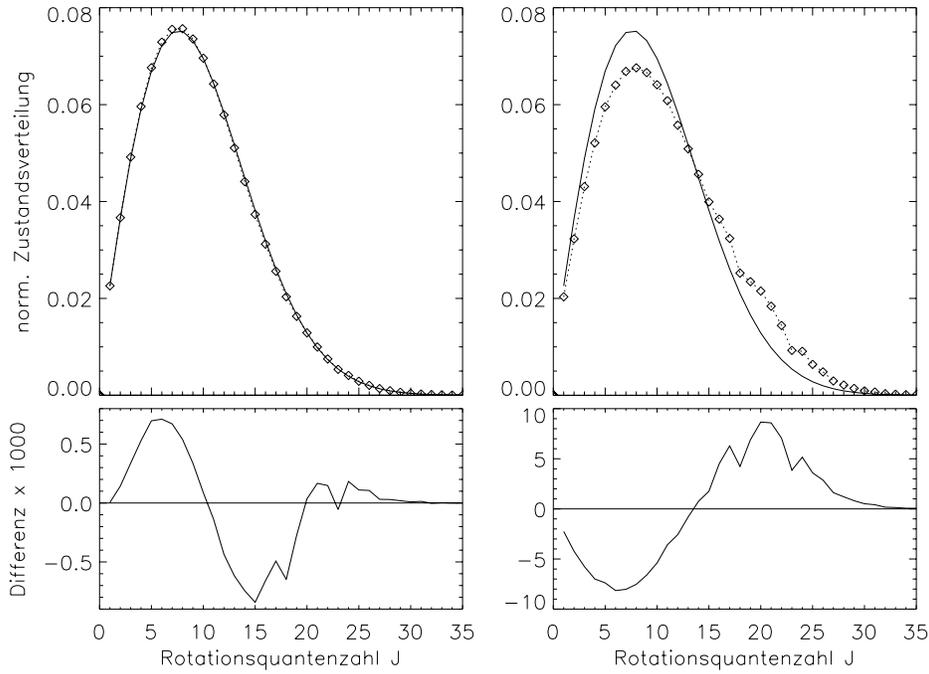


Abbildung 7.3: Oben: Normierte non-LTE Rotationszustandsverteilungen (gestrichelt, bzw. Rauten) von $\text{CO}(\nu = 1)$ in 120 km Höhe bei $\text{SZA} = 40^\circ$ (links) und bei Nacht (rechts). Die zugehörige LTE Zustandsverteilung ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Unten: Differenz zwischen LTE und non-LTE Zustandsverteilung (mit Faktor 1000 skaliert!).

zweite Maximum befindet sich bei $J \approx 18$ und hat seinen Ursprung in der Absorption troposphärischer Strahlung.

Da die troposphärische Strahlung stark durch Absorptionslinien der Interferenzgase H_2O , CO_2 und O_3 abgeschwächt wird, ist bei Überlagerung von CO - und Interferenzgaslinien eine Verringerung der mesosphärischen Strahlungsproduktionsrate des beteiligten $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Zustandes vorhanden. Dieser Effekt ist für die Variation der $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Strahlungsproduktionsraten und der Rotationszustandsverteilung bei Nacht im Bereich $J \geq 10$ verantwortlich. Bei Tag dominieren solare Strahlungsbeiträge das Strahlungsfeld, die keine non-LTE Abweichungen der Rotationszustandsverteilung erzeugen.

7.3 Vergleiche mit anderen Modellen

$\text{CO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturen und Rotationszustandsverteilungen wurden von Kutepov et al. [8] für Tag- und Nachtbedingungen unter Verwendung der ALI Iterationsmethode berechnet. Dabei wurde ein Höhenbereich zwischen 0 und 150 km erfaßt. Der Strahlungstransport wurde in der Näherung isolierter Linien berechnet, d.h. der Einfluß von troposphärischen Interferenzgasen wurde vernachlässigt. Da bei diesen Berechnungen andere Profile atmosphärischer Zustandsparameter als in dieser Arbeit verwendet wurden, ist ein quantitativer Vergleich nur bedingt möglich. Trotz der Unterschiede in den verwendeten Profilen unterscheiden sich die berechneten Vibrationstemperaturen dieser Arbeit

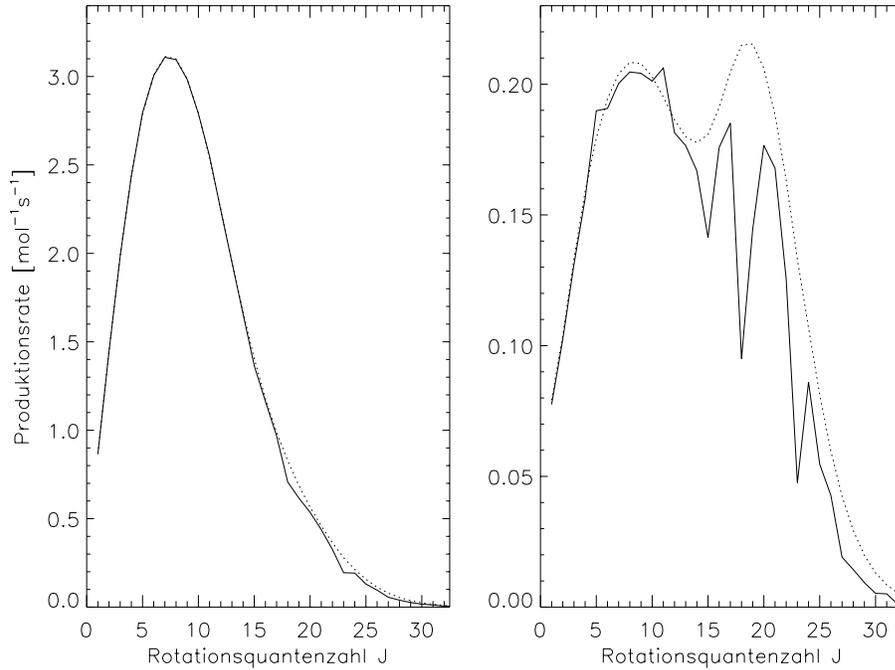


Abbildung 7.4: Strahlungsproduktionsraten pro CO Molekül für Rotationszustände $\text{CO}(\nu = 1, J)$ in 120 km Höhe bei $\text{SZA} = 40^\circ$ (links) und bei Nacht (rechts) mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der Interferenzgase H_2O , CO_2 und O_3 im Strahlungstransport.

und die Werte von [8] nur geringfügig um maximal 4 K. Zwischen den hier berechneten Rotationszustandsverteilungen und den Berechnungen von [8] zeigen sich jedoch besonders für Nacht-Verhältnisse Unterschiede (siehe Abbildung 7.5). Aufgrund der Vernachlässigung von Interferenzgasen im Strahlungstransport werden von dem in [8] verwendeten Modell die oben diskutierte Unregelmäßigkeiten in den $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Verteilungen mit $J \geq 10$ nicht reproduziert. Testrechnungen mit dem hier vorgestellten Modell ohne Berücksichtigung von Interferenzgasen zeigen, daß die non-LTE Rotationszustandsverteilung von [8] bei 120 km unter Verwendung eines um 30% reduzierten Wertes von a_1 mit großer Genauigkeit reproduziert werden kann. Es läßt sich jedoch nicht klären, ob diese Reduktion von a_1 zur Kompensation von Differenzen in den verwendeten Teilchendichten oder in den verwendeten RT-Raten erforderlich ist.

Die Berechnungen der $\text{CO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturen von López-Puertas et al. [11] mit Hilfe eines Inversionsverfahrens wurden unter Verwendung derselben Profile atmosphärischer Parameter mit dem hier vorgestellten Modell wiederholt. Da in beiden Modellen mit den gleichen VT und VV Raten gerechnet wird, kann durch einen Vergleich der Ergebnisse beider Modelle sehr genau der Einfluß der unterschiedlichen Berechnungsmethoden für die nichtlokale Strahlungskopplung aufgezeigt werden. Die Berechnungen in [11] wurden in einem Höhenbereich von 9 - 120 km durchgeführt. Wie auch in dieser Arbeit, wurden in [11] die Höhenstufen des Modelles mit 1.5 km Abstand gewählt. Eine Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch Interferenzgase wurde bei den Berechnungen von López-Puertas et al. nicht explizit berücksichtigt. Der Strahlungsbeitrag aus der Troposphäre

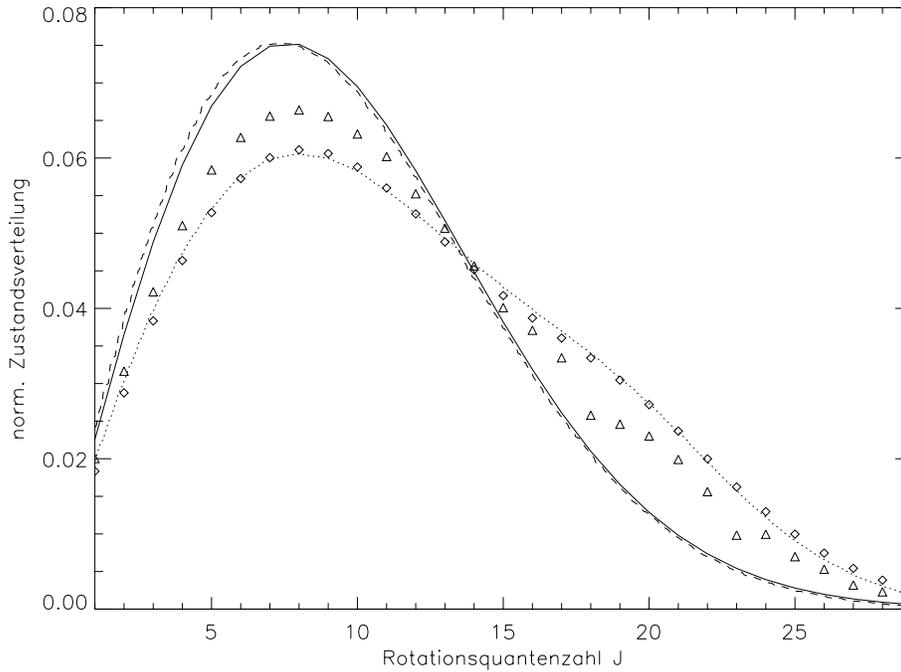


Abbildung 7.5: Vergleich der normierten $\text{CO}(\nu = 1)$ non-LTE Rotationszustandsverteilungen von Kutepov et al. [8] (gepunktete Linie) in 120 km Höhe bei Nacht mit Ergebnissen des vorgestellten Modells unter Berücksichtigung von Interferenzgasen und Verwendung der Standardwerte von a_1 (Dreiecke), sowie ohne Berücksichtigung von Interferenzgasen und Reduktion von a_1 um 30% (Rauten). Die zugehörigen LTE Verteilungen sind durch eine durchgezogene Linie (hier durchgeführte Berechnungen), bzw. durch eine gestrichelte Linie (Berechnungen von [8]) dargestellt.

wurde jedoch durch einen Schwarzkörper der effektiven Temperatur $T_{eff} = 272.8$ K angenähert. In Abbildung 7.6 sind $\text{CO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturprofile beider Modelle für mittlere Breiten bei Tag und Nacht zu sehen. Bis in eine Höhe von 50 km sind Unterschiede in den Ergebnissen beider Modellrechnungen vernachlässigbar. Oberhalb der Stratosphäre sind die Vibrationstemperaturen von [11] für Tag und Nacht bis zu 4 K höher als die Werte des hier vorgestellten Modelles. Wird wie in [11] auf die Berücksichtigung von Interferenzgasen verzichtet, der Höhenbereich von 9 bis 120 km gewählt, und troposphärische Strahlung durch einen Schwarzkörper der Temperatur $T_{eff} = 272.8$ K bei 9 km approximiert, so verringern sich diese Abweichungen auf maximal 2 K. Diese verbleibenden Differenzen sind vermutlich auf die unterschiedliche Behandlung der Winkelintegration zurückzuführen. Während in dem hier vorgestellten Modell die Winkelintegration explizit mit einer Integrationsschrittweite von $\pi/30$ ausgeführt wird, verwendet das Modell von López-Puertas et al. die sogenannte Diffusivity-Approximation, in der die Winkelintegration durch eine Skalierung der Schichttransmissionen für $\theta = 0$ angenähert wird.

Der Vergleich der $\text{CO}(\nu = 1)$ non-LTE Populationen verschiedener Modellrechnungen zeigt eine insgesamt sehr gute Übereinstimmung aller Modelle. Die nur geringfügigen Abweichungen zwischen den Ergebnissen iterativer und Inversionsmodellen dokumentiert die

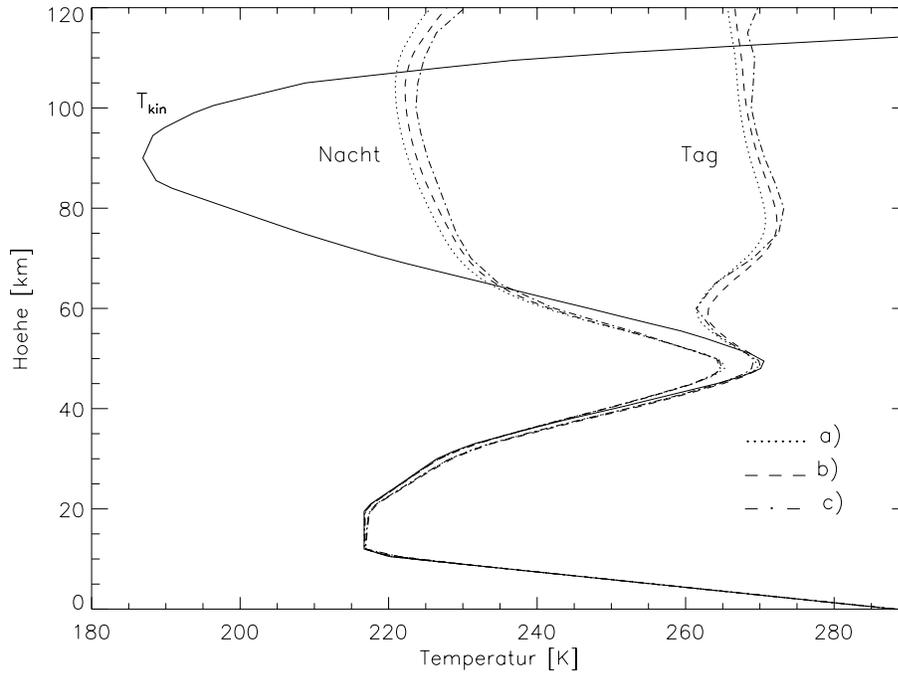


Abbildung 7.6: Vergleich von $\text{CO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturen, berechnet mit dem hier vorgestellten Modell (im folgenden A) und dem non-LTE Modell von López-Puertas et al. [7] (im folgenden B). a) Berechnung mit A im Bereich 0 - 120 km unter Berücksichtigung von H_2O , CO_2 und O_3 im Strahlungstransport. b) Berechnung mit A im Bereich 9 - 120 km mit effektiver Troposphärentemperatur $T_{eff} = 272.8\text{K}$ ohne Berücksichtigung von Interferenzgasen. c) wie b), jedoch mit Modell B.

Anwendbarkeit beider Ansätze zur Berechnung der Vibrationszustandsverteilung. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell zeichnet sich durch die Möglichkeit zur Berücksichtigung von Interferenzgasen im Strahlungstransport und der dadurch besseren Beschreibung der troposphärischen Strahlungsbeiträge aus. Dieser Effekt zeigt jedoch nur einen geringen Einfluß auf die Vibrationszustandsverteilung von CO. Die Rotationszustandsverteilung wird dagegen stark beeinflusst, so daß eine Vernachlässigung der Interferenzgase im Strahlungstransport zu Abweichungen bis zu 50% in den $\text{CO}(\nu = 1, J)$ Populationen mit $J \geq 10$ bei Nacht führt.

7.4 Beeinflussung von MIPAS-ENVISAT Spektren bei $4.6 \mu\text{m}$ durch non-LTE

Der zu erwartende Einfluß verschiedener non-LTE Effekte in der CO Zustandsverteilung auf MIPAS-ENVISAT Horizontsondierungsspektren wurde wie im Fall von NO anhand von Simulationen mit dem Strahlungsübertragungsprogramm KOPRA untersucht. Auch bei $4.6 \mu\text{m}$ beträgt der NESR Wert des MIPAS Instrumentes $3 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Daß die Vernachlässigung von non-LTE des CO Vibrationsfreiheitsgrades zu großen Abweichung simulierter Spektren gegenüber gemessener Horizontsondierungsspektren führt, ist seit längerem bekannt. In Hinblick auf die Ableitbarkeit von CO Profilen aus MIPAS

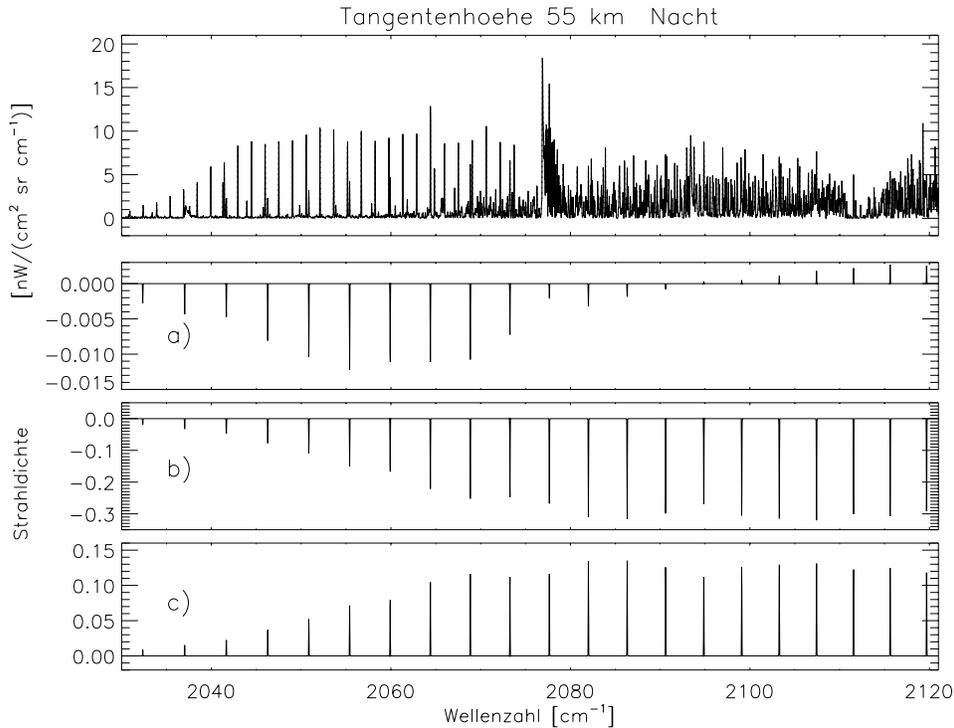


Abbildung 7.7: Oben: Simuliertes $4.6 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 55 km bei Nacht unter Berücksichtigung der Gase CO , H_2O , CO_2 und O_3 . Unten: Strahldichtedifferenzen durch a) Vernachlässigung von Rotations-non-LTE bei CO , b) Berücksichtigung troposphärischer Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km und c) Erhöhung der CO Konzentration um 10% im Bereich 30-50 km.

Spektren muß jedoch geklärt werden, ob a) Rotations-non-LTE zu einer nachweisbaren Beeinflussung der Spektren führt, und b) ob eine Variation troposphärischer Parameter oder der CO Konzentration unterhalb der Tangentenhöhe zu nachweisbaren Änderungen der gemessenen Strahldichten führen. Die Simulationen wurden unter Berücksichtigung der Interferenzgase H_2O , CO_2 und O_3 durchgeführt. In Abbildung 7.7 ist ein simuliertes $4.6 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 55 km bei Nacht, sowie Strahldichtedifferenzen durch verschiedene non-LTE Effekte gezeigt. Das Spektrum wird von der $11101 \leftarrow 00001$ CO_2 Bande bei 2076 cm^{-1} und die dichte O_3 Linienstruktur bei $\nu > 2070 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Bei CO Linien der Fundamentalbande werden Strahldichten von maximal $8 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ angenommen. Trotz des großen Einflusses von Rotations-non-LTE auf die $\text{CO}(\nu = 1)$ Populationen betragen die Strahldichteabweichungen bei Vernachlässigung von Rotations-non-LTE weniger als $\text{NESR}/100$. Der Grund dafür liegt in den sehr geringen CO Teilchendichten oberhalb von 80 km. Wird troposphärische Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km in der Simulation berücksichtigt, so sinken die Strahldichten bei CO Linien um ca. 4%. Diese Strahldichteänderung entspricht $\text{NESR}/10$, so daß Vernachlässigung troposphärischer Bewölkung als systematische Fehlerquelle bei der Ableitung von CO Profilen in Betracht gezogen werden muß. Durch eine Erhöhung der CO Konzentration zwischen 30 und 50 km um 10% nimmt die Strahldichte bei CO

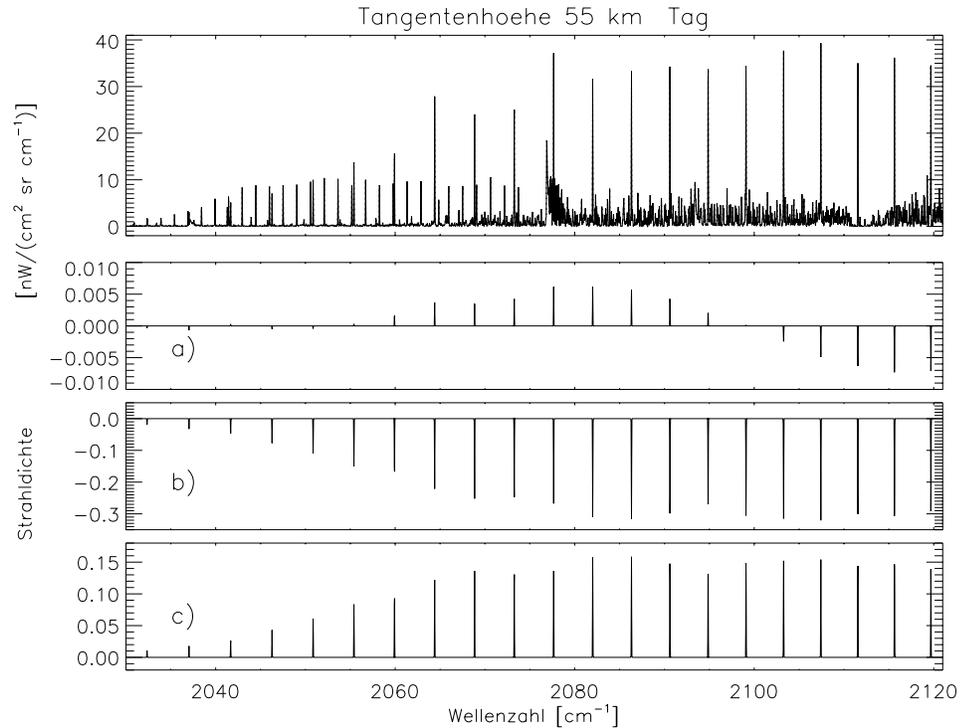


Abbildung 7.8: Wie Abbildung 7.7, jedoch für Tagverhältnisse.

Linien bis zu 2% zu. Allerdings ist eine Erhöhung der CO Konzentration zwischen 30 und 50 km um 200% erforderlich, um Strahldichteabweichungen in der Höhe des NESR Wertes zu verursachen. In Abbildung 7.8 ist ein $4.6 \mu\text{m}$ Spektrum und den Einfluß der bereits beschriebenen non-LTE Effekte bei Tag gezeigt. Auch bei Tag sind Rotations-non-LTE Effekte im Spektrum vernachlässigbar. Die Berücksichtigung von troposphärischer Bewölkung mit Wolkenobergrenze bei 7 km verringert die Strahldichten bei CO Linien ähnlich wie bei Nacht um NESR/10. Allerdings entspricht das aufgrund der wesentlich höheren CO Strahldichten von bis zu $40 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ nur einer relativen Änderung von 0.7%. Auch die Strahldichteänderungen durch Erhöhung der CO Konzentration zwischen 30 und 50 km um 10% liegen im selben Bereich wie bei Nacht. Die relative Änderung der CO Linien ist bei Tag mit 0.3% jedoch sehr gering.

Die durchgeführten Simulationen zeigen, daß Rotations-non-LTE der CO ($\nu = 1$) Zustände bei der Ableitung von CO Profilen aus MIPAS-ENVISAT Spektren vernachlässigbar ist. Die Variation troposphärischer Parameter wie Bewölkungsgrad, sowie die Änderung der CO Konzentration unterhalb der Tangentenhöhe müssen als systematische Fehlerquelle besonders bei der Ableitung von CO Profilen in der Nacht in Betracht gezogen oder durch eine geeignete Ableitungsmethode berücksichtigt werden.

Kapitel 8

Inversion von Emissionsspektren unter non-LTE

Die Ableitung (Retrieval) atmosphärischer Parameter (insbesondere Temperatur oder Volumenmischungsverhältnisse von Gasen) aus Emissionsspektren unter non-LTE Verhältnissen erfordert zusätzliche Information über die Zustandsverteilung der emittierenden Gase, da diese unter non-LTE nicht mehr über die Boltzmannverteilung mit der kinetischen Temperatur verknüpft ist. Die non-LTE Zustandsverteilung läßt sich nur dann aus den Emissionsspektren selbst ableiten, wenn unabhängige Information über alle relevanten Zustände des emittierenden Gases in den Spektren vorhanden ist. Insbesondere über den Vibrationsgrundzustand eines emittierenden Gases ist nur dann spektrale Information vorhanden, wenn der Strahlungstransport bei Sättigung des Spektrums nichtlinear oder starke Absorption einer Hintergrundstrahlung vorhanden ist. Das ist jedoch im allgemeinen nur in einem niedrigen Höhenbereich (ca. < 50 km) oder bei Okkultationsmessungen der Fall. Bei Emissionsspektren ist auch mit einer starken Korrelation der spektralen Informationen über die beteiligten Zustände eines Strahlungsüberganges zu rechnen. Das Retrievalproblem ist dadurch schlecht gestellt und eine stabile Lösung kann nur durch starke Regularisierung in Form von Glattheitsnebenbedingungen oder Einbringen von a priori Wissen erzielt werden. Die direkte Ableitung von non-LTE Zustandsverteilungen (simultanes Retrieval von Volumenmischungsverhältnissen und Vibrationstemperaturen) wurde unter anderem von Timofeyev et al. [75] zur Auswertung von atmosphärischen Emissionsspektren vorgeschlagen. Insbesondere für die Gase NO und CO, bei denen sich meßbare Emissionen fast ausschließlich auf fundamentale Strahlungsübergänge beschränken, ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar.

Die a priori Berechnung der non-LTE Zustandsverteilungen mit Hilfe eines non-LTE Modells dagegen ist nur dann möglich, wenn sämtliche Parameter, welche die non-LTE Zustandsverteilungen beeinflussen, als bekannt angenommen werden können. Da die kinetische Temperatur in den meisten Fällen einen starken Einfluß auf non-LTE Zustandsverteilungen ausübt, ist deren Ableitung aus Spektralbereichen von Emissionsspektren, die durch non-LTE beeinflusst sind, unter Verwendung von a priori Zustandsverteilungen nicht möglich. Auch die Ableitung von Volumenmischungsverhältnissen mit Hilfe von a priori Zustandsverteilungen ist bei vielen Gasen nicht realisierbar, da die nichtlokale Kopplung der Zustandsbilanzen über den Strahlungstransport oder chemische Prozesse eine Abhängig-

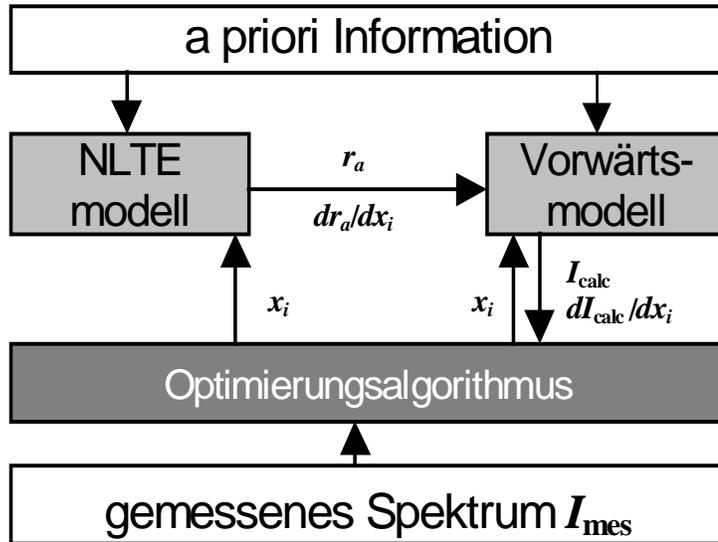


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des hier verwendeten non-LTE Retrievalansatzes. I_{calc} ist das Modellspektrum, r_a die vom non-LTE Modell berechneten Zustandsverhältnisse der an den Strahlungsübergängen beteiligten Zustände $|a\rangle$ und x_i sind die Retrievalparameter.

keit der Zustandsverteilungen vom Volumenmischungsverhältnis des Gases erzeugen. Dies wurde bereits am Beispiel von NO und CO in den Kapiteln 6 und 7 diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz für die Ableitung atmosphärischer Parameter aus Emissionsspektren unter non-LTE entwickelt, der die oben beschriebenen Probleme umgeht. Dieser Ansatz basiert auf einem iterativen, nichtlinearen Optimierungsverfahren. Der wesentliche Unterschied zu konventionellen Methoden liegt in der Integration eines non-LTE Modelles in das iterative Retrievalverfahren (siehe Abbildung 8.1). Auf diese Weise wird in jeder Iteration die non-LTE Zustandsverteilung des emittierenden Gases für den 'aktuellen' Vektor der Retrievalparameter \vec{x} bestimmt und die Zustandsverhältnisse r_a der an den Strahlungsübergängen beteiligten Zustände $|a\rangle$ für die Berechnung der Modellspektren durch das Vorwärtsprogramm bereitgestellt. Nicht anzupassende Parameter werden dem non-LTE Modell dabei als a priori Information zur Verfügung gestellt. Neben den Modellspektren wird von dem Vorwärtsmodell auch die sogenannte Jakobimatrix \mathbf{K} , d.h. die Ableitungen $K_{i,j} = \partial I_j^{calc} / \partial x_i$ der Modellspektren I_j^{calc} an den spektralen Stützstellen j nach den Retrievalparametern x_i , berechnet. Ist eine Beeinflussung der non-LTE Zustandsverteilung durch die Retrievalparameter x_i vorhanden, so müssen die Ableitungen $\partial r_a / \partial x_i$ vom non-LTE Modell zur Verfügung gestellt werden und bei der Berechnung der Jakobimatrix berücksichtigt werden. Darauf wird in Abschnitt 8.1 genauer eingegangen.

Dieser Ansatz ist insbesondere geeignet für die Ableitung von Temperatur- und Volumenmischungsverhältnisprofilen aus non-LTE Emissionsspektren bei starker Abhängigkeit der non-LTE Zustandsverteilung des emittierenden Gases von den abzuleitenden Parametern, sowie unvollständiger spektraler Information über alle relevanten Zustände des Gases. Darüber hinaus erlaubt die vorgestellte Methode jedoch auch die Ableitung von non-LTE

spezifischen Parametern (insbesondere Stoßraten oder Reaktionsraten), sofern ausreichend spektrale Information über relevante Zustände des emittierenden Gases vorhanden ist oder das Volumenmischungsverhältnis des Gases a priori (z. B. durch gleichzeitige Messungen mit Hilfe eines Okkultationsverfahren oder durch Auswertung von Emissionsbanden, die nicht durch non-LTE beeinflusst sind) bekannt ist. Das ermöglicht die Validierung oder Verbesserung von non-LTE Modellparametern und damit eine genauere Bestimmung von non-LTE Zustandsverteilungen, wodurch wiederum eine Verbesserung des Volumenmischungsverhältnis-Retrievals von non-LTE Gasen erzielt werden kann. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem direkten Retrieval von non-LTE Populationen [75] liegt in der Verwendung des non-LTE Modells als physikalisch sinnvolle Nebenbedingung im an sich schlecht gestellten Retrievalproblem, welche wesentlich zu einer Stabilisierung des Retrievals beiträgt.

Der hier beschriebene Retrievalansatz wurde insbesondere für die non-LTE Auswertung des zukünftigen MIPAS-ENVISAT Experimentes entwickelt. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf die Ableitung atmosphärischer Parameter aus MIPAS-ENVISAT Daten wird im Rahmen dieser Arbeit, sowie in weiteren unabhängigen Studien untersucht. Die Ableitung von Volumenmischungsverhältnissen atmosphärischer Gase mit dem hier vorgestellten Ansatz wird in Kapitel 9 am Beispiel von NO diskutiert. Die Anwendung auf das Retrieval von CO Profilen befindet sich in Vorbereitung. Im Insituto de Astrofísica de Andalucía in Granada wird die Ableitbarkeit von O₃ Volumenmischungsverhältnissen und der Vibrationsproduktzustandsverteilungen der Reaktion O₂+O→O₃ mit Hilfe dieser Methode durch Martín-Torres [76] untersucht. Weiterhin wird in Kapitel 9 die Anwendbarkeit des Verfahrens auf das Retrieval der kinetischen Temperatur in der Thermosphäre, sowie auf die Ableitung der stratosphärischen NO₂ Photolyserate und der Reaktionsrate von N+O₂ in der Thermosphäre demonstriert.

8.1 Non-LTE- und Vorwärtsmodell im Retrievalprozeß

In dem oben vorgestellten Retrievalansatz besteht die Aufgabe des non-LTE Modells in der Berechnung der Zustandsverhältnisse r_a und der Ableitungen $\partial r_a / \partial x_i$ für den aktuellen Retrievalparameter x_i und zusätzliche a priori Parameter. Während die Bestimmung von r_a im Rahmen des hier verwendeten Modelles bereits diskutiert wurde, ist auf die Berechnung von $\partial r_a / \partial x_i$ bisher noch nicht eingegangen worden. Eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung dieser Ableitungen ist die Approximation durch Differenzenquotienten $(r_a(x_i + \Delta) - r_a(x_i - \Delta)) / 2\Delta$. Diese Methode ist jedoch sehr zeitintensiv, da Berechnungen von r_a für mehrere Parametersätze notwendig sind. Ist die zu berechnende Zustandsbilanz lokal, d.h. nichtlokale Kopplung über das Strahlungsfeld wie im Fall von NO weitgehend vernachlässigbar, dann können die Ableitungen $\partial r_a / \partial x_i$ auch direkt aus der inversen lokalen Gleichgewichtsgleichung (Gl. 4.13) bestimmt werden. Es gilt nämlich¹

$$\partial_{x_i} \rho = \mathbf{M}^{-1} \left[\partial_{x_i} \vec{b} - (\partial_{x_i} \mathbf{M}) \mathbf{M}^{-1} \vec{b} \right]. \quad (8.1)$$

Die Matrix \mathbf{M} enthält die Strahlungsübergangsraten \mathbf{R} und die Relaxationsmatrix \mathbf{W} . Der Vektor \vec{b} wird durch die chemischen Produktionen der Zustände $|a\rangle$ gebildet. Die

¹Im folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit die Abkürzung $\partial_a = \partial / \partial a$ verwendet.

Inverse \mathbf{M}^{-1} wird schon zur Berechnung der non-LTE Zustandsverteilung benötigt. Die partiellen Ableitungen $\partial_{x_i} \vec{b}$ und $\partial_{x_i} \mathbf{M}$ können entweder analytisch oder durch Bildung von Differenzenquotienten berechnet werden. Da die LTE Verteilung $\bar{\rho}$ nur von der kinetischen Temperatur abhängt, ist $\partial_{x_i} r_a = \bar{\rho}_a^{-1} \partial_{x_i} \rho_a$ für $x_i \neq T_{kin}$. Sollen Temperaturableitungen berechnet werden, so muß partiell differenziert werden.

Ist die nichtlokale Kopplung über das Strahlungsfeld in der Zustandsbilanz nicht vernachlässigbar (z.B. bei CO, siehe Kapitel 7), so ist eine analytische Berechnung von $\partial r_a / \partial x_i$ nicht möglich. In erster Näherung kann jedoch auch in diesem Fall Gl. 8.1 angewendet werden. Dazu müssen die Ableitungen der Energiedichte des Strahlungsfeldes in einer gegebenen Höhe nach den Retrievalparametern $\partial_{x_i} \omega$ explizit im Strahlungsterm $\partial_{x_i} \mathbf{R}$, welcher in $\partial_{x_i} \mathbf{M}$ enthaltenen ist, berücksichtigt werden. Die Zustandsverteilungen in anderen Höhen werden dann als unabhängig von x_i betrachtet. Die in Kapitel 7 beschriebene Beeinflussung der mesosphärischen CO Zustandsverteilung durch Änderung des CO Volumenmischungsverhältnisses in anderen Höhenbereichen der Atmosphäre wird auf diese Weise mit ausreichender Genauigkeit erfaßt.

Das in Kapitel 5 vorgestellte non-LTE Modell wurde dahingehend erweitert, daß die Berechnung von $\partial r_a / \partial x_i$ gemäß Gl. 8.1 für den Fall vernachlässigbarer nichtlokaler Kopplung ermöglicht wird. Die partiellen Ableitungen $\partial_{x_i} \mathbf{M}$ und $\partial_{x_i} \vec{b}$ werden für das Retrieval von Volumenmischungsverhältnissen, kinetischer Temperatur, sowie chemischer Produktionsraten und Stoßübergangsraten bereitgestellt.

Die Aufgabe des Vorwärtsmodells im Retrievalprozeß besteht in der Berechnung der Modellspektren und der Jakobimatrix. In dieser Arbeit wird auf das Vorwärtsmodell KOPRA zurückgegriffen. Der Vorteil dieses Programmes für die Anwendung im non-LTE Retrieval besteht in erster Linie in der Unterstützung von non-LTE in der Berechnung der Strahlungsübertragung, sowie in der Möglichkeit zur analytischen² Berechnung der Jakobimatrix für das Retrieval einer großen Anzahl atmosphärischer Parameter. Insbesondere die Berechnung der Ableitungen $\partial_{r_a} I_{calc}$ wird bereits durch das Programm unterstützt, so daß zur Integration von KOPRA in den hier entwickelten Retrievalansatz nur die zusätzliche Berücksichtigung der Ableitungen $\partial_{x_i} \vec{r}$ durch

$$\partial_{x_i} I_{calc} = \partial_{x_i} I_{calc}|_{\vec{r}=const} + (\partial_{\vec{r}} I_{calc}) (\partial_{x_i} \vec{r}) \quad (8.2)$$

erforderlich ist. Hierbei ist \vec{r} der Vektor der Zustandsverhältnisse r_a aller an zu berechnenden Strahlungsübergänge teilnehmenden Zustände $|a\rangle$. Das Vorwärtsprogramm KOPRA wurde dahingehend modifiziert. Eine weitergehende Beschreibung von KOPRA würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ist daher in [23–25] nachzulesen.

8.2 Optimierungsalgorithmus und diagnostische Hilfsmittel

Aufgrund der Nichtlinearität der Strahlungsübertragung wird ein nichtlineares, iteratives Optimierungsverfahren zur Inversion atmosphärischer Parameter aus gemessenen

²Streng genommen wird die Ableitung der Jakobimatrixelemente nicht analytisch durchgeführt, da der Strahlungstransport an sich in einer diskreten Näherung gerechnet wird. Im Rahmen dieser Näherung wird jedoch analytisch differenziert, wobei gegenüber der Approximation durch Differenzenquotienten Rechenzeit und Genauigkeit gewonnen wird.

Emissionsspektren benötigt. Da bei hochaufgelösten Spektren wie im Fall vom MIPAS-ENVISAT Experiment mehr spektrale Meßpunkte als Retrievalparameter zur Verfügung stehen, ist das Inversionsproblem überbestimmt, so daß zur Inversion der Spektren üblicherweise die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least squares fit) verwendet wird. Ein Retrieval atmosphärischer Parameter kann nur dann zu stabilen Lösungen führen, wenn unabhängige spektrale Information über die Retrievalparameter vorhanden ist. Die Vektoren $\partial_{x_i} \vec{y}_{mes}$, also die Ableitungen des Meßvektors³ \vec{y}_{mes} nach den verschiedenen Retrievalparametern x_i müssen daher linear unabhängig sein. Unabhängige Information über Profilparameter unterschiedlicher Höhen wird bei einem Horizontsondierungsverfahren im wesentlichen durch die Einbeziehung von Meßspektren unterschiedlicher Tangentenhöhen in den Meßvektor des Retrievals erzielt. Die unabhängige Information kann aber auch durch die Nichtlinearität der Strahlungsübertragung innerhalb eines einzelnen Spektrums durch die spektrale Struktur gegeben sein. In vielen Fällen (z.B. bei höherer Zahl abzuleitender Profilparameter als zur Verfügung stehender Meßgeometrien oder bei simultaner Ableitung von Zustandsgrößen) ist jedoch keine vollständig unabhängige Information über die Retrievalparameter in den Spektren vorhanden. In diesem Fall ist zur Vermeidung von Instabilitäten eine Regularisierung des Retrievals notwendig, also das Einbringen von Nebenbedingungen in Form von z.B. Glattheitsanforderungen an das abgeleitete Profil oder durch Begrenzung der möglichen Abweichungen von gegebenen a priori Parameterwerten. Auf eine detaillierte Diskussion der Theorie des Retrievals atmosphärischer Parameter und verschiedener Regularisierungsverfahren soll hier verzichtet werden. Eine umfassende Beschreibung ist in [77] nachzulesen.

Moderne, regularisierende Optimierungsmethoden für das Retrieval atmosphärischer Parameter zeichnen sich durch eine Iterationsvorschrift aus, die sich in allgemeiner Form folgendermaßen darstellen läßt:

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n + \left(\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R}_1 \right)^{-1} \left[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y}_{mes} - \vec{y}_{calc}(\vec{x}_n)) + \mathbf{R}_2 \right] \quad (8.3)$$

Hierbei ist \vec{x}_{n+1} der optimierte Parametervektor, \vec{x}_n der Parametervektor der vorhergehenden Iteration, \mathbf{K} die Jakobimatrix, \vec{y}_{mes} der Meßvektor, \vec{y}_{calc} der Vektor der modellierten Strahldichten und \mathbf{S}_y die Kovarianzmatrix der Messung, welche instrumentell bedingte, statistische Fehler der Messung berücksichtigt. \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 sind Regularisierungsterme, deren Gestalt von der Wahl des Regularisierungsverfahren abhängt. Im wesentlichen unterscheidet man

- *Optimal Estimation* [77]. In diesem Verfahren erfolgt die Regularisierung durch das Einbringen von a priori Wissen über den abzuleitenden Parametervektor. Die Regularisierungsterme lauten in diesem Fall $\mathbf{R}_1 = \mathbf{S}_x^{-1}$ und $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{S}_x^{-1} (\vec{x}_n - \vec{x}_a)$. Hierbei ist \vec{x}_a der a priori Parametervektor (d.h. die a priori Annahme über den Retrievalparametervektor) und \mathbf{S}_x seine Kovarianzmatrix. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der optimalen Abwägung zwischen a priori Wissen und spektraler Information der Messung. Es wird allerdings vorausgesetzt, daß vertrauenswürdige a priori Information existiert und die Kovarianzen der a priori Parameter bekannt sind. Klimatologische a priori Information für die zu untersuchende geophysikalische

³Als Meßvektor bezeichnet man den Vektor der gemessenen Strahldichten I_{mes} an allen im Retrieval berücksichtigten Meßpunkten.

Situation ist nur mit Vorsicht verwendbar, da diese Information auf bereits vorhandenem Wissen beruht und damit Gefahr gelaufen wird, unvorhergesehene Ereignisse bei der Meßdatenauswertung zu unterdrücken.

- *Tikhonov Regularisierung* [78]. Dieses Verfahren erzeugt eine Glättung von abzuleitenden Profilparametern ohne a priori Information auszunutzen. Auch hier erfolgt die Glättung nur bei unzureichender spektraler Information. Die Regularisierungsterme lauten $\mathbf{R}_1 = \lambda \mathbf{L}^T \mathbf{L}$ und $\mathbf{R}_2 = -\lambda \mathbf{L}^T \mathbf{L} \vec{x}_n$ mit einem frei wählbaren Parameter λ , welcher die Stärke der Glättung regelt. Auch für die Wahl der Matrix \mathbf{L} existieren mehrere Möglichkeiten. Wird der sogenannte 'discrete first derivative operator' verwendet, so ist $L_{i,i} = -1$, $L_{i,i+1} = 1$ und $L_{i,j} = 0$ für $j \neq i, i+1$. Die Tikhonov Regularisierung bietet sich an, wenn keine oder nur unzureichende a priori Information über die abzuleitenden Parameter vorhanden ist.

Es läßt sich zeigen, daß bei Verwendung des 'discrete first derivative operator' für \mathbf{L} und bei Annahme von mit der Höhendifferenz exponentiell abnehmenden Kovarianzen der abzuleitenden Profilparametern eine Äquivalenz beider Verfahren besteht, die eine Mischanwendung ermöglicht [79]. In dem hier verfolgten Retrievalansatz wird eine Iterationsvorschrift gemäß Gl. 8.3 verwendet, welche optional eine Regularisierung durch Optimal Estimation oder durch das Tikhonov-Verfahren zuläßt.

Es existieren eine Vielzahl diagnostischer Hilfsmittel, die eine lineare Fehlerabschätzung abgeleiteter Parameter erlauben oder eine Untersuchung der Ableitbarkeit gegebener atmosphärischer Parameter im Vorfeld eines spektroskopischen Experimentes ermöglichen. Die wichtigsten unter ihnen sind:

- *Statistische Retrievalfehler durch instrumentelles Rauschen* $\Delta^{st} \vec{x}$. Diese Größe beschreibt den Fehler durch die Meßungenauigkeit des Instrumentes, welche durch die Kovarianzmatrix der Messung \mathbf{S}_y ausgedrückt wird. Es gilt

$$\Delta^{st} x_i = \sqrt{\left[\left(\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R}_1 \right)^{-1} \right]_{i,i}} . \quad (8.4)$$

- *Systematische Retrievalfehler durch Unsicherheiten der a priori Parameter k des non-LTE-/Vorwärtsmodelles* $\Delta_k^{sy} \vec{x}$. Diese Fehler, die zum Beispiel durch Unsicherheiten in den Interferenzgasprofilen oder in den non-LTE Parametern hervorgerufen werden, berechnen sich zu

$$\Delta_k^{sy} \vec{x} = \left(\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R}_1 \right)^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \Delta_k \vec{y} . \quad (8.5)$$

Hierbei ist $\Delta_k \vec{y}$ die Änderung der Strahldichten durch Variation des Parameter k .

- *Glättungsfehler* $\Delta^{eg} \vec{x}$ und *Auflösungsmatrix (averaging kernel)* \mathbf{A} . Die Auflösungsmatrix ist durch

$$\mathbf{A} = \left(\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R}_1 \right)^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} \quad (8.6)$$

gegeben. Die Matrixelemente $A_{i,j}$ beschreiben die Änderung des Parameters x_j aufgrund einer Variation des Parameter x_i um den Betrag 1 durch den Retrievalalgorithmus. Je besser die Höhenauflösung des Retrievals ist, desto stärker ausgeprägt ist die diagonale Struktur der Auflösungsmatrix. Die vertikale Auflösung eines Parameterprofils in der Höhe des Parameter j kann als die Halbwertsbreite der Werte $A_{i,j}$ innerhalb einer Spalte j der Matrix \mathbf{A} ausgedrückt werden. Weiterhin ist es möglich, aus der Struktur der Auflösungsmatrix Aussagen über Fehlerfortpflanzung, Korrelation spektraler Information und den Einfluß der Regularisierung auf das Retrievalergebnis zu treffen. Der Glättungsfehler $\Delta^{reg} \vec{x}$ berechnet sich aus der Auflösungsmatrix gemäß

$$\Delta^{reg} x_i = \sqrt{[(\mathbf{A} - \mathbf{1})\mathbf{S}_x(\mathbf{A} - \mathbf{1})^T]_{i,i}} . \quad (8.7)$$

Diese Größe beschreibt den Fehler durch die Glattheitsrandbedingung der Regularisierung. Die Matrix \mathbf{S}_x ist die Kovarianzmatrix der a priori Information über den Retrievalvektor. Im Unterschied zur Anwendung der Matrix \mathbf{S}_x als Regularisierungsterm im Optimal Estimation Verfahren, kann in diesem Fall auch klimatologische a priori Information über die Kovarianz des abzuleitenden Parameterprofils bei vergleichbaren geophysikalischen Verhältnissen verwendet werden. Ist keine ausreichende klimatologische Information vorhanden, so kann diese Matrix durch Abschätzung einer mittleren Schwankungsbreite der abzuleitenden Profilwerte d_i und der typischen klimatologischen Skalenhöhe γ_i in der Höhe des Parameters i bestimmt werden:

$$S_{x_{i,j}} = d_i^2 \exp(-\Delta x |i - j|/\gamma_i) . \quad (8.8)$$

Hierbei ist Δx der vertikale Abstand zwischen den Profilparametern. Werden mehrere atmosphärische Zustandsparameter oder Profile simultan abgeleitet, so sind die Kovarianzen zwischen den einzelnen Zustandsparametern gleich null zu setzen. Eine Ausnahme besteht jedoch bei physikalisch stark verknüpften Größen. Im Normalfall besitzt \mathbf{S}_x jedoch eine Blockmatrixstruktur.

Der Gesamtretrievalfehler berechnet sich aus der Wurzel der Quadratsumme sämtlicher Fehlerterme. Eine Eigenschaft des Optimum Estimation Verfahrens ist, daß bei Verwendung derselben \mathbf{S}_x Matrix im Regularisierungsterm und in der Berechnung des Glättungsfehlers die Quadratsumme aus $\Delta^{reg} x_i$ und $\Delta^{st} x_i$ bereits durch das Regularisierungsverfahren minimal ist. Das bezieht sich aber nicht zwangsläufig auf den Gesamtretrievalfehler, der auch systematische Fehlerquellen beinhaltet. Sollen Modellfehler durch Nichtberücksichtigung physikalischer Effekte (z.B. Vernachlässigung von non-LTE Prozessen im non-LTE Modell) abgeschätzt werden, so geschieht dies analog zur Berechnung der systematischen Fehler.

8.3 Optimierung des Meßvektors

In dem hier vorgeschlagenen Retrievalansatz wird nicht das gesamte Meßspektrum im Retrieval verwendet, sondern eine Reduktion des Meßvektors durch Auswahl geeigneter

Frequenzbereiche (Microwindows) durchgeführt. Die Vorteile dieser Maßnahme sind a) die Verringerung des numerischen Aufwandes im Retrievalprozeß, b) die gezielte Konzentration unabhängiger spektraler Information, und c) die Vermeidung unerwünschter Fehlinformation durch interferierende a priori Parameter (z.B. Linien von Interferenzgasen). Die optimierte Definition von Microwindows wird mit dem Verfahren von Clarmann und Echle [80] durchgeführt, welches sich grob folgendermaßen beschreiben läßt: In einem ersten Schritt werden einzelne Microwindows unter Minimierung des zu erwartenden Gesamtretrievalfehlers bestimmt. Im zweiten Schritt erfolgt die Auswahl der günstigsten Microwindowkombination mit Hilfe desselben Optimierungskriteriums. Die Microwindowauswahl für das Retrieval von Profilen aus Horizontsondierungsspektren erfolgt einzeln für Spektren aller Meßgeometrien. Der Retrievalparameter, dessen Gesamtfehler minimiert werden soll, ist dabei der Profilparameter nahe der Tangentenhöhe der Meßgeometrie. Der betrachtete Gesamtretrievalfehler enthält den statistischen Fehler durch die Meßungenauigkeit des Instrumentes, sowie alle relevanten systematischen Fehlerquellen.

Kapitel 9

Ableitbarkeit atmosphärischer Parameter aus MIPAS-ENVISAT Spektren bei $5.3 \mu\text{m}$

In diesem Kapitel soll die Ableitbarkeit atmosphärischer Parameter aus MIPAS-ENVISAT non-LTE Spektren unter Ausnutzung der NO Fundamentalbande bei $5.3 \mu\text{m}$ mit dem in Kapitel 8 beschriebenen Retrievalansatz untersucht werden. Ein besonderes Interesse gilt dabei dem Volumenmischungsverhältnis von stratosphärischem NO. Die Quantifizierung von stratosphärischem NO aus MIPAS-ENVISAT Spektren mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung ist unerlässlich für die Bestimmung des NO_x Budgets, dessen Kenntnis zum Erforschen der ozonrelevanten NO_x Chemie benötigt wird. Die Realisierbarkeit der Ableitung von stratosphärischem NO aus MIPAS Spektren spielt eine wichtige Rolle für das Erreichen der wissenschaftlichen Ziele der MIPAS-ENVISAT Mission. Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt wurde, erfordert das Retrieval von stratosphärischem NO die Berücksichtigung von thermosphärischen NO in der Strahlungsübertragung, welches sich in Vibrations-, Rotations-, und Spin-non-LTE befindet. Außerdem ist eine nicht zu vernachlässigende Beeinflussung stratosphärischer NO Vibrationspopulationen durch die Photolyse von NO_2 gegeben. Stratosphärisches NO läßt sich daher nur mit einem speziellen non-LTE Retrievalansatz wie in Kapitel 8 beschrieben aus Emissionsspektren ableiten.

Weitere atmosphärische Parameter, die aus MIPAS-ENVISAT Spektren bestimmt werden können, sind die Profile von NO und kinetischer Temperatur in der Thermosphäre. Diese Parameter müssen simultan abgeleitet werden, da das Spektrum der NO Fundamentalbande von beiden Größen gleichermaßen beeinflusst wird. Unabhängige spektrale Information über die Temperatur ist durch die temperaturabhängige Rotationsstruktur der einzelnen P- und R-Zweige der NO Fundamentalbande gegeben. Da diese Struktur durch die non-LTE Rotationszustandsverteilung von NO bestimmt ist, ist auch in diesem Fall die Anwendung des hier entwickelten non-LTE Retrievalansatzes notwendig. Die wissenschaftliche Wert der Bestimmung von NO Konzentration und Temperatur in der Thermosphäre liegt in der hohen Bedeutung dieser Parameter für das Verständnis von energetischen, dynamischen und chemischen Prozessen in diesem atmosphärischen Höhenbereich. Der Abwärtstransport von thermosphärischem NO in der Polarnacht wurde in der letzten Zeit häufig als eine Quelle stratosphärischen NO_x diskutiert [14]. Eine genaue-

re Erforschung dieses Phänomens setzt die Quantifizierung von thermosphärischen NO voraus.

Weiterhin soll untersucht werden, ob relevante NO non-LTE Parameter aus MIPAS-ENVISAT Spektren abgeleitet werden können. Zum einen wird das Retrieval der chemischen $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch die NO_2 Photolyse in der Stratosphäre untersucht. Die genauere Quantifizierung dieses Parameters aus MIPAS-ENVISAT Daten erlaubt neben dem verbesserten Verständnis der NO non-LTE Zustandsverteilung Aussagen über die zeitliche Variabilität der NO_2 Photolyserate. Die notwendige spektrale Information über den Vibrationsgrundzustand von NO wird indirekt durch das simultane Retrieval vom NO Volumenmischungsverhältnis ausgenutzt. Zum anderen wird die Ableitbarkeit der thermosphärischen $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktionsrate durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$ überprüft. Die hohe Variabilität dieses Parameters stellt eine große Fehlerquelle für die Modellierung der NO non-LTE Zustandsverteilung dar. Eine bessere Kenntnis dieser Produktionsrate liefert außerdem einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der chemischen Prozesse in der Thermosphäre. Die $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktionsrate durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2$ wird simultan mit der Temperatur und der NO Konzentration abgeleitet. Spektral unabhängige Information ist durch die charakteristische Rotationsproduktzustandsverteilung dieser Reaktion mit Werten von T_J zwischen 3000 und 5000 K (siehe Kapitel 5) gewährleistet.

Die Untersuchung der Ableitbarkeit der oben genannten Parameter aus MIPAS-ENVISAT Daten wird mit Hilfe der in Kapitel 8 vorgestellten diagnostischen Hilfsmittel durchgeführt. Da keine vertrauenswürdige a priori Information über die Kovarianzen von NO und thermosphärischen T_{kin} Profilparametern vorhanden ist, wird der Regularisierungsterm \mathbf{R}_1 entsprechend dem Tikhonov-Verfahren gewählt. Der optimale Wert des Regularisierungsparameters λ wird durch Untersuchung des Gesamtretrievalfehlers unter Variation dieses Parameters bestimmt. Da in der linearen Fehlerabschätzung der Regularisierungsterm \mathbf{R}_2 keine Rolle spielt, gelten die Untersuchungsergebnisse gleichermaßen für eine Optimum Estimation oder eine Tikhonov Regularisierung.

Die Berechnung der Kovarianzmatrix der Messung \mathbf{S}_y erfolgt gemäß einem von Clarmann und Echle vorgeschlagenen Verfahren [80] aus der apodisierten Apparatefunktion und dem NESR-Wert des MIPAS Instrumentes. Die Halbwertsbreite des apodisierten Apparateprofils (spektrale Auflösung) beträgt gemäß den Spezifikationen des MIPAS Instrumentes 0.05 cm^{-1} . Der zu erwartende NESR-Wert des apodisierten Spektrums ist bei $5.3 \mu\text{m}$ mit $3 \text{ nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ vorgegeben.

Zur Berechnung der Glättungsfehler wurde die Kovarianzmatrix der NO Profilparameter durch eine mittlere Schwankungsbreite von 100% und einer vertikalen Skalenhöhe von 12 km oberhalb 80 km und 6 km im Höhenbereich 0-80 km abgeschätzt. Die hoch angesetzte Schwankungsbreite soll der bisher beobachteten und modellierten starken horizontalen und zeitlichen Variabilität von NO Rechnung tragen. In der Stratosphäre entspricht die angenommene Skalenhöhe den typischen klimatologischen Werten. In der Thermosphäre ist eine gegenüber der Klimatologie geringe Skalenhöhe angesetzt, welche die hohe chemische Variabilität von NO in der Thermosphäre berücksichtigen soll. Für die Kovarianzmatrix der kinetischen Temperatur in der Thermosphäre wird dagegen eine mittlere Schwankungsbreite von 20% und eine Skalenhöhe von 24 km verwendet. Es sei darauf hingewiesen, daß die abgeschätzten Werte nicht die Variabilität der Parameter mit der geographischen Breite oder der Jahres-/Tageszeit wiedergeben, sondern statistische Schwankungserscheinungen

für eine gegebene geophysikalische Situation beschreiben sollen.

Bei der Untersuchung der Ableitbarkeit der oben genannten Parameter werden eine Vielzahl systematischer Fehlerquellen berücksichtigt. Dazu ist eine Abschätzung der Unsicherheit der verantwortlichen a priori Parameter des non-LTE- und Vorwärtsmodells notwendig. Als interferierende Gase im $5.3 \mu\text{m}$ Spektralbereich wurden H_2O , CO_2 , O_3 und N_2O identifiziert (vergleiche Kapitel 6). Da außer CO_2 diese Gase für die standardmäßige Auswertung der MIPAS-ENVISAT Daten vorgesehen sind, wurden deren Profilsicherheiten mit der zu erwartenden Retrievalgenauigkeit der MIPAS-ENVISAT on-line Auswertung [11] abgeschätzt. Die Genauigkeiten liegen im relevanten Höhenbereich (10-50 km) bei 10% (O_3), 15% (H_2O) und 15% (N_2O). Aufgrund der geringen Variabilität von CO_2 in der Stratosphäre wird dieses Interferenzgas in der Fehleranalyse für das NO Retrieval vernachlässigt. Auch für die Unsicherheit des T_{kin} Profils von ± 2 K für Höhen < 50 km wird auf Retrievalfehlerabschätzungen von [11] zurückgegriffen. In der Thermosphäre wird die Temperaturunsicherheit mit ± 50 K abgeschätzt. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des zu erwartenden Retrievalfehlers der thermosphärischen Temperatur (siehe Abschnitt 9.3). Eine weitere Fehlerquelle ist die Unsicherheit in der instrumentellen Einstellung des Sehstrahls. Die zu erwartende Standardabweichung der relativen Durchlaufhöhe des Sehstrahls am Tangentenpunkt (Line Of Sight, LOS) bezüglich benachbarter Geometrien beträgt laut MIPAS Spezifikation 300 m.

Weiterhin werden in dieser Untersuchung systematische Fehler durch Unsicherheiten in den non-LTE Modellparametern erfaßt. Der Einfluß vieler non-LTE Prozesse auf die NO Zustandsbilanz ist durch zwei Größen beeinflusst: zum einen durch die prozeßspezifischen

Tabelle 9.1: In dieser Untersuchung berücksichtigte systematische Fehlerquellen.

Fehlerquelle	Bezeichnung	Unsicherheit	Vorzeichen bei Berechnung der Spektren
Interferenzgase	H_2O	15%	+
	O_3	10%	+
	N_2O	15%	+
kinetische Temperatur	T(< 100km)	2 K (< 60km) 20 K (60 – 100km)	+
	T(> 100km)	50 K	+
Abweichung des Sehstrahls am Tangentenpunkt	LOS	300 m	-
Wolkenobergrenze	Wolken	3 km	+
chem. NO Anregung	$\text{NO}_2+h\nu$	14.1%	+
	$\text{N}+\text{O}_2$	100%	+
VT-/VV-Raten	NO-O	28.3%	+
	NO-O ₂	10% (>100 km) 22.3% (>100 km)	+
RT-Raten	RT/a ₁	20%	+
	RT/β	0.05	-

Parameter (z.B. Ratenkoeffizienten), zum anderen durch Profilparameter der am Prozeß beteiligten Teilchensorten. Streng genommen sind Unsicherheiten in prozeßspezifischen Parametern als Modellfehler zu werten. Auf der anderen Seite sind viele Unsicherheiten dieser Parameter durch statistische Variabilität bedingt (z.B. $\text{N}+\text{O}_2$ Reaktionsrate, Unsicherheiten im Wolkenbedeckungsgrad). Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Unsicherheiten von non-LTE Modellparametern als systematische Fehlerquellen behandelt. Es ist also zu beachten, daß hier getroffene Abschätzungen bezüglich der Retrievalfehler durch Ungenauigkeiten der non-LTE Modellparameter keine Maximalfehler, sondern mittlere Fehler darstellen. Die Unsicherheiten in der Quantifizierung folgender non-LTE Prozesse sollen hier als systematische Fehlerquelle für das Retrieval thermosphärischer Parameter von MIPAS Spektren untersucht werden: a) die NO_2 Photolyse, b) die Strahlungsanregung durch Absorption troposphärischer Strahlung (Wolkenbedeckungsgrad), c) die Reaktion $\text{N}+\text{O}_2$, d) VT- und VV-Prozesse, und e) RT-Prozesse. Der Fehler der NO_2 Photolyserate (Produktzustandsverteilung inbegriffen) wird mit 10% abgeschätzt. Für das NO_2 Volumenmischungsverhältnis wird entsprechend der MIPAS Retrievalfehlerabschätzungen [81] ebenfalls ein Fehler von 10% angesetzt. Die Unsicherheit in der Bestimmung troposphärischer Bewölkung wird durch Erhöhung der Wolkenobergrenze um 3 km simuliert. Aufgrund der hohen Variabilität der NO Produktion durch die Reaktion $\text{N}+\text{O}_2$ in der Thermosphäre wird hier ein Fehler von 100% angenommen. Die Unsicherheiten in den VV- und VT-Raten der Stoßsysteme $\text{NO}-\text{O}$ und $\text{NO}-\text{O}_2$ sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Aufgrund der im Rahmen der CRISTA Auswertung festgestellten Diskrepanz zwischen der gemessenen O Konzentration und MSIS Modellrechnungen [82] in der Thermosphäre wird hier eine relativ hohe Unsicherheit in der O und O_2 Konzentration von 20% angesetzt. Eine O_2 Variabilität in der unteren Atmosphäre ist vernachlässigbar. Relevante RT-Prozeßparameter sind die Parameter a_1 und β , deren Unsicherheiten in Abschnitt 6.5 beschrieben sind. Eine Zusammenfassung sämtlicher hier berücksichtigter systematischer Fehlerquellen ist in Tabelle 9.1 enthalten. Die dort gegebenen Bezeichnungen werden im folgenden als Abkürzungen verwendet.

In den nächsten Abschnitten wird die Ableitbarkeit atmosphärischer Parameter aus MIPAS Spektren für a) das Retrieval von stratosphärischen NO Profilen, b) das simultane Retrieval von chemischer $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktion und stratosphärischen NO, und c) das simultane Retrieval von der $\text{NO}(\nu \geq 1)$ Produktion durch $\text{N}+\text{O}_2$, NO und T_{kin} in der Thermosphäre untersucht. In allen Fällen wird ein skalarer instrumenteller Offset als zusätzlicher Retrievalparameter berücksichtigt. Werden im Retrieval Spektren mit Tangentenhöhen < 30 km verwendet, so geht auch ein als frequenzunabhängig angenommenes Aerosolkontinuum in den Retrievalvektor ein.

9.1 Retrieval von stratosphärischen NO Profilen

Die Ableitbarkeit von stratosphärischen NO Profilen aus MIPAS Messungen wurde für den sogenannten erweiterten Standardbeobachtungsmodus untersucht. In diesem Modus werden Meßgeometrien zwischen 5 und 53 km Tangentenhöhe mit einem vertikalen Abstand von 3 km, sowie zwei zusätzliche Geometrien mit Tangentenhöhen von 60 und 70 km verwendet. Zusätzlich wurde auch in einem Testszenario der Einfluß der oberen Grenze des Höhenbereichs der Messung durch Weglassen der beiden obersten Geometrien überprüft.

Aufgrund der zeitlichen Überlappung der ENVISAT Mission mit dem Maximum des solaren Zyklus sind die Untersuchungen für die Referenzatmosphären MD-H und PS-H durchgeführt worden. Die Möglichkeit eines NO Retrievals unter unbeleuchteten Verhältnissen wurde von vorneherein verworfen. Die non-LTE und Vorwärtsmodellparameter wurden analog zu der in Abschnitt 6.11 beschriebenen Simulation von MIPAS Spektren gewählt, allerdings wurde zusätzlich das Interferenzgas N_2O und ein Aerosolkontinuum unterhalb von 30 km berücksichtigt. Das N_2O Volumenmischungsverhältnis wurde der US Standard Atmosphäre entnommen. Die verwendeten optische Dicken für atmosphärisches Aerosol sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Der Vektor der Retrievalparameter beinhaltet

- NO Profilparameter zwischen 5 und 200 km in einem vertikalen Abstand von 3 km (Parameter 1-66),
- Aerosolkontinuum zwischen 5 und 29 km mit vertikalen Abstand von 3 km (Parameter 67-75), und
- einen skalaren instrumentellen Offset (Parameter 76).

Es ist einleuchtend, daß aufgrund der fehlenden unabhängigen spektralen Information über die vertikale NO Verteilung oberhalb des Meßbereichs eine Regularisierung beim Retrieval notwendig ist. Auf die Berücksichtigung von thermosphärischem NO im Retrievalvektor kann aber wegen dessen starker Beeinflussung der Spektren nicht verzichtet werden.

Bei der Microwindowauswahl und in der Retrievalfehlerabschätzung wurden die systematischen Fehlerquellen H_2O , O_3 , N_2O , $T(< 100 \text{ km})$, $T(> 100 \text{ km})$, LOS, Wolken, $NO_2+h\nu$, $N+O_2$, $NO-O$, $NO-O_2$, RT/a_1 und RT/β berücksichtigt. Microwindows wurden im Frequenzbereich $1800 - 1940 \text{ cm}^{-1}$ ausgewählt. Hierbei wurde jedoch die Region des NO Q-Zweiges, sowie von einzelnen besonders stark durch H_2O Linien kontaminierten Übergängen aus der Selektion ausgeschlossen. Das Ergebnis der Auswahl für die geophysikalischen Situationen MD-H und PS-H ist in Abbildung 9.1 zu sehen. Im Frequenzbereich $1820 - 1850 \text{ cm}^{-1}$ ist für niedrige Tangentenhöhen eine geringere Zahl an Microwindow vorhanden als in anderen Bereichen. Das liegt an starken Interferenzen zwischen NO und H_2O Linien. Ähnliches trifft für den Bereich der $11102 \leftarrow 00001 \text{ CO}_2$ Bande bei 1910 bis 1930 cm^{-1} zu.

Es wurden statistische, systematische und Glättungsfehler der NO Profilparameter, sowie Auflösungsmatrizen für Regularisierungsfaktoren $\lambda = 10^\kappa$ mit $\kappa = -6, -3, \dots, 3$ berechnet. Höhenabhängige vertikale Auflösungen wurden aus den Auflösungsmatrizen bestimmt. Da beim Retrieval eines einzelnen Profils bei identischer Definition des vertikalen Parameterrasters und des Tangentenhöhenrasters der Meßgeometrien eine vollständig diagonale Struktur der Auflösungsmatrix (siehe Abbildung 9.3) und damit die vertikale Auflösung zwangsläufig dem Parameterabstand entspricht, wurde diese für ein 'ausgedünntes' Tangentenhöhenraster berechnet. Dazu wurde bis zu einer Tangentenhöhe von 53 km jede zweite Meßgeometrie aus dem Meßvektor entfernt.

Statistische und Dämpfungsfehler, sowie vertikale Auflösungen der NO Profilparameter für MD-H Bedingungen sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Zwischen 8 und 40 km liegen die statistischen Fehler $\Delta_k^{st} \vec{x}$ bei ca. 10^{-3} ppmv. In diesem Höhenbereich ist kein Einfluß der

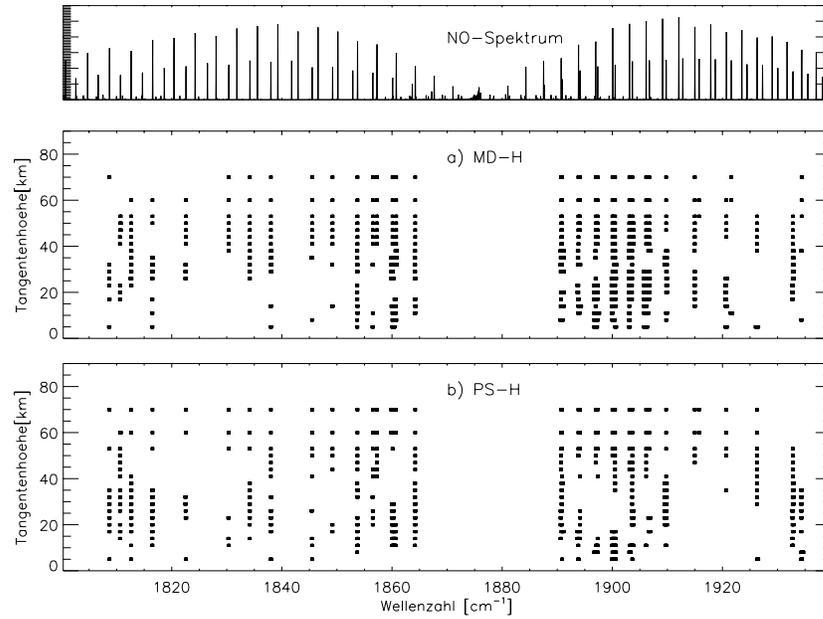


Abbildung 9.1: Ergebnis der Microwindowauswahl für das stratosphärische NO Retrieval bei den geophysikalischen Situationen MD-H (a) und PS-H (b).

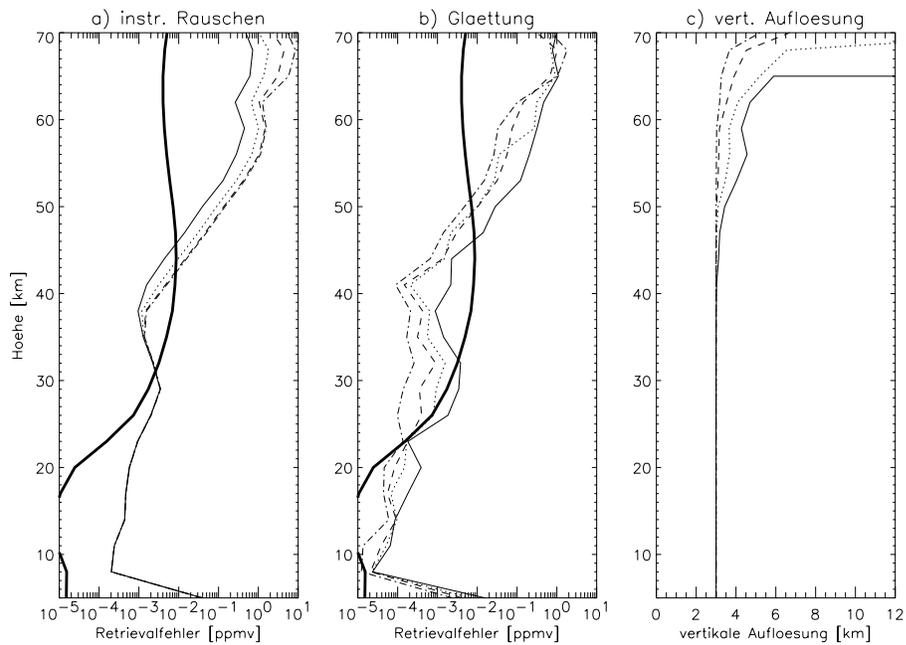


Abbildung 9.2: Statistische (a) und Glättungsfehler (b), sowie vertikale Auflösungen (c) der Profilparameter im stratosphärischen NO Retrieval für MD-H Bedingungen und verschiedene Werte für den Regularisierungsfaktor $\lambda = 1$ (durchgezogen), 0.1 (gepunktet), 0.01 (gestrichelt) und 0.001 (strich-punktirt). Die dick durchgezogene Linie repräsentiert das NO Profil.

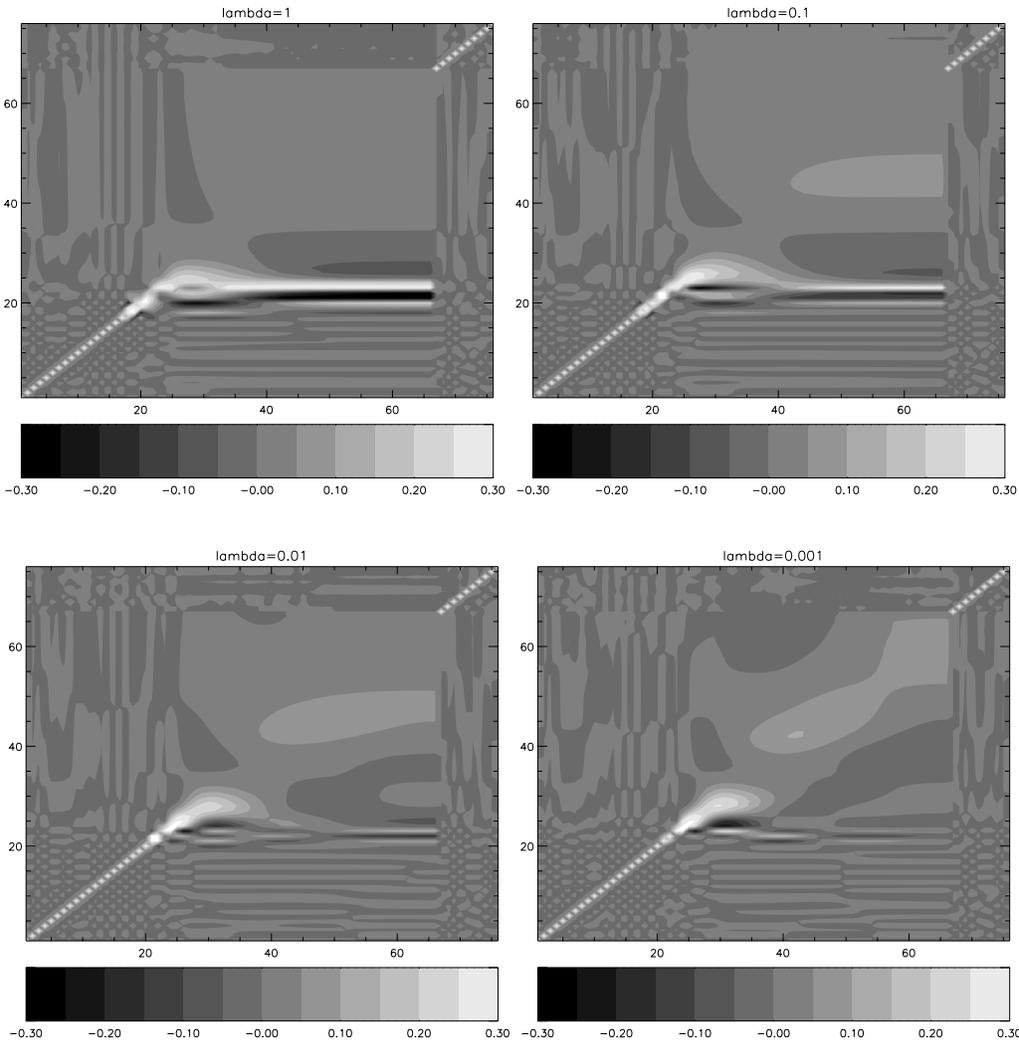


Abbildung 9.3: Auflösungsmatrizen des stratosphärischen NO Retrievals für Regularisierungsfaktoren $\lambda = 1, 0.1, 0.01$ und 0.001 . Der Wertebereich ist zur besseren Darstellung der Struktur auf -0.3 bis 0.3 begrenzt. Die Abzissen geben die Parameternummerierung i, j der Matrixelemente $A_{i,j}$ wieder (i vertikal, j horizontal). Das NO-Profil liegt im Bereich 1-66, das Kontinuumsprofil zwischen 67 und 75 und der Offset Parameter ist Nr. 76. Die Nummerierung der Profilparameter steigt mit der zugeordneten Höhe an. Im vertikalen Meßbereich liegen NO Profilparameter 1 bis 21.

Regularisierung auf diese Fehlerquelle festzustellen. Oberhalb 40 km steigen die statistischen Fehler mit der Höhe an, wobei einleuchtenderweise die geringsten Fehler bei stärkster Regularisierung erreicht werden. Glättungsfehler $\Delta_k^{reg} \vec{x}$ nehmen oberhalb von 8 km mit der Höhe zu. Hier ist die Abhängigkeit von der Regularisierungsstärke entgegengesetzt zum statistischen Fehler. Die Ursache der Glättungsfehler des NO Profils innerhalb des vertikalen Meßbereichs liegt weniger in der Unfähigkeit des Retrievals, lokale Profilschwankungen zu reproduzieren (hier liegt schließlich eine schwache Regularisierung vor), als vielmehr an der Fehlerfortpflanzung von Profilsicherheiten oberhalb des Meßbereichs. Dies ist auch

in der Auflösungsmatrix anhand der 'Wellenstruktur' im Parameterbereich $i < 20$ und $j > 20$ (siehe Abbildung 9.3) dokumentiert.

Die vertikale Auflösung des Parameterprofils ist trotz 'Ausdünnung' des Meßvektors bis zu einer Höhe von 40 km identisch mit dem vertikalen Parameterabstand. Es zeigt sich, daß durch die Reduktion des Meßvektors bei den hier verwendeten Werten von λ keineswegs stärker regularisiert wird. Die Folge davon sind bis zu einem Faktor 10 erhöhte statistische Fehler. Bei Annäherung an die Obergrenze des Meßbereichs verschlechtert sich jedoch die vertikale Auflösung.

Systematische Fehler $\Delta^{sy}\vec{x}$ der NO Profilparameter sind in den Abbildungen 9.4 und 9.5 für eine Regularisierungsstärke von $\lambda = 0.1$ zu sehen. Diese Fehler werden zur besseren Abschätzung ihrer Bedeutung relativ zum statistischen Fehler angegeben. Eine nennenswerte Beeinträchtigung des Retrievalergebnisses durch Interferenzgase ist nur durch H_2O zu erwarten. Hier nehmen die NO Retrievalfehler in der Stratosphäre bis zu 50% des statistischen Fehlers an. Eine besonders kritische Fehlerquelle ist die kinetische Temperatur in der unteren Atmosphäre mit NO Retrievalfehlern bis zu 200% des statistischen Fehlers oberhalb von 20 km. Unsicherheiten der thermosphärischen Temperatur wirken sich jedoch kaum auf das Retrieval aus. Fehler durch mangelhafte Bestimmung der Meßgeometrie wirken sich oberhalb 20 km mit Werten bis zu 100% des statistischen Fehlers aus. Dieser Fehler wurde durch Absenkung aller Tangentenhöhen um 300 m (siehe Tabelle 9.1) bei der Meßvektorsimulation berechnet. Da sich der LOS Fehler auf relative Abweichungen zwischen den einzelnen Tangentenhöhen bezieht, ist diese Fehlerabschätzung nicht ganz korrekt. Weitergehende Untersuchungen durch LOS Fehlerberechnung bei Variation einzelner Tangentenhöhen zeigen jedoch, daß Fehler durch einzelne Variationen der Tangentenhöhen zwischen 8 und 14 km die selbe Größenordnung wie der in Abbildung 9.4 gezeigte LOS Fehler besitzen, während Variationen stratosphärischer Tangentenhöhen einen demgegenüber vernachlässigbaren Einfluß auf das Retrieval haben. Die Reduktion des Meßvektors auf Tangentenhöhen > 15 km würde daher eine Beeinträchtigung der Ableitungsergebnisse durch LOS Fehler weitgehend vermeiden.

Unsicherheiten in den non-LTE Modellparametern wirken sich gegenüber den LOS und $T(< 100 \text{ km})$ Fehlern in einem weitaus geringeren Maße auf das NO Retrieval aus. Die stärkste Beeinträchtigung des Retrievals von stratosphärischem NO wird durch eine fehlerhafte Quantifizierung der Stoßanregung durch NO-O mit bis zu 80% des statistischen Fehlers erzeugt. Bei allen anderen Prozeßungenauigkeiten liegt dieser Fehleranteil bei 10 bis 20%. Insbesondere der Einfluß einer mangelhaften Quantifizierung des troposphärischen Bewölkungsgrades auf das NO Retrieval ist gering.

Relative Gesamtfehler des stratosphärischen NO Retrievals sind in Abbildung 9.6 für eine Regularisierungsstärke von $\lambda = 0.1$ zu sehen. Eine Retrievalgenauigkeit unter 100% ist nur im Bereich zwischen 30 und 45 km zu erwarten. Die geringsten Gesamtfehler von 35% (MD-H) und 55% (PS-H) werden bei 35 km erreicht. Vergleicht man die einzelnen Fehlerkomponenten, so läßt sich ein geringer Einfluß von systematischen Fehlern durch non-LTE Modellunsicherheiten und Glättungsfehlern feststellen. Den größten Anteil nehmen $\Delta_{st}\vec{x}$ und die systematischen Fehler $T(>100 \text{ km})$ und LOS ein. Beim NO Retrieval im Polarsommer sind systematische Fehler besonders problematisch. Das liegt allerdings an der Tatsache, daß die absoluten statistischen Fehler in diesem Fall 30-50% geringer sind als bei MD-H, während der Absolutwert der systematischen Fehler bei beiden geophysi-

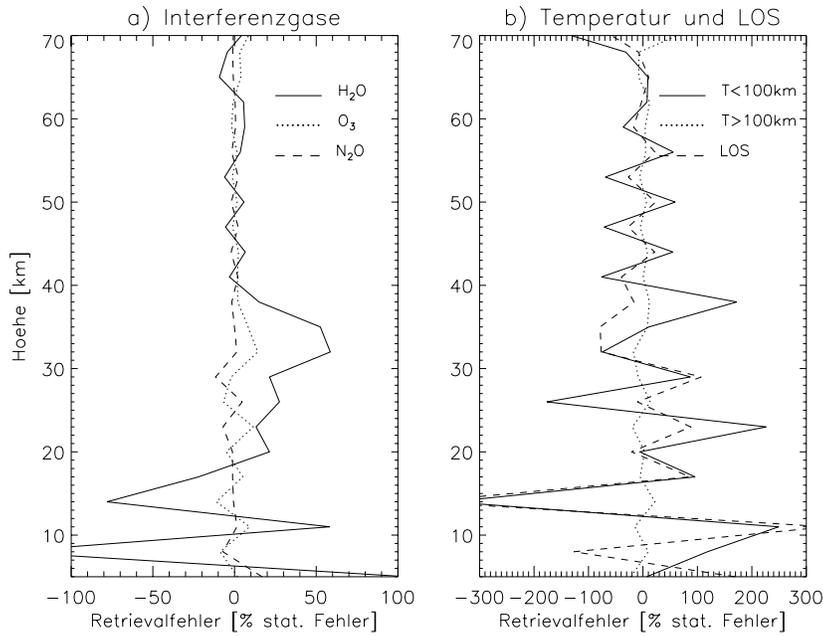


Abbildung 9.4: Systematische Fehler der NO Profilparameter im stratosphärischen NO Retrieval relativ zu den statistischen Fehlern für MD-H Bedingungen durch Unsicherheiten der Interferenzgase (a), sowie der kinetischen Temperatur und der minimalen Sichtlinienhöhe (LOS) (b). Die Werte beziehen sich auf einen Regularisierungsfaktor von $\lambda = 0.1$.

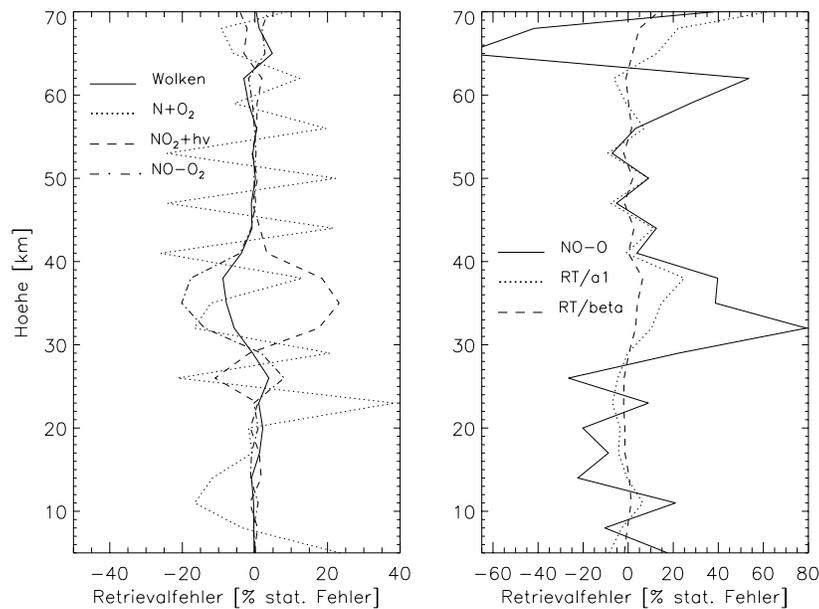


Abbildung 9.5: Systematische Fehler der Profilparameter im stratosphärischen NO Retrieval relativ zu den statistischen Fehlern für MD-H Bedingungen durch Unsicherheiten verschiedener non-LTE Parameter (vergleiche Tabelle 9.1). Die Werte beziehen sich auf einen Regularisierungsfaktor von $\lambda = 0.1$.

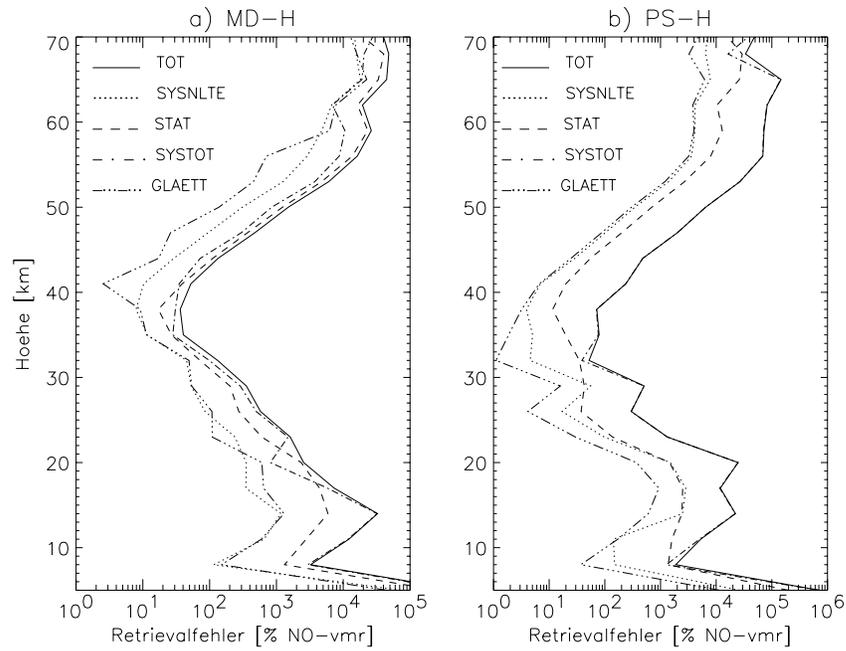


Abbildung 9.6: Relativer Gesamtretreivfehler des stratosphärischen NO Retrievals (TOT), sowie Aufschlüsselung nach systematischen non-LTE Modellfehlern (SYS(non-LTE)), gesamten systematischen Fehler (SYS(tot)), statistischen (STAT) und Glättungsfehler (GLAETT) für MD-H (a) und PS-H (b) bei einem Regularisierungsfaktor von $\lambda = 0.1$.

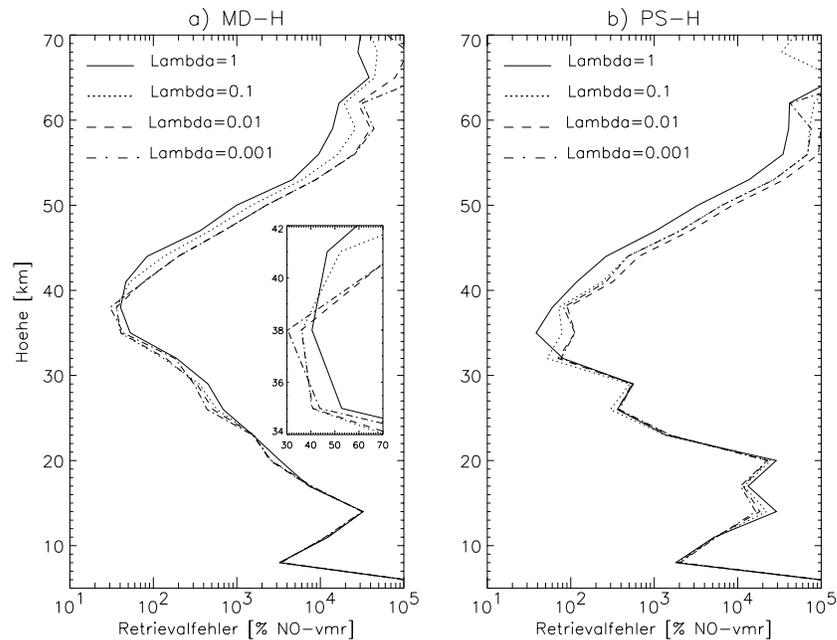


Abbildung 9.7: Relativer Gesamtretreivfehler des stratosphärischen NO Retrievals für MD-H (a) und PS-H (b) bei verschiedenen Regularisierungsfaktoren λ .

kalischen Situationen vergleichbar ist.

Die optimale Regularisierungsstärke wurde durch Vergleich der Gesamtretrievalfehler unter Variation des Wertes von λ festgelegt (siehe Abbildung 9.7). Allgemein zeigt sich eine Verbesserung des Retrievalergebnisses oberhalb 40 km durch Erhöhung der Regularisierungsstärke, während unterhalb dieser Höhe niedrige λ -Werte die besseren Resultate erzielen. Dieses Verhalten ist oberhalb 40 km durch die starke Zunahme der statistischen Fehler mit sinkender Regularisierungsstärke geprägt. Unterhalb wirkt sich eine Variation von λ nur auf den Glättungsfehler aus. Für mittlere Breiten liegt die optimale Regularisierungsstärke bei $\lambda = 0.1$. Beim NO Retrieval im Polarsommer wird hingegen mit $\lambda = 1$ das günstigste Ergebnis erzielt. Hier zeigt sich ein positiver Einfluß der Glättung auf die relativ hohen systematischen Retrievalfehler. Insbesondere die 'oszillierenden' Fehlerprofile durch Unsicherheiten der kinetischen Temperatur (siehe Abbildung 9.4) werden durch stärkere Regularisierung verkleinert.

Die Notwendigkeit zur Berücksichtigung relevanter non-LTE Prozesse im stratosphärischen NO Retrieval wurde durch die Berechnung von Retrievalfehlern aufgrund der Vernachlässigung dieser Effekte in der Modellierung der Spektren überprüft. Bei Nichtberücksichtigung von Rotations-Spin-non-LTE in der Thermosphäre werden hohe Abweichungen im abgeleiteten NO Profil erwartet, die den statistischen Retrievalfehler um 200-400% (MD-H), bzw. bis zu 700% (PS-H) überschreiten (siehe Abbildung 9.8). Auch durch die Berücksichtigung der NO_2 Photolyse im non-LTE Modell können bei MD-H Bedingungen Profilgenauigkeiten bis zu 200% des Rauschfehlers vermieden werden. Im polaren Sommer ist dieser Wert mit 100% niedriger, da in diesem Fall die NO Anregung durch NO_2 Photolyse aufgrund des höheren NO/NO_2 Verhältnisses geringer ist. Die Existenz von $\text{NO}(\nu > 2)$ in non-LTE Emissionen in simulierten MIPAS Spektren, die in Abschnitt 6.11 demonstriert wurde, deutet auf die Notwendigkeit ihrer Berücksichtigung im stratosphärischen non-LTE Retrieval hin. Daher wurde hier der mögliche Retrievalfehler durch Vernachlässigung von non-LTE Abweichungen der $\text{NO}(\nu = 3, J, \Omega)$ Populationen bestimmt. Die resultierenden Werte von 80% (MD-H), bzw. bis zu 400% des statistischen Retrievalfehlers sprechen für die Berücksichtigung von $\text{NO}(\nu = 3)$ im non-LTE Modell. Da in der HITRAN Datenbank nur Liniendaten für $\text{NO}(\nu = 3, J < 35, \Omega)$ Emissionen eingetragen sind, jedoch gerade auch für Linien mit $J > 35$ eine hohe Intensität und eine Interferenz mit $\text{NO}(\nu = 1)$ Emissionslinien zu erwarten ist, wird zusätzliche spektroskopische Information benötigt.

Der Einfluß einer Reduktion des vertikalen Meßbereichs von 5-70 km auf 5-53 km auf das stratosphärische NO Retrieval ist in Abbildung 9.9 dokumentiert. Hier werden statistische, Glättungs- und Gesamtretrievalfehler für beide Beobachtungsszenarios bei MD-H Bedingungen miteinander verglichen. Es zeigt sich eine starke Erhöhung der Glättungsfehler oberhalb 35 km bei Reduktion des Meßbereichs, jedoch ein geringer Einfluß auf die statistischen Fehler. Der absolute Gesamtfehler erhöht sich bei Begrenzung des Meßbereichs auf 5-53 km um einen Faktor 1.2 bis 1.7. Dadurch wird die relative Ableitungsgenauigkeit z.B. bei 40 km von 70% (gegenüber 40% bei Verwendung des vollständigen Meßvektors) verschlechtert. Werden Spektren der Tangentenhöhen 60 und 70 km im Meßvektor nicht berücksichtigt, so ist aufgrund der fehlenden Höheninformation eine stärkere Regularisierung notwendig, die zu einer erhöhten Fehlerfortpflanzung durch thermosphärische Profilschwankungen führt. In einer vorangegangenen Studie [83] wurde dieser Effekt für einen

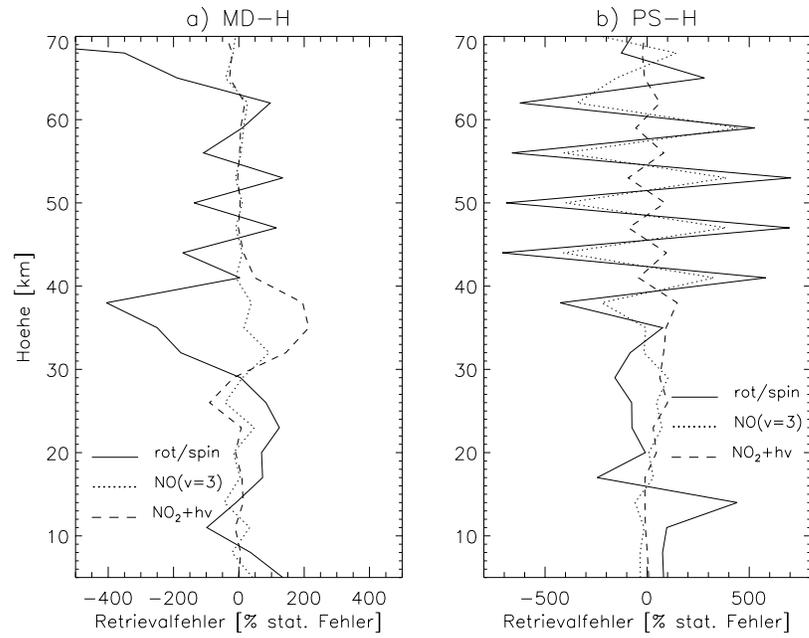


Abbildung 9.8: Modellfehler des stratosphärischen NO Retrievals für MD-H (a) und PS-H (b) relativ zu den statistischen Fehlern durch Vernachlässigung von Rotations-Spin-non-LTE (rot/spin), non-LTE Abweichungen der NO($\nu = 3, J, \Omega$) Populationen (NO($\nu = 3$)) und NO₂ Photolyse (NO₂+ $h\nu$).

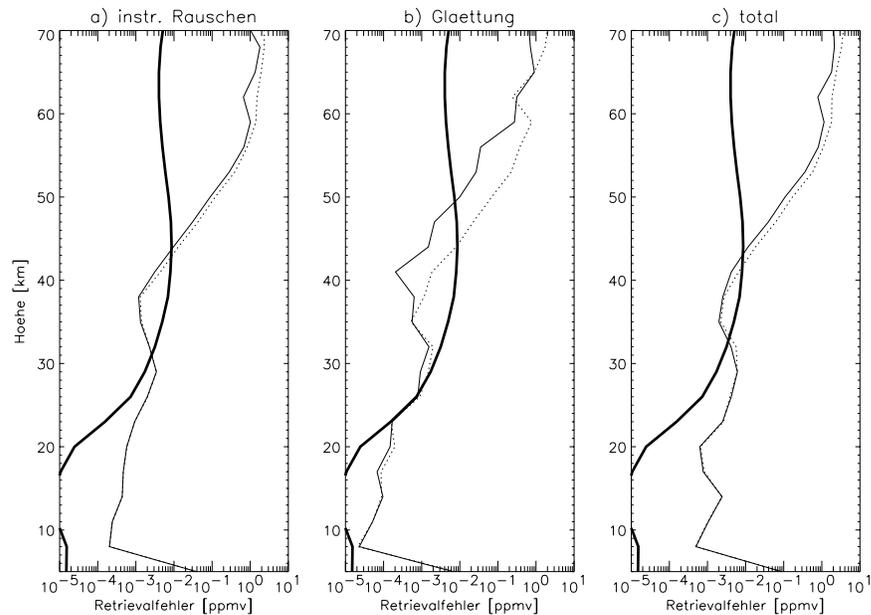


Abbildung 9.9: Statistische (a), Glättungs- (b) und Gesamtretrievalfehler (c) des stratosphärischen NO Retrievals für MD-H Bedingungen mit $\lambda = 0.1$ bei einem vertikalen Meßbereich von 5-70 km (durchgezogen) und 5-53 km (gepunktet). Die durchgezogene Linie repräsentiert das NO Profil.

nichtregularisierenden global fit Retrievalansatz untersucht. Bei Verwendung eines nicht-regularisierenden Verfahrens muß die NO Profilform oberhalb des vertikalen Meßbereichs aufgrund der fehlenden Höheninformation vorgegeben werden. Das führt zu einer wesentlich stärkeren Fehlerfortpflanzung durch thermosphärische Profilschwankungen, da eine Fehlerkompensation oberhalb des abgeleiteten Profilsbereichs nicht möglich ist. In [83] wurde eine enorme Verschlechterung der global fit Retrievalergebnisse durch thermosphärische Profilschwankungen bei Begrenzung des vertikalen Meßbereichs auf 5-55 km gegenüber 5-70 km festgestellt. 100% Variationen der NO Konzentration in 150 km Höhe führten bei einem Meßbereich von 5-55 km zu Abweichungen des abgeleiteten stratosphärischen Profils bis zu 2000% des statistischen Fehlers, während dieser Wert bei Verwendung von Tangentenhöhen bis 70 km nur 50% betrug. Thermosphärische Profilschwankungen ließen sich im ersten Fall nicht durch Skalierung des Profils oberhalb 55 km kompensieren, da dadurch auch die NO Konzentration im Bereich 55-70 km geändert wurde. Über diesen Profilsbereich ist aber aufgrund der unterschiedlichen Temperatur in Thermosphäre und Stratosphäre unabhängige spektrale Information vorhanden. Bei Erweiterung des vertikalen Meß- und Parameterbereichs auf 5-70 km ist dagegen dieses Problem umgangen. Andererseits sollte die Einführung eines zusätzlichen Retrievalparameters zur unabhängigen Skalierung des NO Profils zwischen 55 und 70 km die extrem hohen global fit Retrievalfehler durch Profilsicherheiten beim reduzierten vertikalen Meßbereich drastisch absenken. In dem hier vorgeschlagenen regularisierenden Retrievalansatz wird diese Problematik umgangen, da durch die Regularisierung implizit eine Abwägung zwischen spektraler Information und Glättung stattfindet. Profilschwankungen oberhalb des vertikalen Meßbereichs werden dadurch weitgehend in dem zugeordneten Parameterbereich kompensiert. Das ist sehr schön an der starken 'Wellenstruktur' in der Auflösungsmatrix für $i > 21$, also direkt oberhalb des Meßbereichs zu sehen (siehe Abbildung 9.3).

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse für das stratosphärische NO Retrieval aus MIPAS-ENVISAT Spektren unter non-LTE ziehen:

- Die Ableitung von stratosphärischem NO ist generell möglich, jedoch ist insbesondere aufgrund des schwachen spektralen Signales der NO Fundamentalbande die zu erwartende Retrievalgenauigkeit gering. Die Nachweisgrenze (100% relative Genauigkeit) von NO aus Einzelmessungen wird bei einer vertikalen Auflösung von 3 km nur in der oberen Stratosphäre (30 - 45 km) unterschritten. Die Mittelung von Ergebnissen aus 12-25 Einzelmessungen ist erforderlich, um in diesem Höhenbereich eine 10% Genauigkeit des abgeleiteten NO Volumenmischungsverhältnisses zu erzielen. Diese Genauigkeit ist zur wissenschaftlichen Interpretation der Retrievalergebnisse wünschenswert. Die Mittelung der abgeleiteten NO Profile für geophysikalisch vergleichbare Bedingungen reduziert jedoch erheblich die horizontale und zeitliche Auflösung der NO Datenprodukte. In der unteren Stratosphäre, bzw. in der Tropopausenregion ist zum Nachweis von NO in MIPAS Spektren die Mittelung der Retrievalergebnisse von 100 - 1000 Einzelmessungen erforderlich, so daß in diesem Höhenbereich nur Information über zonale Mittelwerte zu erwarten ist.
- Die Genauigkeit des stratosphärischen NO Retrievals ist erheblich durch Unsicherheiten der a priori Information über die kinetische Temperatur in der unteren und mittleren Atmosphäre eingeschränkt. Die Qualität von NO Datenprodukten der MIPAS-

ENVISAT Mission ist daher eng an die Qualität des vorhergehenden T_{kin} Retrievals geknüpft.

- Retrievalfehler durch Unsicherheiten der LOS könnten durch Reduktion des Meßvektors auf Tangentenhöhen oberhalb 15 km erheblich reduziert werden.
- Unsicherheiten der non-LTE Modellparameter stellen eine sekundäre Fehlerquelle dar. Zur Optimierung des stratosphärischen NO Retrievals wäre jedoch eine höhere a priori Genauigkeit der thermosphärischen O Konzentration, sowie die Bereitstellung zusätzlicher spektroskopischer Daten über $\text{NO}(\nu \geq 3)$ Emissionslinien wünschenswert.
- Der hier vorgeschlagene non-LTE Retrievalansatz vermeidet erhebliche Modellfehler im stratosphärischen NO Retrieval, die statistische Retrievalfehler um ein Vielfaches übertreffen können. Insbesondere die Berücksichtigung von thermosphärischen Rotations-Spin-non-LTE und der stratosphärischen NO_2 Photolyse durch die Integration des non-LTE Modelles in den Retrievalprozeß hat sich als notwendig erwiesen und stellt damit eine Voraussetzung für die Erzeugung vertrauenswürdiger NO Datenprodukte aus MIPAS-ENVISAT Messungen dar.

9.2 Das Retrieval der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch die NO_2 Photolyse

Das Retrieval der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch die NO_2 Photolyse $C^{NO_2} = J_{NO_2} f_1 N_{NO_2}$ in der Stratosphäre ist nur dann möglich, wenn unabhängige spektrale Information über die Zustände $\text{NO}(\nu = 0)$ und $\text{NO}(\nu = 1)$ vorhanden ist. In MIPAS-ENVISAT Spektren stratosphärischer Tangentenhöhen deuten die Ableitungen der Strahldichten nach der Konzentration des Grundzustandes $\partial I / \partial [\text{NO}(\nu = 0)]$ unterhalb 50 km auf eine ausreichende Sensitivität hin (siehe Abbildung 9.10). Die spektrale Information rührt in erster Linie durch Absorption thermosphärischer Hintergrundemissionen von NO her. Allerdings sind die Ableitungen $\partial I / \partial [\text{NO}(\nu = 0)]$ und $\partial I / \partial [\text{NO}(\nu = 1)]$ stark antikorreliert. Anstelle eines vertikalen Profils der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch die NO_2 Photolyse wird daher ein skalarer, multiplikativer Faktor ϵ_{NO_2} als Retrievalparameter eingeführt, so daß $C^{NO_2}(z) = \epsilon_{NO_2} C_{a\text{priori}}^{NO_2}(z)$. Dieser Parameter soll simultan mit dem NO Volumenmischungsverhältnisprofil abgeleitet werden, welches in dieser Höhe als proportional zur $\text{NO}(\nu = 0)$ Konzentration betrachtet werden kann.

Die Realisierbarkeit dieses Retrievals wurde wie beim stratosphärischen NO Retrieval für den erweiterten Standardbeobachtungsmodus (vertikaler Beobachtungsbereich 5-70 km) untersucht. Auch der Retrievalvektor wurde aus Kapitel 9.1 übernommen und lediglich um ϵ_{NO_2} erweitert. Die optimierte Microwindowauswahl ergab einen Meßvektor, der sich nicht wesentlich von dem Meßvektor des stratosphärischen NO Retrievals (vergleiche Abbildung 9.1) unterscheidet. Eine Auflistung der relativen Retrievalfehler von ϵ_{NO_2} für MD-H Bedingungen bei verschiedenen Regularisierungsstärken ist in Tabelle 9.2 zu sehen. Die Genauigkeit des ϵ_{NO_2} ist in erster Linie durch systematische Retrievalfehler, insbesondere durch Unsicherheiten der LOS beeinträchtigt. Auch bei diesem RetrievalszENARIO ist jedoch zu erwarten, daß LOS Fehler durch Reduktion des vertikalen Meßbereichs

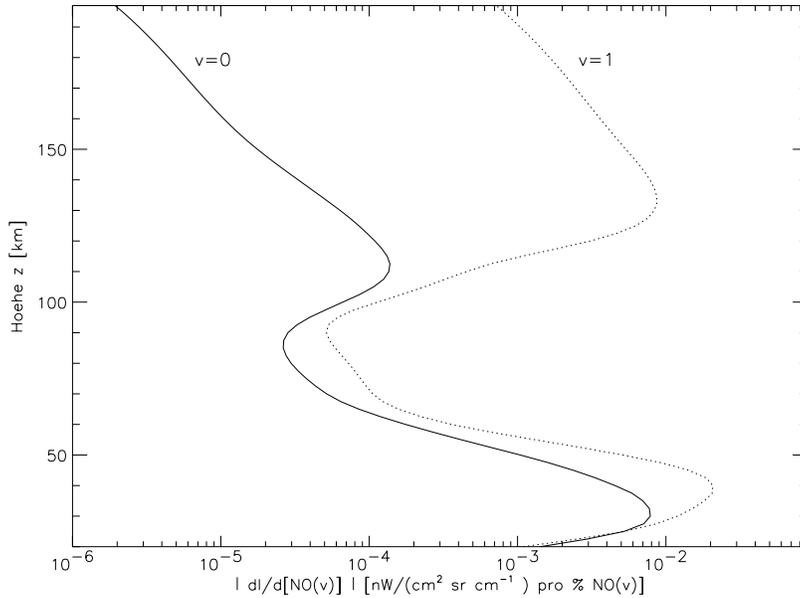


Abbildung 9.10: Betrag der spektralen Ableitungen $|\partial I/\partial[\text{NO}(\nu = 0)](z)|$ und $|\partial I/\partial[\text{NO}(\nu = 1)](z)|$ von einem simulierten MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 20 km bei MD-H Bedingungen.

auf Tangentenhöhen > 15 km erheblich reduziert werden. Fehler durch Unsicherheiten in den non-LTE Modellparametern spielen eine untergeordnete Rolle. Statistische Retrievalfehler liegen bei durchschnittlich 52%. Der geringste Gesamtretrievalfehler wird bei einer Regularisierungsstärke von $\lambda = 1$ erreicht.

Unter Berücksichtigung der a posteriori Unsicherheit des NO_2 Volumenmischungsverhältnisses ist eine statistische Mittelung der Retrievalergebnisse von ca. 7000 Einzelmessungen notwendig, um Aussagen über die physikalisch relevante Größe $J_{\text{NO}_2}f_1$ mit einer Genauigkeit von 1% aus MIPAS-ENVISAT Daten treffen zu können. Aufgrund der Beeinflussung dieser Größe durch die O_3 Absorption solarer Strahlung ist die Mittelung mit Datenprodukten von Geolokationen vergleichbaren Gesamt Ozonsäulengehalts durchzuführen. Die damit ca. monatlich zur Verfügung stehenden Werte von $J_{\text{NO}_2}f_1$ erlauben eine Untersuchung der zeitlichen Variabilität der NO_2 Photolyserate. Die exakte Quantifizierung dieser Größe ist für die Modellierung der stratosphärischen Photochemie erforderlich. Außerdem ist die Untersuchung der Abhängigkeit der $\text{NO}_2+h\nu$ Vibrationsproduktzustandsverteilung vom stratosphärischen Ozongehalt möglich. Von einer Verwendung der Retrievalergebnisse für ϵ_{NO_2} aus Einzelmessungen als non-LTE Modellparameter im stratosphärischen NO Retrieval ist aufgrund des hohen zu erwartenden Gesamtretrievalfehlers abzuraten. Vielmehr sollte die durch statistische Mittelung erzeugten Werte von $J_{\text{NO}_2}f_1$ als verbesserte non-LTE Modellparameter im NO Retrieval verwendet werden.

9.3 Retrieval von thermosphärischen Parametern

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob das simultane Retrieval von NO und T_{kin} Profilen in der Thermosphäre aus MIPAS-ENVISAT Spektren bei $5.3 \mu\text{m}$ prinzipiell

möglich ist. Die dabei anzuwendende Methode der Rotationsanalyse, d.h. die Ausnutzung spektraler Information über die temperaturabhängige Rotationszustandsverteilung des emittierenden Gases, ist bei thermosphärischen NO nur durch die Berücksichtigung von Rotations-non-LTE möglich. Die Anwendbarkeit der non-LTE Rotationsanalyse von $5.3\mu\text{m}$ NO Emissionen zur Ableitung der thermosphärischen Temperatur wurde bereits erfolgreich anhand von CIRRI-1A Daten demonstriert [45]. Da auch $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktionen durch $\text{N}+\text{O}_2$ die $\text{NO}(\nu > 0, J, \Omega)$ Rotationszustandsverteilungen beeinflussen, wurde ein Skalierungsfaktor $\epsilon_{\text{N}+\text{O}_2}$ für die zugeordnete Produktionsrate in den Retrievalvektor aufgenommen.

In den hier beschriebenen Untersuchungen wurde von einem bekannten thermosphärischen Druckprofil (bzw. Gesamtteilchendichteprofil) ausgegangen. Diese Größe ist aber nicht direkt aus MIPAS Messungen ableitbar, sondern kann nur unter Annahme einer hydrostatischen Atmosphäre aus den abgeleiteten $p(z)$ -Werten tieferer Atmosphärenbereiche bestimmt werden. Dabei muß in der Berechnung des lokalen hydrostatischen Gleichgewichts die vertikale Variabilität der Teilchendichten von N_2 , O_2 und O berücksichtigt werden. Die Realisierbarkeit einer derartigen $p(z)$ Bestimmung in der Thermosphäre ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Außerdem wurde bei der optimierten Microwindowselektion für das NO/T_{kin} Retrieval (siehe Abbildung 9.11) die Frequenzbereichsvorauswahl des stratosphärischen NO Retrievals verwendet, so daß nur Microwindows zwischen 1800 und 1940 cm^{-1} berücksichtigt wurden. P- und R-Linien mit hohen J -Werten,

Tabelle 9.2: Zu erwartene relative Retrievalfehler von ϵ_{NO_2} für MD-H Bedingungen bei verschiedenen Regularisierungsstärken λ in Prozent.

	$\lambda = 10^3$	$\lambda = 10^1$	$\lambda = 10^0$	$\lambda = 10^{-1}$	$\lambda = 10^{-2}$	$\lambda = 10^{-3}$
H_2O	-14.74	-13.97	-14.10	-14.86	-16.23	-18.61
O_3	4.64	4.08	3.32	3.66	2.60	-1.08
N_2O	1.19	1.07	0.98	1.09	1.66	2.81
$T(< 100\text{km})$	1.73	10.03	10.80	4.63	-11.19	-48.33
$T(> 100\text{km})$	-11.49	-26.83	-12.12	-6.88	-5.25	-5.78
LOS	-63.00	-55.90	-58.84	-72.67	-89.14	-114.92
Wolken	-5.92	-5.09	-5.16	-4.92	-4.01	-3.23
$\text{N}+\text{O}_2$	3.66	7.81	4.39	3.01	-0.99	-2.87
NO-O	17.17	-5.12	7.00	7.71	0.31	-6.42
NO-O ₂	-10.68	-10.63	-10.56	-10.47	-10.40	-10.36
RT/a_1	-11.29	-10.23	-3.73	5.28	7.21	1.20
RT/β	-1.45	-1.23	0.14	2.10	2.36	0.94
syst. Gesamtfehler	70.21	66.99	64.47	76.28	92.48	126.85
stat.Fehler	49.98	50.39	51.48	53.26	54.68	56.04
Glättungsfehler	28.82	15.92	21.54	26.23	18.17	9.30
totaler Fehler	90.88	85.33	85.27	96.66	108.96	138.99

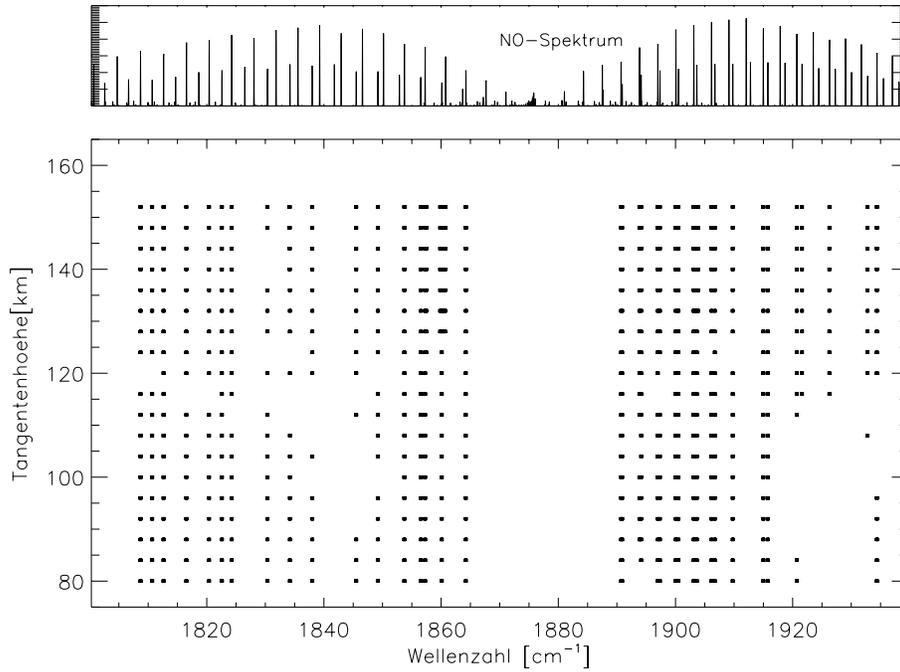


Abbildung 9.11: Ergebnis der Microwindowauswahl für das thermosphärische NO/T_{kin} Retrieval bei der geophysikalischen Situationen MD-H.

die einen großen Beitrag zur Erhöhung des spektralen Informationsgehaltes über die Rotationsstruktur liefern würden, sind im Meßvektor nicht berücksichtigt. Bei Erweiterung des verwendeten Spektralbereichs ist mit einer erheblichen Verringerung der abgeschätzten Fehler zu rechnen. In diesem Sinne sind die hier durchgeführten Untersuchungen als vorläufig zu werten. Aussagen über die prinzipielle Realisierbarkeit eines NO/T_{kin} Retrievals in der Thermosphäre sind jedoch trotzdem möglich.

Die Untersuchungen wurden für die Referenzatmosphäre MD-H durchgeführt. Der Beobachtungsbereich umfaßt 19 Tangentenhöhen zwischen 80 und 152 km Höhe mit 4 km vertikalen Abstand. Der Vektor der Retrievalparameter beinhaltet

- NO Profilparameter zwischen 80 und 200 km in einem vertikalen Abstand von 3 km (Parameter 1-41),
- T_{kin} Profilparameter zwischen 80 und 200 km in einem vertikalen Abstand von 3 km (Parameter 42-82),
- die $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktionsrate durch $\text{N}+\text{O}_2$ $\epsilon_{\text{N}+\text{O}_2}$ (Parameter 83) und
- einen skalaren instrumentellen Offset (Parameter 84).

Abschätzungen der statistischen und Glättungsfehler, sowie der vertikalen Auflösungen sind für die T_{kin} Profilparameter in Abbildung 9.12 gezeigt. Statistische T_{kin} Retrievalfehler liegen bei starker Regularisierung $\lambda \geq 0.1$ unter 10 K und bei schwacher Regularisierung $\lambda < 0.1$ zwischen 50 und 100 K. Die geringsten Werte von $\Delta^{st}T_{kin}$ werden im Bereich 120 - 150 km erreicht. Die Glättungsfehler in diesem Höhenbereich überschreiten

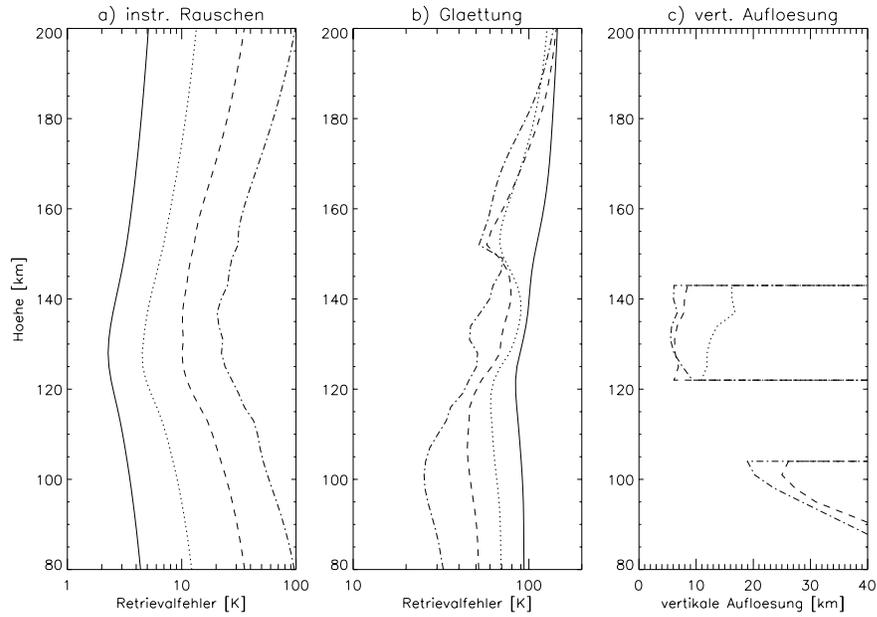


Abbildung 9.12: Statistische (a) und Glättungsfehler (b), sowie vertikale Auflösungen (c) der T_{kin} Profilparameter im thermosphärischen NO/ T_{kin} Retrieval für MD-H Bedingungen und verschiedene Werte für den Regularisierungsfaktor $\lambda = 1$ (durchgezogen), 0.1 (gepunktet), 0.01 (gestrichelt) und 0.001 (strich-punktiert).

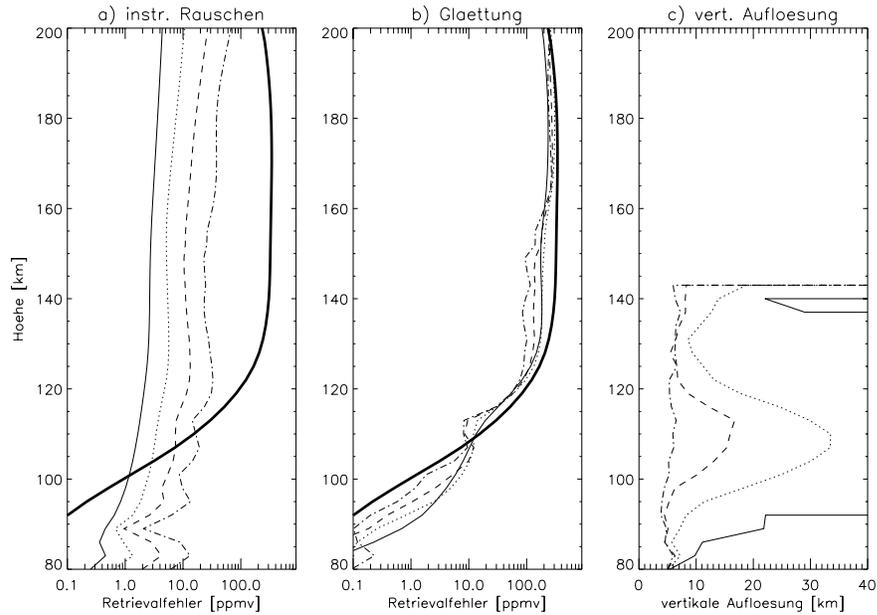


Abbildung 9.13: Statistische (a) und Glättungsfehler (b), sowie vertikale Auflösungen (c) der NO Profilparameter im thermosphärischen NO/ T_{kin} Retrieval für MD-H Bedingungen und verschiedene Werte für den Regularisierungsfaktor $\lambda = 1$ (durchgezogen), 0.1 (gepunktet), 0.01 (gestrichelt) und 0.001 (strich-punktiert). Die dick durchgezogene Linie repräsentiert das NO Profil.

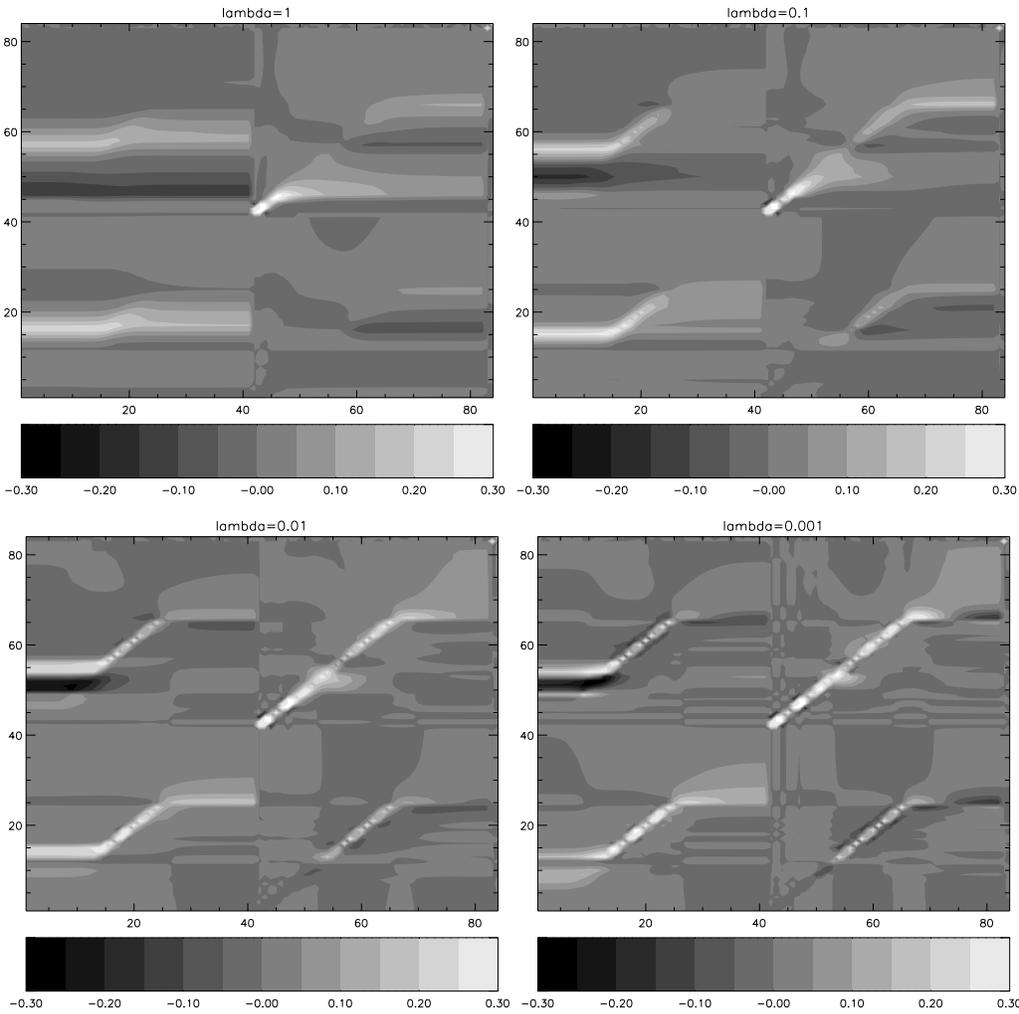


Abbildung 9.14: Auflösungsmatrizen des thermosphärischen NO/T_{kin} Retrievals für Regularisierungsfaktoren $\lambda = 1, 0.1, 0.01$ und 0.001 . Der Wertebereich ist zur besseren Darstellung der Struktur auf -0.3 bis 0.3 begrenzt. Die Abzissen geben die Parameternummerierung i, j der Matrixelemente $A_{i,j}$ wieder (i vertikal, j horizontal). Das T_{kin} -Profil liegt im Bereich 1 bis 41, das NO -Profil zwischen 42 und 82, der Offset Parameter ist Nr. 83 und ϵ_{N+O_2} ist Nr. 84. Die Nummerierung der Profilparameter steigt mit der zugeordneten Höhe an. Im vertikalen Meßbereich liegen T_{kin} Profilparameter 1 bis 25 und NO Profilparameter 42 bis 66.

jedoch schon bei niedrigen Regularisierungsstärken Werte von 40 K (die angenommene mittlere Schwankungsbreite der Temperatur in diesem Bereich beträgt 100 - 160 K). Der Grund für die sehr hohen Glättungsfehler liegt in der hohen Korrelation der spektralen Ableitungen nach T_{kin} und dem Volumenmischungsverhältnis von NO . Auf diese Weise ist trotz vorhandener vertikaler Information eine starke Regularisierung zur Stabilisierung des Retrievals notwendig, so daß Fehler durch Unsicherheiten in der Profilform einen stärkeren Einfluß ausüben können. Die lineare Abhängigkeit der spektralen T_{kin} und NO Ableitungen ist in erster Linie durch den äquivalenten Einfluß einer Änderung der Temperatur

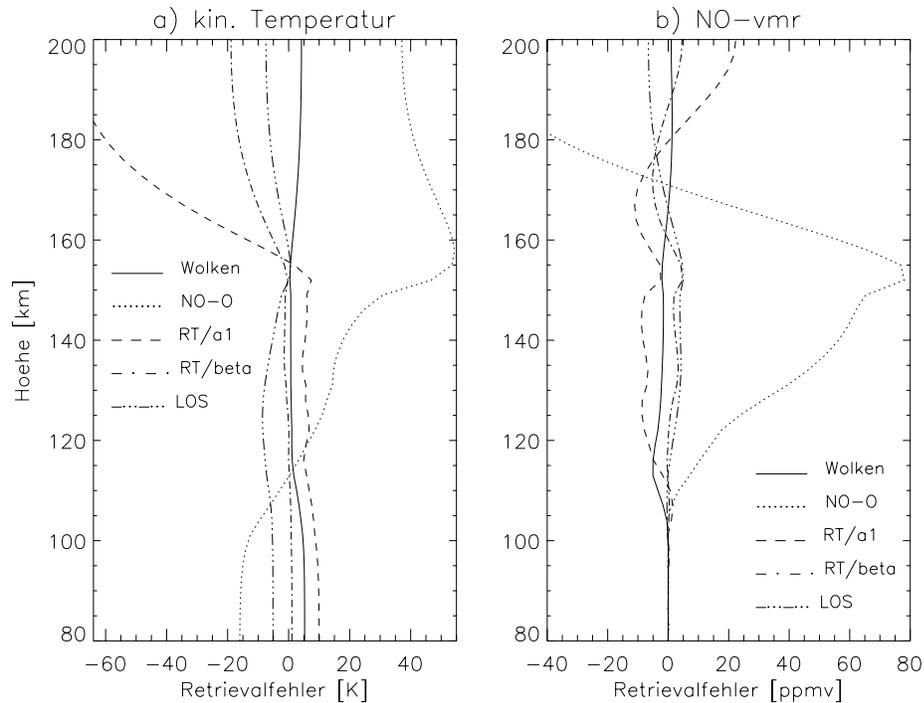


Abbildung 9.15: Systematische Fehler der T_{kin} (a) und NO (b) Profilparameter im thermosphärischen NO/ T_{kin} Retrieval für MD-H Bedingungen relativ zu den statistischen Fehlern durch Unsicherheiten verschiedener a priori non-LTE/Vorwärtsmodellparameter (vergleiche Tabelle 9.1). Die Werte beziehen sich auf einen Regularisierungsfaktor von $\lambda = 0.001$.

und der NO Teilchendichte auf die Population des emittierenden NO($\nu = 1$) Zustandes gegeben und zeigt deutlich, daß der Informationsgehalt der spektralen Rotationsstruktur über T_{kin} im gewählten Meßvektor noch zu gering ist. Die angesprochenen Korrelationen sind auch deutlich in der Auflösungsmatrix zu erkennen. Bei schwächerer Regularisierung ($\lambda \leq 0.1$) zeichnet sich eine Diagonalstruktur in den nichtdiagonalen Submatrizen mit $1 \leq i \leq 41, 42 \leq j \leq 82$ und $1 \leq j \leq 41, 42 \leq i \leq 82$ ab. Vertikale Auflösungen der T_{kin} Profilparameter zwischen 5 und 10 km werden nur im Höhenbereich 120 - 145 km bei schwacher Regularisierungsstärken ($\lambda < 0.1$) erreicht. In anderen Höhenbereichen ist die Profilform praktisch vollständig durch Glättung gegeben.

Die statistischen und Glättungsfehler für die NO Profilparameter sind in Abbildung 9.13 gezeigt. Statistische Retrievalfehler nehmen mit der Höhe zu und betragen 1 - 10 ppmv ($\lambda < 0.1$), beziehungsweise 5 - 80 ppmv ($\lambda \geq 0.1$). Wie zu erwarten, werden diese Werte von den Glättungsfehlern stark übertroffen. Fehler durch Profilunsicherheiten betragen im günstigsten Höhenbereich (120 - 150 km) bei schwacher Regularisierungsstärke ca. 40% der angenommenen mittleren Schwankungsbreite von NO. Die vertikale Auflösung des abgeleiteten NO Profils wird innerhalb des vertikalen Meßbereichs bei $\lambda = 0.001$ mit 4 - 8 km abgeschätzt. Dieser Wert erhöht sich jedoch zusehends mit größeren Werten von λ , insbesondere im Bereich um 110 km.

Als systematische Fehlerquellen wurden in der Retrievalfehlerabschätzung LOS, Wolken, NO-O, NO-O₂, RT/ a_1 und RT/ β berücksichtigt. Andere Fehlerquellen aus Tabelle 9.1

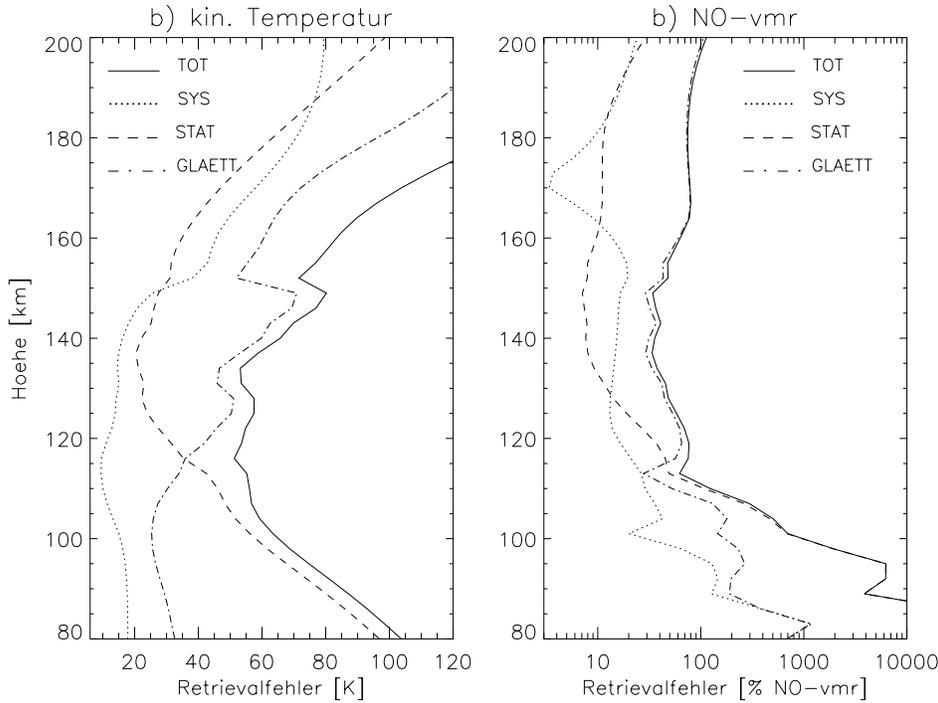


Abbildung 9.16: Relativer Gesamtretrievalfehler (TOT) des thermosphärischen T_{kin}/NO Retrievals bei MD-H Bedingungen, sowie Aufschlüsselung nach systematischen non-LTE Modellfehlern (SYS(non-LTE)), gesamten systematischen Fehler (SYS(tot)), statistischen (STAT) und Glättungsfehler (GLAETT) für die T_{kin} (a) und NO (b) Profilparameter bei einem Regularisierungsfaktor von $\lambda = 0.001$.

sind in diesem Höhenbereich nicht relevant. Systematische Retrievalfehler von T_{kin} und NO sind in Abbildung 9.15 für einen Regularisierungsfaktor $\lambda = 0.001$ zu sehen. Die stärkste Beeinträchtigung der Retrievalergebnisse erfolgt durch Unsicherheiten in der Quantifizierung der NO-O Stoßprozesse. Durch eine Erhöhung der NO-O Stoßraten um 28.3% wird das NO Profil unterhalb 150 km um ca. 25% überschätzt. Unsicherheiten in den NO-O Modellparametern übertragen sich hier nahezu direkt auf die NO Profilparameter. Oberhalb von 150 km tritt eine Überkompensation durch Erhöhung der Temperaturparameter bis zu 50 K ein, so daß das NO Profil unterschätzt wird. Die restlichen systematischen Fehlerquellen erzeugen innerhalb des vertikalen Meßbereichs geringe Retrievalfehler von maximal 8 K, beziehungsweise 10 ppmv. Der totale systematische Fehler spielt aber in der Gesamtretrievalfehlerabschätzung eine untergeordnete Rolle (siehe Abbildung 9.16).

Die optimale Regularisierungsstärke wurde durch Vergleich der Gesamtretrievalfehler unter Variation des Wertes von λ festgelegt (siehe Abbildung 9.17). In dem Höhenbereich von 120 - 150 km, in dem verwertbare spektrale Information über NO und kinetische Temperatur vorhanden ist, werden die geringsten Gesamtretrievalfehler bei einer Regularisierungsstärke von $\lambda = 0.001$ erzielt.

Ergebnisse der Retrievalfehlerabschätzung für ϵ_{N+O_2} sind in Tabelle 9.3 aufgelistet. Statistische Fehler und Glättungsfehler durch Profilsicherheiten der simultan abgeleiteten T_{kin} und NO Profile sind mit 8-20% bei $\lambda < 0.01$ vergleichsweise gering. Die Haupt-

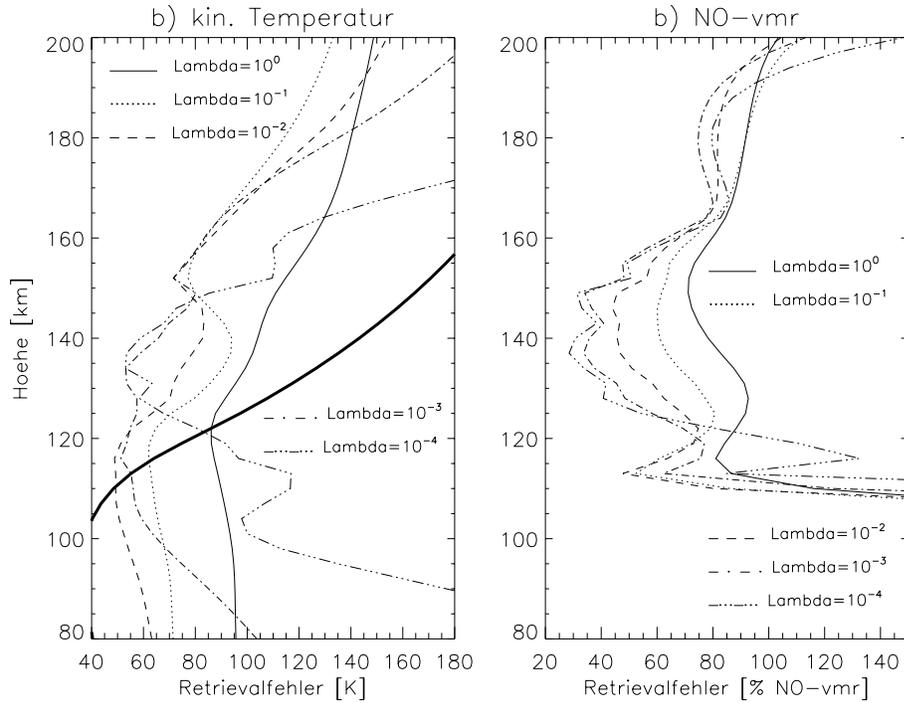


Abbildung 9.17: Relativer Gesamtretreivfehler des thermosphärischen T_{kin}/NO Retrievals bei verschiedenen Regularisierungsfaktoren λ . a) T_{kin} Profilparameter. b) NO Profilparameter. Die dicke durchgezogene Linie in a) entspricht der angenommenen mittleren Schwankungsbreite der kinetischen Temperatur von 20%.

Tabelle 9.3: Zu erwartene relative Retrievalfehler von ϵ_{N+O_2} für MD-H Bedingungen bei verschiedenen Regularisierungsstärken λ in Prozent.

	$\lambda = 10^2$	$\lambda = 10^0$	$\lambda = 10^{-1}$	$\lambda = 10^{-2}$	$\lambda = 10^{-3}$	$\lambda = 10^{-4}$
H ₂ O	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
LOS	19.14	7.55	1.44	0.85	0.93	1.12
Wolken	2.71	0.73	-1.71	-2.26	-2.39	-2.58
NO-O	124.03	45.85	-0.98	-11.74	-13.51	-14.72
NO-O ₂	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
RT/a ₁	8.95	20.77	33.24	40.48	44.42	48.83
RT/ β	0.90	3.05	6.70	9.31	10.36	11.34
syst. Gesamtfehler	125.85	51.00	33.99	43.23	47.64	52.32
stat.Fehler	9.73	12.62	15.87	17.65	18.35	19.66
Glättungsfehler	510.26	312.12	117.23	23.95	8.62	7.31
totaler Fehler	525.64	316.51	123.08	52.48	51.78	56.37

fehlerquelle mit 40-50% ist die Unsicherheit in dem RT-Prozeßparameter a_1 . Bei höheren Werten von λ werden dagegen die größten Fehler durch T_{kin} und NO Profilunsicherheiten, sowie durch NO-O erzeugt. Die geringste Gesamtretrievalfehler wird bei $\lambda = 0.001$ mit 51% erreicht.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß das simultane Retrieval von T_{kin} und NO in der Thermosphäre oberhalb 120 km prinzipiell möglich ist. Starke Korrelationen zwischen den spektralen Ableitungen beider Parameter führen jedoch zu einer starken Regularisierung im Retrieval, die wiederum hohe Fehler durch Unsicherheiten in den Profilverhalten zur Folge hat. Für das hier untersuchte RetrievalszENARIO sind Ableitungsgenauigkeiten der kinetischen Temperatur von 50 - 60 K und des NO Volumenmischungsverhältnisses von 30 - 50% in einer Höhe von 120 - 150 km erreichbar. Aufgrund der hohen thermosphärischen NO Emissionen ist bei Erweiterung des vertikalen Meßbereiches nach oben eine vergleichbare Genauigkeit bis zu einer Höhe von ca. 170 km möglich. Die Korrelationen zwischen den spektralen Ableitungen nach T_{kin} und NO lassen sich durch Berücksichtigung eines größeren Spektralbereichs (z.B. 1750 - 2000 cm^{-1}) abschwächen. Dadurch ist eine erhebliche Verbesserung der Retrievalergebnisse zu erwarten. Allerdings sind Unsicherheiten der Druckbestimmung in diesem Höhenbereich in der Retrievalfehlerabschätzung bisher noch nicht berücksichtigt. Weiterhin wurde in den hier durchgeführten Untersuchungen davon ausgegangen, daß die von Sharma und Duff [45] berechnete Rotationsproduktverteilung f_J der NO-O Stoßanregung (siehe Abschnitt 5.4) korrekt ist. Abweichungen von dieser Verteilung wirken sich als Modellfehler direkt auf das T_{kin}/NO Retrieval aus. Der mit 51% abgeschätzte Retrievalfehler der $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktionsrate durch $\text{N}+\text{O}_2$ $\epsilon_{\text{N}+\text{O}_2}$ kann ebenfalls durch Berücksichtigung eines größeren Spektralbereichs erheblich reduziert werden. Die Untersuchung von chemischen Produktionsmechanismen von NO anhand abgeleiteter Werte von $\epsilon_{\text{N}+\text{O}_2}$ erscheint daher möglich.

Kapitel 10

Schlußfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein non-LTE Modell für Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade atmosphärischer Gase entwickelt. Das Modell basiert auf einem λ -Iterationsverfahren zur Berücksichtigung der nichtlokalen Kopplung der Zustandsbilanzen über das Strahlungsfeld. Die atmosphärische Strahlungsübertragung wird mit hoher Genauigkeit durch das line-by-line Vorwärtsprogramm KOPRA berechnet, so daß die Berücksichtigung von Linienüberlappungen durch Interferenzgase möglich ist. Dadurch ist insbesondere eine exakte Erfassung des troposphärischen Strahlungsflusses gewährleistet. Zur Modellierung von RT Prozessen wurde eine Parametrisierung entwickelt, die auf einem Energy Power Gap Law (EPGL) Ansatz beruht. Diese Parametrisierung erlaubt eine physikalisch fundierte quantitative Beschreibung von RT Raten mit Hilfe weniger einstellbarer Parameter, die teilweise aus spektroskopischen Daten (Lorentzhalbwidths) bestimmt werden können. Das entwickelte non-LTE Modell unterstützt die Berücksichtigung beliebiger VT und VV Stoßprozesse, sowie chemischer Anregungsprozesse mit Hilfe einfacher Parametrisierungen. Daher ist prinzipiell die Anwendung des Modelles auf die Berechnung von Zustandsverteilungen beliebiger atmosphärischer Gase denkbar.

Mit Hilfe des entwickelten non-LTE Modelles wurden atmosphärische Zustandsverteilungen von $\text{NO}(\nu, J, \Omega)$ bei verschiedenen geophysikalischen Verhältnissen (mittlere Breiten, Polarsommer und Winter, Minimum und Maximum des solaren Zyklus) in einem Höhenbereich von 0 - 200 km berechnet. Hierbei wurden alle bekannten Prozesse, welche die non-LTE Zustandsverteilung von NO beeinflussen, berücksichtigt. Neben dem Einfluß des atmosphärischen Strahlungsfeldes sind dies a) VT und VV Stoßprozesse zwischen NO und atomaren, sowie molekularen Sauerstoff, b) RT Prozesse mit den Stoßsystemen NO-N₂, NO-O₂ und NO-O, c) chemische Produktion von NO durch die Photolyse von NO₂ in der Stratosphäre und d) chemische NO Produktion durch die Reaktion $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ in der Thermosphäre. Existierende Daten aus verschiedenen Quellen über die zugeordneten Prozeßparameter wurden zusammengetragen und kritisch überprüft. In der Berechnung der non-LTE Strahlungsübertragung wurde die solare Einstrahlung im 5.3 μm Bereich in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels, Absorption und Emission der atmosphärischen Gase NO, H₂O, CO₂ und O₃, sowie die Beeinflussung durch troposphärische Wolken und Aerosole berücksichtigt.

Die berechnete Vibrationszustandsverteilung von $\text{NO}(\nu > 0)$ befindet sich bei beleuchteten Verhältnissen im gesamten untersuchten Höhenbereich in non-LTE, während bei

Nacht der Zusammenbruch von LTE oberhalb der Stratosphäre stattfindet. Verantwortlich für Vibrations-non-LTE in der Stratosphäre ist die $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktion durch die NO_2 Photolyse. Stratosphärische $\text{NO}(\nu = 1)$ Populationen sind in den mittleren Breiten bei Tag bis zu 30% gegenüber dem LTE Fall erhöht. Die $\text{NO}(\nu = 1)$ non-LTE Populationen zeigen eine hohe Abhängigkeit vom NO/NO_2 Verhältnis und unterliegen deshalb hohen tageszeitlichen Schwankungen. In der Mesosphäre wird die non-LTE Zustandsverteilung von $\text{NO}(\nu)$ in erster Linie durch Strahlungsprozesse geprägt. Die Absorption von troposphärischer und solarer Strahlung erzeugt hier $\text{NO}(\nu > 0)$ Populationen, die mehrere Größenordnungen über den zugeordneten LTE Populationen liegen. Der wichtigste Anregungsmechanismus von thermosphärischen $\text{NO}(\nu > 0)$ Vibrationszuständen sind VT Stöße zwischen NO und O . Die zugehörigen Stoßraten sind jedoch aufgrund der geringen Teilchendichte sehr niedrig, so daß $\text{NO}(\nu > 0)$ Populationen in der Thermosphäre kleiner als im LTE Fall sind.

Rotations- und Spin-LTE bricht bei $\text{NO}(\nu > 0, J, \Omega)$ oberhalb von ca. 115 km zusammen, während die $\text{NO}(\nu = 0, J, \Omega)$ Zustandsverteilung des Vibrationsgrundzustandes im gesamten Höhenbereich annähernd durch eine Boltzmannverteilung der kinetischen Temperatur beschrieben werden kann. Oberhalb von 160 km treten jedoch auch bei $\text{NO}(\nu = 0)$ leichte non-LTE Abweichungen in den Spinpopulationen auf. Die non-LTE Rotations- und Spinzustandsverteilungen lassen sich durch einen subthermalen Anteil durch NO-O Stoßanregung und einen superthermalen Anteil durch chemische Produktion aufgrund der $\text{N}+\text{O}_2$ Reaktion beschreiben. Die bisher nur unzureichende Quantifizierung der hochvariablen thermosphärischen NO Produktion durch die Reaktion von nichtthermalen $\text{N}(^4S)$ mit O_2 macht weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wünschenswert. Insbesondere die Produktion von nichtthermalen $\text{N}(^4S)$ bei auroralen Ereignissen und dessen Einfluß auf die Erzeugung von angeregten NO ist bisher noch weitgehend ungeklärt.

Aus CIRIS-1A Messungen abgeleitete Rotations- und Spintemperaturen von thermosphärischen NO wurden mit Modellrechnungen für vergleichbare geophysikalische Verhältnisse berechnet. Die Ergebnisse des hier entwickelten Modells zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den abgeleiteten Werten.

Die non-LTE Zustandsverteilung von NO erweist sich als besonders sensitiv gegenüber Variationen der chemischen NO Produktionsraten durch $\text{NO}_2+h\nu$ und $\text{N}+\text{O}_2$, sowie den Stoßübergangsraten durch NO-O . In der Thermosphäre zeigt sich weiterhin eine große Abhängigkeit der Rotations- und Spinpopulationen von den RT Prozeßparametern a_1 und β , welche die Stärke der Rotations- und Spinrelaxation regeln. Variationen in der Energiedichte des atmosphärischen Strahlungsfeldes wirken sich im wesentlichen nur auf mesosphärische NO Populationen aus. Hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit von Temperatur, Wasserdampfgehalt und Bewölkungsgrad in der Troposphäre. Der Einfluß von Aerosol und vom Sonnenzenitwinkel sind vernachlässigbar. Die geringe Beeinflussung des Strahlungsfeldes durch Absorption und Emission von NO erlaubt die Vernachlässigung der nichtlokalen Kopplung in der Modellierung der NO Zustandsverteilung, so daß von einer iterativen Berechnung abgesehen werden kann. Eine Ausnahme besteht jedoch bei polaren Sommerverhältnissen. Hier kann die Vernachlässigung von NO im Strahlungstransport Fehler in den berechneten mesosphärischen $\text{NO}(\nu > 0)$ Populationen bis zu 10% hervorrufen.

Die Modellierung der NO non-LTE Populationen mit dem entwickelten Modell erlaubt

die Berechnung von thermosphärischen $5.3 \mu\text{m}$ Abkühlungsraten und liefert damit einen Beitrag zur Erforschung energetischer Prozesse in der oberen Atmosphäre. Die $5.3 \mu\text{m}$ Abkühlungsraten sind nahezu proportional zu den NO-O Stoßraten. Zu ihrer korrekten Berechnung müssen daher hohe Anforderungen an die Genauigkeit der NO-O Quenching-raten und der thermosphärischen O Teilchendichte gestellt werden.

Die Simulation von MIPAS-ENVISAT non-LTE Emissionsspektren bei $5.3\mu\text{m}$ hat gezeigt, daß die Berücksichtigung von non-LTE der NO Rotations- und Spinfreiheitsgrade bei allen Tangentenhöhen zur korrekten Modellierung der gemessenen Spektren erforderlich ist. Daher ergibt sich die Notwendigkeit zur Berücksichtigung von thermosphärischen Rotations-Spin-non-LTE im Retrieval von stratosphärischen NO. Auch der spektrale non-LTE Effekt durch $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktion aufgrund der Photolyse von NO_2 ist mit dem MIPAS Instrument deutlich nachweisbar. Die Berücksichtigung dieses non-LTE Prozesses im NO Retrieval erschwert die Anwendung eines klassischen Retrievalansatzes zur Ableitung von NO Profilen, da die stratosphärische NO Zustandsverteilung aufgrund der chemischen Produktion durch $\text{NO}_2+h\nu$ vom NO Volumenmischungsverhältnis selbst abhängt. Da mesosphärische NO Emissionen in Horizontsondierungsspektren vernachlässigbar sind, ist ein geringer Einfluß von non-LTE Strahlungsprozessen auf gemessene Spektren zu erwarten. Daher kann zur Berücksichtigung von non-LTE Effekten in Emissionsspektren in jedem Fall auf eine iterative non-LTE Modellierung für NO verzichtet werden.

Das entwickelte non-LTE Modell wurde auch zur Berechnung von atmosphärischem CO Zustandsverteilungen angewendet, welche in erster Linie durch Strahlungsprozesse beeinflusst sind. Die modellierten Vibrations- und Rotationspopulationen zeigen insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Modelle. Der Einfluß von Rotations-non-LTE auf MIPAS-ENVISAT Emissionsspektren ist vernachlässigbar. Die durch nicht-lineare Kopplung des Strahlungsfeldes bedingte Abhängigkeit der mesosphärischen CO Zustandsverteilung von den CO Volumenmischungsverhältnissen in der Stratosphäre und unteren Thermosphäre erfordert ähnlich wie bei NO einen speziellen non-LTE Retrievalansatz zur Ableitung von CO Profilen aus Horizontsondierungsspektren.

Ein solches non-LTE Retrievalkonzept für die Ableitung atmosphärischer Parameter, welche die non-LTE Zustandsverteilung der emittierenden Gase beeinflussen, wurde speziell in Hinblick auf die Auswertung von Emissionsspektren geschaffen. In diesem Ansatz wird durch die Integration des non-LTE Modells in den Retrievalprozess einerseits die non-LTE Zustandsverteilung in der Vorwärtsrechnung, sowie andererseits die Beeinflussung der Zustandsverteilung durch die Retrievalparameter in der Berechnung der Jakobimatrix berücksichtigt.

Die Ableitbarkeit von stratosphärischen NO aus MIPAS-ENVISAT Spektren mit dem entwickelten non-LTE Retrievalansatz wurde anhand von Retrievalfehlerabschätzungen untersucht. Die zu erwartene Ableitungsgenauigkeit von stratosphärischen NO liegt bei 0.4 bis 8 ppbv. Damit wird die Nachweisgrenze (100% relative Genauigkeit) aus Einzelmessungen nur in der oberen Stratosphäre (30 - 45 km) unterschritten. Die statistische Mittelung von Retrievalergebnissen aus 12 - 25 Einzelmessungen ist notwendig, um die zur wissenschaftlichen Interpretation der Daten wünschenswerte Genauigkeit von 10% zu erreichen. In der unteren Stratosphäre und Tropopausenregion ist aus MIPAS-ENVISAT Daten nur Information über zonale NO Mittelwerte zu erwarten. Die Genauigkeit des NO Retrievals ist in erster Linie durch statistische Fehler aufgrund vom instrumentellen

Rauschen beschränkt. Aber auch systematische Retrievalfehler durch Unsicherheiten in der kinetischen Temperatur und der Justierung der Beobachtungsgeometrie beeinträchtigen entscheidend das NO Retrieval. Diese Fehler können jedoch teilweise durch Reduktion des vertikalen Beobachtungsbereiches auf Tangentenhöhen oberhalb von 15 km vermieden werden. Unsicherheiten der non-LTE Modellparameter stellen eine sekundäre Fehlerquelle dar. Zur Optimierung des stratosphärischen NO Retrievals wäre jedoch eine höhere a priori Genauigkeit der thermosphärischen O Konzentration, sowie die Bereitstellung zusätzlicher spektroskopischer Daten über $\text{NO}(\nu \geq 3)$ Emissionslinien wünschenswert. Der entwickelte non-LTE Retrievalansatz vermeidet durch die Integration des non-LTE Modells erhebliche Modellfehler. Bei Vernachlässigung von thermosphärischen Rotations-Spin-non-LTE sind Abweichungen des abgeleiteten NO Profils bis zu 500% des statistischen Fehlers zu erwarten. Wird die $\text{NO}(\nu > 0)$ Produktion durch NO_2 Photolyse nicht berücksichtigt, so betragen diese Abweichungen bis 200% des statistischen Fehlers. Die Berücksichtigung dieser non-LTE Prozesse durch das non-LTE Modell hat sich damit als notwendig erwiesen und stellt eine Voraussetzung für die Erzeugung vertrauenswürdiger NO Datenprodukte aus MIPAS-ENVISAT Messungen dar.

Der entwickelte Retrievalansatz ermöglicht auch die Ableitung von non-LTE Prozeßparametern aus atmosphärischen Emissionsspektren. Die Ableitungsgenauigkeit der $\text{NO}(\nu = 1)$ Produktionsrate durch NO_2 Photolyse aus MIPAS Spektren wurde mit 85% abgeschätzt. Eine statistische Auswertung der Ergebnisse für diesen non-LTE Parameter würde Untersuchungen der zeitlichen Variabilität der NO_2 Photolyserate ermöglichen. Die chemische NO Produktionsrate $\text{N} + \text{O}_2$ kann mit einem Retrievalfehler von 51% abgeleitet werden.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß das simultane Retrieval von kinetischer Temperatur und NO in der Thermosphäre in einem Höhenbereich von 120 - 170 km prinzipiell möglich ist. Die abgeschätzten Retrievalfehler von 50 - 60 K (T_{kin}) und 30 - 50% (NO) lassen sich voraussichtlich durch eine Erweiterung des berücksichtigten Spektralbereichs auf 1750 - 2000 cm^{-1} erheblich reduzieren. Die für dieses Retrieval erforderliche Druckbestimmung in der Thermosphäre aus abgeleiteten $p(z)$ -Werten tieferer Atmosphärenbereiche unter Annahme einer hydrostatischen Atmosphäre muß jedoch noch in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

Der entwickelte Retrievalansatz soll nach erfolgreichem Start der ENVISAT Mission zur semi-operationellen Datenauswertung von stratosphärischem NO, NO_2 und CO verwendet werden. Dazu ist jedoch noch Entwicklungsarbeit erforderlich. Insbesondere die nichtlokale Kopplung der Zustandsbilanzen durch das Strahlungsfeld, die bei CO eine wesentliche Rolle spielt, erfordert mit dem hier entwickelten non-LTE Modell bisher noch einen hohen Rechenaufwand. Für die Anwendung im operationellen CO Retrieval sind daher weitreichende Optimierungen erforderlich.

Literaturverzeichnis

- [1] F. W. Taylor, C. D. Rodgers, J. G. Whitney, S. T. Werrett, J. J. Barnett, G. D. Peskett, P. Venters, J. Ballard, C. W. P. Palmer, R. J. Knight, P. Morris, T. Nightingale und A. Dudhia, "Remote sensing of atmospheric structure and composition by pressure modulator radiometry from space: The ISAMS experiment on UARS," *J. Geophys. Res.* **98**(D6), pp. 10,799–10,814, 1993.
- [2] M. Riese, P. Preusse, R. Spang, M. Ern, M. Jarnish, K. U. Grossmann und D. Offermann, "Measurements of trace gases by the cryogenic infrared spectrometers and telescopes (CRISTA) experiment," *Adv. Space Res.* **19**, pp. 563–566, 1997.
- [3] H. Fischer und H. Oelhaf, "Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers," *Appl. Opt.* **35**(16), pp. 2787–2796, 1996.
- [4] M. López-Puertas, G. Zaragoza, B. J. Kerridge und F. W. Taylor, "Non-local thermodynamic equilibrium model for H₂O 6.3 and 2.7 μm bands in the middle atmosphere," *J. Geophys. Res.* **100**(D5), pp. 9131–9147, 1995.
- [5] M. López-Puertas, G. Zaragoza, M. López-Valverde und F. W. Taylor, "Non local thermodynamic equilibrium (LTE) atmospheric limb emission at 4.6 μm 1. An update of the CO₂ non-LTE radiative transfer model," *J. Geophys. Res.* **103**(D7), pp. 8499–8513, 1998.
- [6] A. A. Kutepov, D. Kunze, D. G. Hummer und G. B. Rybicki, "The solution of radiative transfer problems in molecular bands without the LTE assumption by accelerated lambda iteration methods," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46**(5), pp. 347–366, 1991.
- [7] M. López-Puertas, M. López-Valverde, D. P. Edwards und F. W. Taylor, "Non-local-thermodynamic-equilibrium populations of the first vibrational excited state of CO in the middle atmosphere," *J. Geophys. Res.* **98**(D5), pp. 8933–8947, 1993.
- [8] A. A. Kutepov, H. Oelhaf und H. Fischer, "Non-LTE radiative transfer in the 4.7 and 2.3 μm bands of CO: Vibration-rotational non-LTE and its effects on limb radiance," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**(3), pp. 317–339, 1997.
- [9] D. P. Edwards, M. López-Puertas und M. G. Mlynczak, "Non-local thermodynamic equilibrium limb radiance from O₃ and CO₂ in the 9–11 μm spectral region," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52**(3–4), pp. 389–407, 1994.

- [10] F. J. Martín-Torres, M. A. López-Valverde und M. López-Puertas, “Modelling of the non-LTE populations of the nitric acid and methane vibrational states in the middle atmosphere,” *J. Atmos. Solar-Terr. Phys.* **60**(17), pp. 1631–1647, 1998.
- [11] T. von Clarmann, A. Dudhia, G. Echle, J.-M. Flaud, C. Harrold, B. Kerridge, A. Koutoulaki, A. Linden, M. López-Puertas, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, J. Reburn, J. Remedios, C. D. Rodgers, R. Siddans, R. J. Wells und G. Zaragoza, “Study on the simulation of atmospheric infrared spectra,” tech. rep., European Space Agency, 1998. Final Report of ESA Contract 12054/96/NL/CN.
- [12] M. A. López-Valverde, M. López-Puertas, J. J. Remedios, C. D. Rodgers, F. W. Taylor, E. C. Zipf und P. W. Erdman, “Validation of measurements of carbon monoxide from the improved stratospheric and mesospheric sounder,” *J. Geophys. Res.* **101**(D6), pp. 9929–9955, 1996.
- [13] S. Solomon, “Antarctic ozone: Progress towards a quantitative understanding,” *Nature* **347**, pp. 347–354, 1990.
- [14] D. E. Siskind, J. T. Bacmeister, M. E. Summers und J. M. Russel III, “Two-dimensional model calculations of nitric oxide transport in the middle atmosphere and comparison with Halogen Occultation Experiment data,” *J. Geophys. Res.* **102**(D3), pp. 3527–3545, 1997.
- [15] J. A. Kaye und J. B. Kumer, “Nonlocal thermodynamic equilibrium effects in stratospheric NO and implications for infrared remote sensing,” *Appl. Opt.* **26**(22), pp. 4747–4754, 1987.
- [16] P. S. Armstrong, S. J. Lipson, J. A. Dodd, J. R. Lowell und A. M. Blumberg, “Highly rotationally excited NO(ν, J) in the thermosphere from CIRRIS 1A limb radiance measurements,” *Geophys. Res. Lett.* **21**(22), pp. 2425–2428, 1994.
- [17] S. J. Lipson, P. S. Armstrong, J. A. Dodd, J. R. Lowell und A. M. Blumberg, “Subthermal nitric oxide spin-orbit distributions in the thermosphere,” *Geophys. Res. Lett.* **21**(22), pp. 2421–2424, 1994.
- [18] R. D. Sharma, H. Doethe und F. von Esse, “On the rotational distribution of the 5.3 μm ‘thermal’ emission from nitric oxide in the nighttime terrestrial atmosphere,” *J. Geophys. Res.* **101**(A8), pp. 17,129–17,135, 1996.
- [19] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi, “The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**(5), pp. 665–710, 1998.
- [20] M. Islam, I. W. Smith und J. W. Wiebrecht, “Rate coefficients for state-to-state rovibronic relaxation in collisions between NO($X^2\Pi, \nu = 2, \Omega, J$) and NO, He, and Ar at 295, 200, and 80 K,” *J. Chem. Phys.* **103**, pp. 9676–9691, 1995.

- [21] M. C. Koszykowski, "Theoretical and experimental studies of high-resolution inverse Raman spectra of N₂ at 1 – 10 atm," *J. Chem. Phys.* **91**, p. 41, 1987.
- [22] L. L. Strow und B. M. Gentry, "Rotational collisional narrowing in an infrared CO₂ Q branch studied with a tunable-diode laser," *J. Chem. Phys.* **84**(3), pp. 1149–1156, 1986.
- [23] G. P. Stiller, M. Höpfner, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn, "The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part I: Requirements, justification, and model error estimation," in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds, Beijing, China, 15–17 September 1998*, J. Wang, B. Wu, T. Ogawa und Z. Guan, eds., *Proc. SPIE* **3501**, pp. 257–268, 1998.
- [24] M. Höpfner, G. P. Stiller, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn, "The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part II: Interface to retrieval applications," in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds, Beijing, China, 15–17 September 1998*, J. Wang, B. Wu, T. Ogawa und Z. Guan, eds., *Proc. SPIE* **3501**, pp. 186–195, 1998.
- [25] M. Kuntz, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn, "The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part III: ADDLIN and TRANSF algorithms for modeling spectral transmittance and radiance," in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds, Beijing, China, 15–17 September 1998*, J. Wang, B. Wu, T. Ogawa und Z. Guan, eds., *Proc. SPIE* **3501**, pp. 247–256, 1998.
- [26] A. R. Curtis, "The computation of radiative heating rates in the atmosphere," *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **236**, pp. 156–159, 1956.
- [27] M. Goss-Custard, J. J. Remedios, A. Lambert, F. W. Taylor, C. D. Rodgers, M. Lopez-Puertas, G. Zaragoza, M. R. Gunson, M. R. Suttie, J. E. Harries und J. M. Russell III, "Measurements of water vapor distributions by the improved stratospheric and mesospheric sounder: Retrieval and validation," *J. Geophys. Res.* **101**(D6), pp. 9907–9928, 1996.
- [28] M. López-Puertas, G. Zaragoza, M. López-Valverde und F. W. Taylor, "Non local thermodynamic equilibrium (LTE) atmospheric limb emission at 4.6 μm 2. An analysis of the daytime wideband radiances as measured by UARS improved stratospheric and mesospheric sounder," *J. Geophys. Res.* **103**(D7), pp. 8515–8530, 1998.
- [29] R. E. Dickinson, "Infrared radiative cooling in the mesosphere and lower thermosphere," *J. Atmos. Terr. Phys.* **46**, pp. 995–1008, 1984.
- [30] A. Unsöld, *Physik der Sternatmosphären*, Springer-Verlag, Deutschland, 1968.
- [31] P. P. Wintersteiner, R. H. Picard, R. D. Sharma, J. R. Winick und R. A. Joseph, "Line-by-line radiative excitation model for the non-equilibrium atmosphere: Application to CO₂ 15-μm emission," *J. Geophys. Res.* **97**(D16), pp. 18,083–18,117, 1992.

- [32] M. A. Ahmadjian, R. M. Nadile, J. O. Wise und B. Bartschi, "CIRRIS 1A space shuttle experiment," *J. Spacecr. Rockets* **27**, p. 669, 1990.
- [33] Y. Sun und A. Dalgarno, "Infrared emission spectra of nitric oxide following the radiative association of nitrogen atoms and oxygen atoms," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55**(2), pp. 245–249, 1996.
- [34] A. Goldman, L. R. Brown, W. G. Schoenfeld, M. N. Spencer, C. Chackerian, Jr., L. P. Giver, H. Dothe, C. P. Rinsland, L. H. Coudert, V. Dana und J.-Y. Mandin, "Nitric oxide line parameters: Review of 1996 HITRAN update and new results," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**(5), pp. 825–838, 1998.
- [35] *U.S. Standard Atmosphere*, 1976. NOAA-S/T 76–1562, 10.
- [36] A. S. Sudbø und M. T. Loy, "Measurement of absolute state-to-state rate constants for collision-induced transitions between spin-orbit and rotational states of $\text{NO}(X^2\Pi, \nu = 2)$," *J. Chem. Phys.* **76**, pp. 3646–3654, 1982.
- [37] M. H. Alexander, "Differential and integral cross sections for the inelastic of $\text{NO}(X^2\Pi)$ by Ar based on a new *ab initio* potential energy surface," *J. Chem. Phys.* **99**, pp. 7725–7738, 1993.
- [38] M. N. Spencer, C. Chackerian, Jr., L. P. Giver und L. R. Brown, "Temperature dependence of nitrogen broadening of the NO fundamental vibrational band," *J. Mol. Spectrosc.* **181**, pp. 307–315, 1997.
- [39] M.-Y. Allout, V. Dana, J.-Y. Mandin, P. von der Heyden, D. Décatoire und J.-J. Plateaux, "Oxygen-broadening coefficients of first overtone nitric oxide lines," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **61**(6), pp. 759–765, 1999.
- [40] R. P. Fernando und I. M. W. Smith, "Vibrational relaxation of NO by atomic oxygen," *Chem. Phys. Lett.* **66**(2), pp. 218–222, 1979.
- [41] H. V. Lilienfeld, "PL-TR-94-2180," final report, Phillips Laboratory, 1994.
- [42] J. A. Dodd, R. B. Lockwood, M. S. Miller und W. A. M. Blumberg, "Fractional population of $\text{NO}(\nu - 1)$ from vibrational relaxation of $\text{NO}(\nu = 2, 3)$ by O and NO," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, pp. 2637–2644, 1997.
- [43] J. A. Dodd, R. B. Lockwood, E. S. Hwang, M. S. Miller und S. J. Lipson, "Vibrational relaxation of $\text{NO}(\nu = 1)$ by oxygen atoms," *J. Chem. Phys.* **111**(8), pp. 3498–3507, 1999.
- [44] J. W. Duff und R. D. Sharma, "Quasiclassical trajectory study of NO vibrational relaxation by collisions with atomic oxygen," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, pp. 2645–2649, 1997.
- [45] R. D. Sharma und J. W. Duff, "Determination of translational temperature of the high altitude terrestrial thermosphere from the rotational distribution of the $5.3 \mu\text{m}$ emission from $\text{NO}(\nu = 1)$," *Geophys. Res. Lett.* **24**(19), pp. 2407–2410, 1997.

- [46] P. T. Knepp, A. C. Terentis und S. H. Kable, "Photodissociation dynamics of NO₂ at moderately high energy ($\lambda = 309.1$ nm; $E_{avail}=7222$ cm⁻¹)," *J. Chem. Phys.* **103**, pp. 194–204, 1995.
- [47] I. J. Wysong, "Vibrational relaxation of NO($X^2\Pi, \nu = 3$) by NO, O₂ and CH₄," *Chem. Phys. Lett.* **227**, pp. 69–73, 1994.
- [48] B. D. Green, G. E. Caledonia, R. E. Murphy und F. X. Robert, "The vibrational relaxation of NO($\nu = 1 - 7$) by O₂," *J. Chem. Phys.* **76**, pp. 2441–2448, 1982.
- [49] X. Yang, E. H. Kim und A. M. Wodtke, "Vibrational energy transfer of very highly vibrationally excited NO," *J. Chem. Phys.* **96**, pp. 5111–5122, 1992.
- [50] T. Ogawa, "Excitation processes of infrared atmospheric emissions," *Planet. Space Sci.* **24**, pp. 749–756, 1976.
- [51] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling," 85–37, JPL Pub., January 15, 1997.
- [52] D. F. Strobel, "Parametrization of the atmospheric heating rate from 15 to 120 km due to O₂ and O₃ absorption of solar radiation," *J. Geophys. Res.* **83**, p. 6225, 1978.
- [53] F. X. Kneizys, L. W. Abreu, G. P. Anderson, J. H. Chetwynd, E. P. Shettle, A. Berk, L. S. Bernstein, D. C. Robertson, P. Acharya, L. S. Rothman, J. E. A. Selby, W. O. Gallery und S. A. Clough, "The MODTRAN 2/3 report and LOWTRAN 7 model," Contract F19628-91-C-0132, Ontar Corp., North Andover, MA 01845, 1996.
- [54] M. Rummukainen, "Modeling stratospheric chemistry in a global 3-D CTM," Master's thesis, University of Helsinki, 1996.
- [55] S. R. Kawa, D. W. Fahey, L. E. Heidt, W. H. Pollock, S. Solomon, D. E. Anderson, M. Loewenstein, M. H. Proffitt, J. J. Margitan und K. R. Chan, "Photochemical partitioning of the reactive nitrogen and chlorine reservoirs in the high-latitude stratosphere," *J. Geophys. Res.* **97**(D8), pp. 7905–7923, 1992.
- [56] P. K. Swaminathan, D. F. Strobel, D. G. Kupperman, C. K. Kumar, L. Acton, R. DeMajistre, J.-H. Yee, L. Paxton, D. E. Anderson, D. J. Strickland und J. W. Duff, "Nitric oxide abundances in the mesosphere/lower thermosphere region: Roles of solar soft X rays, suprathreshold N(⁴S) atoms, and vertical transport," *J. Geophys. Res.* **103**, pp. 11,579–11,594, 1998.
- [57] B. D. Green, G. E. Caledonia, W. A. M. Blumberg und F. H. Cook, "Absolute production rates and efficiencies of NO in electron-irradiated N₂/O₂ mixtures," *J. Chem. Phys.* **80**, p. 773, 1984.
- [58] J.-C. Gérard, V. I. Shematovich und D. V. Bisikalo, "Non thermal nitrogen atoms in the Earth's thermosphere 2. A source of nitric oxide," *Geophys. Res. Lett.* **18**(9), pp. 1695–1698, 1991.

- [59] R. D. Sharma, V. A. Kharchenko, Y. Sun und A. Dalgarno, "Energy distribution of fast nitrogen atoms in the nighttime terrestrial atmosphere," *J. Geophys. Res.* **101**, pp. 275–281, 1996.
- [60] C. A. Barth, W. K. Tobiska, D. E. Siskind und D. D. Cleary, "Solar–terrestrial coupling: Low–latitude thermospheric nitric oxide," *Geophys. Res. Lett.* **15**, pp. 92–94, 1988.
- [61] D. J. Strickland, J. Bishop, J. S. Evans, T. Majeed, P. M. Shen, R. J. Cox, R. Link und R. E. Huffman, "Atmospheric ultraviolet radiance integrated code (AURIC): Theory, software architecture, inputs, and selected results," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62**(6), pp. 689–742, 1999.
- [62] J. W. Duff, F. Bien und D. E. Paulsen, "Classical dynamics of $N(^4S)+O_2(X^3\Sigma_g^-)$," *Geophys. Res. Lett.* **21**, pp. 2043–2046, 1994.
- [63] R. H. Picard, R. Winick, R. D. Sharma, A. S. Zachor, P. J. Espy und C. R. Harris, "Interpretation of infrared measurements of the high–latitude thermosphere from a rocketborne interferometer," *Adv. Space Res.* **7**, 1987.
- [64] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [65] A. E. Hedin, "Extension of the MSIS thermosphere model into the middle and lower atmosphere," *J. Geophys. Res.* **96**(A2), pp. 1159–1172, 1991.
- [66] J.-C. Gérard und R. G. Roble, "The role of nitric oxide on the zonally averaged structure of the thermosphere: solstice conditions for solar cycle minimum," *Planet. Space Sci.* **34**, pp. 131–144, 1986.
- [67] J.-C. Gérard und R. G. Roble, "The role of nitric oxide on the zonally averaged structure of the thermosphere: solstice conditions for solar cycle maximum," *Planet. Space Sci.* **36**, pp. 271–279, 1988.
- [68] C. A. Barth, C. B. Farmer, D. E. Siskind und J. P. Perich, "ATMOS observations of nitric oxide in the mesosphere and lower thermosphere," *J. Geophys. Res.* **101**(D7), pp. 12,489–12,494, 1996.
- [69] C. A. Barth, "Reference models for thermospheric NO," *Adv. Space Res.* **10**(6), pp. 103–115, 1990.
- [70] R. D. Sharma, H. Doethe, F. von Esse, V. A. Kharchenko, Y. Sun und A. Dalgarno, "Production of vibrationally and rotationally excited NO in the nighttime terrestrial atmosphere," *J. Geophys. Res.* **101**, pp. 19,707–19,713, 1996.
- [71] G. Echle, H. Oelhaf und A. Wegner, "Measurement of atmospheric parameters with MIPAS," tech. rep., European Space Agency, December 1992. Final Report of ESA Contract 9597/91/NL/SF.

- [72] M. J. Newchurch, M. Allen, M. R. Gunson, R. J. Salawitch, G. B. Collins, K. M. Hutson, M. M. Abbas, M. C. Abrams, A. Y. Chang, D. W. Fahey, R. S. Gao, F. W. Irion, M. Loewenstein, G. L. Manney, H. A. Michelsen, J. R. Podolske, C. P. Rinsland und R. Zander, "Stratospheric NO and NO₂ abundances from ATMOS solar-occultation measurements," *Geophys. Res. Lett.* **23**(17), pp. 2373–2376, 1996.
- [73] B. Funke und M. López-Puertas, "Nonlocal thermodynamic equilibrium vibrational, rotational and spin state distribution of NO($\nu=0,1,2$) under quiescent atmospheric conditions," *J. Geophys. Res.* in Druck, 1999.
- [74] S. Green und P. Thaddeus, "Rotational excitation of CO by collisions with He, H, and H₂ under conditions in interstellar clouds," *The Astrophysical J.* **205**, pp. 766–785, 1976.
- [75] Y. M. Timofeyev, V. S. Kostsov und H. Grassl, "Numerical investigations of the accuracy of the remote sensing of non-LTE atmosphere by space-borne spectral measurements of limb IR radiation: 15 μm CO₂ bands, 9.6 μm O₃ bands, and 10 μm CO₂ laser bands," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **53**(6), pp. 613–632, 1995.
- [76] F. J. Martín-Torres, M. López-Puertas, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke und M. Höpfner, "Retrievability of O₃ concentration profiles and critical parameters in non-LTE models from MIPAS/ENVISAT-1 limb spectra," in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, pp. 577–580, European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [77] C. D. Rodgers, "Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation," *Rev. Geophys. Space Phys.* **14**(4), pp. 609–624, 1976.
- [78] A. Tikhonov, "On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **151**, p. 501, 1963.
- [79] T. Steck und T. von Clarmann, "Use of a priori knowledge in the analysis of MIPAS ENVISAT data," in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, pp. 523–528, European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [80] T. von Clarmann und G. Echle, "Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy," *Appl. Opt.* **37**(33), pp. 7661–7669, 1998.
- [81] A. Dudhia, *unveröffentlichte Ergebnisse*, 1999.
- [82] M. Kaufmann, K. U. Grossmann, O. A. Gusev und A. A. Kutepov, "Carbon dioxide and atomic oxygen in the lower thermosphere measured by CRISTA," in *Proc. Atmospheric Spectroscopy Applications 1999, Université de Reims, Frankreich*, p. 259, 1999.
- [83] B. Funke, M. López-Puertas, G. Stiller, T. von Clarmann und M. Höpfner, "Retrievability of NO volume mixing ratio and non-LTE parameter from stratospheric

midlatitude daytime MIPAS/ENVISAT limb spectra at 5.3 μm ,” in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, pp. 425–432, European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Nederlande, 1999.

Abbildungsverzeichnis

4.1	Temperaturprofil und Zusammensetzung der Atmosphäre	26
4.2	Energieflüsse zwischen molekularen Freiheitsgraden am Beispiel von O ₃	28
5.1	NO Teilchendichten für mittlere Breiten, Polarsommer und Polarwinter	38
5.2	Simuliertes 5.3 μm NO Emissionspektrum der Tangentenhöhe 30 km	41
5.3	Troposphärische Strahlungsbeiträge (ohne NO) für mittlere Breiten und Polarwinter	42
5.4	Vergleich der modellierten Relaxationsmatrixelemente $W_{a,a}$ mit experimentellen Werten für NO-N ₂ und NO-O ₂	47
5.5	Modellierte und experimentelle RT-Übergangsraten von NO($J = 6.5, \Omega = 1/2$) für NO-Ar bei 296 K	47
5.6	Modellierte und experimentelle RT-Übergangsraten von NO($J = 6.5, \Omega = 1/2$) für NO-Ar bei 200 K	48
5.7	Modellierte und experimentelle RT-Übergangsraten von NO($J = 0.5, \Omega = 1/2$) für NO-Ar bei 296 K	48
5.8	Vergleich der totalen NO-O Quenchingraten k_{ν}^{tot} aus Trajektorienberechnungen mit experimentellen Daten bei 296 K	52
5.9	Der NO ₂ Photoabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Höhe	55
5.10	Höhenabhängige Beiträge von N(² D)+O ₂ und N(⁴ S)+O ₂ zur Gesamtreaktionsrate R_{tot} bei Tag	57
5.11	Kinetische Temperaturprofile der verwendeten Referenzatmosphären	60
5.12	Volumenmischungsverhältnisse von NO, NO ₂ und O für die verwendeten Referenzatmosphären	61
5.13	Vibrationstemperaturen von O ₂ ($\nu = 1$)	62
6.1	Vibrationstemperaturen der Zustände NO($\nu = 1$) und NO($\nu = 2$) für die Referenzatmosphären MD-L, MD-H, MN-L und MN-H	66
6.2	Vibrationstemperaturen der Zustände NO($\nu = 1$) und NO($\nu = 2$) für die Referenzatmosphären PS-L, PS-H, PW-L und PW-H	67
6.3	Zustandsverhältnisse $r_{\nu}(z)$ für $\nu = 0$ und $\nu = 1$	68
6.4	Produktions- und Verlustraten von NO($\nu = 1$)	68
6.5	Rotations- und Spinzustandsverteilungen von NO($\nu = 1, 2$) für die Referenzatmosphäre MD-L bei 125 und 175 km	70
6.6	Subthermale Rotationstemperaturen T_{rot} und Spintemperaturen T_{spin} für NO($\nu \leq 2$)	71

6.7	Der superthermale Anteil P^+ von $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ für die Referenzatmosphären MN-L, MN-H, MD-L und MD-H	72
6.8	Produktionsraten für Rotations- Spinzustände $\text{NO}(\nu = 1, J, \Omega)$ bei 185 km für die Referenzatmosphäre MD-H	73
6.9	Vom Strahlungsübergang R6.5,1/2 der Fundamentalbande absorbierte Energiedichte mit und ohne Berücksichtigung von NO in der Strahlungsübertragung	76
6.10	Vom Strahlungsübergang R6.5,1/2 der Fundamentalbande absorbierte Energiedichte bei Wolkenobergrenzen von 0, 5 und 7 km	77
6.11	Änderung von T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Variation der RT Prozeßparameter	79
6.12	Änderung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population durch Variation der VT und VV Prozeßparameter	80
6.13	Änderung von T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Variation der NO-O Prozeßparameter	81
6.14	Änderung der $\text{NO}(\nu = 1)$ Population durch Variation der chemischen Produktionsraten	82
6.15	Änderung von r_1 , T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils durch Variation der kinetischen Temperatur	84
6.16	Vergleich der berechneten Werte von T_{rot} und T_{spin} des subthermalen $\text{NO}(\nu = 1)$ Anteils mit abgeleiteten Daten aus CIRRI-1A Spektren	85
6.17	Abkühlungsraten durch $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ Emission bei MD-H Bedingungen	87
6.18	Abkühlungsraten durch $\text{NO}(\nu = 1, 2)$ Emissionen für die Referenzatmosphären MD-H, MD-L, MN-H, MN-L, PS-H, PS-L, PW-H und PW-L	88
6.19	Beitragsfunktionen zu Spektren der Tangentenhöhen 25 km und 85 km	90
6.20	Simuliertes 5.3 μm MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 25 km und Strahldichtedifferenzen durch Vernachlässigung verschiedener non-LTE Effekte	91
6.21	Simuliertes 5.3 μm MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 85 km und Strahldichtedifferenzen durch Vernachlässigung verschiedener non-LTE Effekte	92
7.1	Vom Strahlungsübergang P10 der CO Fundamentalbande absorbierte Energiedichte und zugehörige Zustandsverhältnisse $r_1(z)$	98
7.2	Absolute Änderung der vom Strahlungsübergang P10 der CO Fundamentalbande absorbierten Energiedichte und relative Änderung des Zustandsverhältnisses $r_1(z)$	99
7.3	Normierte non-LTE Rotationszustandsverteilungen von $\text{CO}(\nu = 1)$ in 120 km Höhe	100
7.4	Strahlungsproduktionsraten für Rotationszustände $\text{CO}(\nu = 1, J)$ in 120 km Höhe	101
7.5	Vergleich der normierten $\text{CO}(\nu = 1)$ non-LTE Rotationszustandsverteilungen von Kutepov et al. in 120 km Höhe bei Nacht mit Ergebnissen des vorgestellten Modells	102

7.6	Vergleich von $\text{CO}(\nu = 1)$ Vibrationstemperaturen, berechnet mit dem hier vorgestellten Modell und dem non-LTE Modell von López-Puertas et al. . .	103
7.7	Simuliertes $4.6 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 55 km bei Nacht und Strahldichtedifferenzen durch Vernachlässigung von non-LTE Effekten	104
7.8	Simuliertes $4.6 \mu\text{m}$ MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 55 km bei Tag und Strahldichtedifferenzen durch Vernachlässigung von non-LTE Effekten	105
8.1	Schematische Darstellung des hier verwendeten non-LTE Retrievalansatzes	107
9.1	Ergebnis der Microwindowauswahl für das stratosphärische NO Retrieval .	119
9.2	Statistische und Glättungsfehler, sowie vertikale Auflösungen im stratosphärischen NO Retrieval	119
9.3	Auflösungsmatrizen des stratosphärischen NO Retrievals für Regularisierungsfaktoren $\lambda = 1, 0.1, 0.01$ und 0.001	120
9.4	Systematische Fehler im stratosphärischen NO Retrieval durch Unsicherheiten der Interferenzgase, der kinetischen Temperatur und der minimalen Sichtlinienhöhe	122
9.5	Systematische Fehler im stratosphärischen NO Retrieval durch Unsicherheiten verschiedener non-LTE Parameter	122
9.6	Relativer Gesamtretreivalfehler des stratosphärischen NO Retrievals, sowie Aufschlüsselung nach systematischen, statistischen und Glättungsfehler . .	123
9.7	Relativer Gesamtretreivalfehler des stratosphärischen NO Retrievals bei verschiedenen Regularisierungsfaktoren	123
9.8	Modellfehler des stratosphärischen NO Retrievals durch Vernachlässigung von non-LTE Effekten	125
9.9	Statistische, Glättungs- und Gesamtretreivalfehler des stratosphärischen NO Retrievals bei einem vertikalen Meßbereich von 5-70 km und 5-53 km .	125
9.10	Spektrale Ableitungen nach $\text{NO}(\nu = 0)$ und $\text{NO}(\nu = 1)$ von einem simulierten MIPAS-ENVISAT Spektrum der Tangentenhöhe 20 km	128
9.11	Ergebnis der Microwindowauswahl für das thermosphärische NO/T_{kin} Retrieval	130
9.12	Statistische und Glättungsfehler, sowie vertikale Auflösungen der T_{kin} Profilparameter im thermosphärischen NO/T_{kin} Retrieval	131
9.13	Statistische und Glättungsfehler, sowie vertikale Auflösungen der NO Profilparameter im thermosphärischen NO/T_{kin} Retrieval	131
9.14	Auflösungsmatrizen des thermosphärischen NO/T_{kin} Retrievals für Regularisierungsfaktoren $\lambda = 1, 0.1, 0.01$ und 0.001	132
9.15	Systematische Fehler im thermosphärischen NO/T_{kin} Retrieval	133
9.16	Relativer Gesamtretreivalfehler des thermosphärischen T_{kin}/NO Retrievals und Aufschlüsselung nach systematischen, statistischen und Glättungsfehlern	134
9.17	Relativer Gesamtretreivalfehler des thermosphärischen T_{kin}/NO Retrievals bei verschiedenen Regularisierungsfaktoren	135

Tabellenverzeichnis

5.1	Durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmte Parameter a_1 und β	49
5.2	Vergleich der Hard-Sphere Faktoren für unterschiedliche Stoßsysteme	50
5.3	Quenchingraten für Stöße von NO mit O ₂ und O	53
5.4	In dieser Arbeit verwendete Referenzatmosphären auf Grundlage von MSIS-E90 Berechnungen	62
6.1	Profil der optischen Dicken von Aerosolen im Frequenzbereich 1800 - 2000 cm ⁻¹	78
7.1	Quenchingraten für Stöße von CO mit O ₂ , N und O	96
9.1	In dieser Untersuchung berücksichtigte systematische Fehlerquellen	116
9.2	Relative Retrievalfehler der NO Produktionsrate durch NO ₂ + $h\nu$ für MD-H Bedingungen bei verschiedenen Regularisierungsstärken λ	129
9.3	Relative Retrievalfehler der NO Produktionsrate durch N+O ₂ bei verschiedenen Regularisierungsstärken	135

Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

$A_{a'a}$	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission
\mathbf{A}	Auflösungsmatrix
a_1, a_2, a_3	RT Prozeßparameter
$B(\nu, T)$	Planckfunktion
$B_{a'a}$	Einsteinkoeffizient der induzierten Emission
$B_{aa'}$	Einsteinkoeffizient der Absorption
\vec{b}	Summe aus \vec{C}^k aller chemischen Prozesse k in der statistischen Gleichgewichtsgleichung
\vec{C}	Vektor der chemischen Produktionsraten
d	mittlere Schwankungsbreite atmosphärischer Zustandsgrößen
f_ν, f_J, f_Ω	Vibrations-, Rotations- oder Spin-Produktzustandsverteilung von chemisch oder durch Stöße produzierten Molekülzuständen
$G(\nu - \nu_{a,a'})$	spektrale Linienprofilfunktion
g_a	Entartungsfaktor
$h(z)$	Erwärmungs- oder Abkühlungsrate
$I(\nu, \Omega, s)$	Strahldichte
I_{mes}	gemessenes Strahldichtespektrum
I_{calc}	berechnetes Strahldichtespektrum
$J(\nu, s)$	Quellfunktion
J	Drehimpulsquantenzahl
J_{NO_2}	Photolyserate von NO_2
\mathbf{K}	Jakobimatrix
$k(\nu, s)$	Absorptionskoeffizient
$k_{a',a}$	Ratenkoeffizienten für energetisch abwärtsgerichtete Stoßübergänge
$k'_{a,a'}$	Ratenkoeffizienten für energetisch aufwärtsgerichtete Stoßübergänge
\vec{k}	Wellenzahlvektor
\mathbf{M}	Summe aus \mathbf{W}^k aller Stoßprozesse k und \mathbf{R} in der statistischen Gleichgewichtsgleichung
N	Teilchendichte

$n(\nu, \Omega)$	Photonenbesetzungszahl
R	chemische Reaktionsrate
\mathbf{R}	Matrix der Strahlungsübergangsraten
$\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$	Regularisierungsterme in der Retrievalgleichung
r_a	Zustandsverhältnis (Verhältnis zwischen non-LTE und LTE Zustandsbesetzungszahl)
\mathbf{S}_y	Kovarianzmatrix der spektralen Messung
\mathbf{S}_x	Kovarianzmatrix des a priori Parametervektors
T_{vib}	Vibrationstemperatur
T_{rot}	Rotationstemperatur des subthermalen Anteils der NO Rotationszustandsverteilung
T_{spin}	Spintemperatur des subthermalen Anteils der NO Spinzustandsverteilung
T_J	effektive Temperatur zur Beschreibung einer Rotationsproduktverteilung durch eine Boltzmannfunktion
T_Ω	effektive Temperatur zur Beschreibung einer Spinproduktverteilung durch eine Boltzmannfunktion
\mathbf{W}	Relaxationsmatrix zur Beschreibung der Stoßwechselwirkung
\vec{y}_{mes}	Vektor der spektralen Meßwerte
\vec{y}_{calc}	Vektor der simulierten Meßwerte
\vec{x}	Vektor der Retrievalparameter

Griechische Symbole

α_L	Lorentzhalbwidthsbreite
β	Spinerhaltungsfaktor bei stoßbedingter Spinrelaxation
γ	klimatologische Skalenhöhe
ϵ_{NO_2}	chemische Produktionsrate von NO($\nu = 1$) durch NO ₂ Photolyse
ϵ_{N+O_2}	chemische Produktionsrate von NO($\nu > 0$) durch N+O ₂ → NO+O
λ	Regularisierungsfaktor
Ω	Raumwinkel oder Spinorbitquantenzahl
$\omega(\nu)$	Energiedichte des Strahlungsfeldes
ρ	Zustandsverteilungsfunktion
$\bar{\rho}$	Boltzmannverteilung von Zuständen unter LTE
$\sigma_{a',a}(v_{rel})$	Stoßwirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Relativgeschwindigkeit
$\sigma_{diss}(v)$	Dissoziationswirkungsquerschnitt
$\tau_{j',j}$	Transmission zwischen den Höhenstufen j' und j
ν	Wellenzahl, Frequenz oder Vibrationsquantenzahl
$\nu_{a'a}$	zentrale Wellenzahl oder Frequenz eines Strahlungsüberganges

Abkürzungen

ALI	Accelerated Lambda Iteration
CIRRIS	Cryogenic Infrared Radiance for Shuttle
CRISTA	Cryogenic Infrared Telescopes for the Atmosphere
EPGL	Exponential Power Gap Law
ISAMS	Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder
KOPRA	Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Algorithm
LOS	Line of Sight
LTE	lokales thermodynamisches Gleichgewicht
MIPAS	Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung
NESR	Noise Equivalent Spectral Radiance
MD-H	mittlere Breiten / Tag / hohe solare Aktivität
MD-L	mittlere Breiten / Tag / geringe solare Aktivität
MN-H	mittlere Breiten / Nacht / hohe solare Aktivität
MN-L	mittlere Breiten / Nacht / geringe solare Aktivität
PS-H	Polarsommer/ hohe solare Aktivität
PS-L	Polarsommer/ niedrige solare Aktivität
PW-H	Polarwinter/ hohe solare Aktivität
PW-L	Polarwinter/ niedrige solare Aktivität
RT	Rotation-Translation
SZA	Sonnenzenitwinkel
vmr	volume mixing ratio
VV	Vibration-Vibration
VT	Vibration-Translation