

KfK 4717
April 1990

Infrarot-Absorption von atmosphärischem Wasserdampf – Probleme und Modellansätze

G. Adrian
Institut für Meteorologie und Klimaforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

KfK 4717

Infrarot-Absorption von atmosphärischem Wasserdampf-
Probleme und Modellansätze

Gabriele Adrian

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Wasserdampf gehört zu den in der Atmosphäre am häufigsten vertretenen infrarot-aktiven Gasen. Durch die Verteilung seiner Vibrations-Rotations-Linien über einen weiten Spektralbereich mit vergleichsweise schmalen Fenstern hat der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre großen Einfluß auf die Strahlungsbilanz des Systems Erde-Atmosphäre und auf mögliche Klimaänderungen. Die Infrarot-Absorption von Wasserdampf unter atmosphärischen Druck- und Temperaturbedingungen kann durch die üblicherweise verwendete Linienform für die Stoßverbreiterung der Linien nicht befriedigend beschrieben werden. Stattdessen wird eine zusätzliche, wenig wellenlängenabhängige Absorption beobachtet, die in der Literatur häufig als Kontinuum bezeichnet wird. Es werden zwei verschiedene, in der Literatur diskutierte Erklärungsansätze für die Wasserdampfabsorption auf ihre Leistungsfähigkeit hin untersucht. Diese sind zum einen eine mikroskopische Beschreibung der Molekülstöße und ihr Einfluß auf die Form, Lage, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionslinien, zum anderen das zusätzlich beobachtete Absorptionsspektrum von Dimeren und deren Konzentration abhängig von in der Atmosphäre herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen. Die Studie kommt zum Ergebnis, daß beide Modellansätze in ihrer gegenwärtigen Form deutliche Mängel in der Beschreibung der Wellenzahl- oder Temperaturabhängigkeit zeigen. Es wird daher eine Parametrisierung von Labormessungen vorgestellt, mit der die Wasserdampfabsorption bei Laborbedingungen auf atmosphärische Druck- und Temperaturbedingungen extrapoliert werden kann, solange eine befriedigende Erklärung des Phänomens der "Kontinuums"-Absorption noch aussteht.

Abstract

Water vapor is one of the most abundant infrared-active gases in the atmosphere. Because of the distribution of its vibrational-rotational lines over a wide spectral range with relatively narrow windows, the content of water vapor of the atmosphere is of great importance for the radiation budget of the earth-atmosphere system and for possible climate changes. The absorption of water vapor under atmospheric pressure and temperature conditions in the infrared cannot be explained by the line shape normally used to describe the collisional broadening of the absorption lines of gases. An additional absorption is observed which is usually called water vapor continuum because it is only slightly wavenumber dependent. Two different models which had been presented in the literature were investigated concerning their capacity to explain the continuum absorption. One of them is a microphysical description of the molecular collisions and their influence on the position and the shape of the lines at atmospheric temperature and pressure conditions. The other one is a model of the additional absorption produced by the intermolecular rovibrational bands of dimeric particles. The infrared spectrum of the dimers and their concentration depending on pressure and temperature is evaluated in the model. As a result of the investigation, both models in their present form fail to describe the wavenumber or temperature dependence of the continuum absorption. Therefore a parametrization of laboratory measurements was developed. As long as the mechanism of the continuum absorption is not understood, this empirical model has to be used to extrapolate the water vapor absorption from laboratory to atmospheric pressure and temperature conditions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung in den Problemkreis	1
1.1 Abweichung zwischen Messung und Rechnung	2
1.2 Definition des "Wasserdampf-Kontinuums", p- und T-Abhängigkeit	5
1.3 Auswirkungen auf Strahldichte- und Transmissions-Berechnungen	6
2. Modellansätze	9
2.1 Quantenmechanische Beschreibung der Stoßverbreiterung	9
2.1.1 Molekülphysikalische Grundlagen	9
2.1.2 Diskussion der Hauptprobleme bei einer quantenmechanischen Behandlung	12
2.1.3 Diskussion des Modells nach Thomas und Nordstrom	14
2.1.4 Ausblick: Verbesserungen	22
2.2 Dimer- bzw. Clustermodelle	25
2.2.1 Infrarot-Spektrum des Dimers	25
2.2.2 Konzentrationen von Dimeren und Clustern	28
2.2.3 Diskussion des Dimer-Modells nach Suck et al.	30
3. Vergleichende Beurteilung und Ausblick	37
3.1 Vergleich der Leistungsfähigkeit beider Ansätze	37
3.2 Empirische Parametrisierung	42
3.3 Ein Blick auf andere Gase	46
4. Literaturverzeichnis	49

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Messung zur Selbstverbreiterung (a) und Fremdverbreiterung (b) /3/	4
Abbildung 2.	Flugzeugmessung zur Wasserdampfabsorption von Coffey /4/	5
Abbildung 3.	ITRA-Vergleich verschiedener atm. Transmissionsberechnungen /6/	8
Abbildung 4.	Rotations-Schwingungszustände und Absorptionsspektrum des HCl /7/	10
Abbildung 5.	Trajektorien beim Stoß zweier Moleküle /10/	15
Abbildung 6.	Wasserdampf-Laborspektren im Bereich des 10 μm -Fensters	19
Abbildung 7.	Wasserdampf-Laborspektren im Bereich der Rotationsbande	20
Abbildung 8.	Laborspektren einer Wasserdampf/Fremdgas-Mischung im 10- μm -Fenster	21
Abbildung 9.	Absorptionskoeffizienten von Wasserdampf im Bereich um 4.0 μm	22
Abbildung 10.	Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im 10 μm -Fenster	23
Abbildung 11.	Schwingungsmoden des Dimer-Molekels nach Owicki et al. /17/	26
Abbildung 12.	Lage und Intensität der Schwingungsbanden des Dimer-Molekels /17/	27
Abbildung 13.	Konzentrationsprofil des Wasser-Dimers nach Suck et al. /15/	31
Abbildung 14.	Dimer-Modell für die Wasserdampf-Absorption im 10 μm -Fenster	32
Abbildung 15.	Dimer-Modell für die Wasserdampf-Absorption in der Rotationsbande	33
Abbildung 16.	Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im Dimer-Modell	34
Abbildung 17.	Dimer-Modell für die Transmission durch ein Wasserdampf/Fremdgas-Gemisch	35
Abbildung 18.	Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (Rotationsbande)	38
Abbildung 19.	Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (10- μm -Fenster)	39
Abbildung 20.	Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (ν_2 -Bande)	40
Abbildung 21.	Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (4- μm -Fenster)	41
Abbildung 22.	ITRA-Vergleichsrechnung mit den vorgestellten Modellen	42
Abbildung 23.	Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten	46
Abbildung 24.	Parametrisierung der Wasserdampf-Absorption im Vergleich zu Labormessungen /3/	47
Abbildung 25.	Temperaturabhängigkeit der Wasserdampf-Absorption /19/	48

1. Einführung in den Problemkreis

Ausgelöst durch die Erkenntnis einer möglichen anthropogenen Klimaänderung wuchs in den letzten Jahren das Interesse an der Rolle infrarot-aktiver atmosphärischer Gase im Strahlungshaushalt des Systems Erde-Atmosphäre. Gerade in jenem Spektralbereich, in dem die thermische Abstrahlung der Erde ihr Maximum hat, liegen die molekularen Vibrations-Rotationsbanden der infrarot-aktiven Gase der Atmosphäre. Neben CO_2 und O_3 ist Wasserdampf eines der am häufigsten auftretenden infrarot-aktiven Gase in der Erdatmosphäre. Ihm kommt eine wesentliche Rolle in der Frage der zukünftigen Klimaentwicklung zu, weil die Absorptionsspektren der Wassermoleküle, bedingt durch die Molekülsymmetrie, einen besonders breiten Spektralbereich abdecken. Damit wird ein großer Teil der thermischen Erdstrahlung absorbiert und bei den meist weitaus tieferen Temperaturen der Atmosphäre reemittiert, was zu einer Reduzierung der Gesamtabstrahlung führt (sogenannter Treibhaus-Effekt). Nur ein kleinerer Anteil der thermischen Abstrahlung der Erde kann die relativ schmalen Fenster im Wasserdampf-Spektrum ungeschwächt passieren.

Überraschenderweise sind aber gerade die Absorptions- und Emissionsspektren eines so häufig vorkommenden und einfachen Gases nicht völlig verstanden, sondern sie zeigen kontinuumsartige Anteile, die sich bis heute einer befriedigenden Erklärung entziehen. Bei der Modellierung des Strahlungstransports durch die Atmosphäre wird dieser Anteil der Wasserdampf-Absorption üblicherweise parametrisiert, wobei nicht geklärt ist, ob und inwieweit eine Extrapolation seiner Druck- und Temperaturabhängigkeit über die Grenzen der in Labormessungen gesicherten Bereiche hinaus erlaubt ist. Anwendungsbeispiele für die Modellierung des Strahlungstransports durch die Atmosphäre sind Auswertungen von Satellitendaten, aber auch die Abschätzung der zukünftigen Klimaentwicklung in Klimamodellen.

Doch nicht nur in Klimamodellen wird mehr und bessere Information über die Wasserdampf-Absorption benötigt. Für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre werden Experimente zur Bestimmung der Infrarot-Emission atmosphärischer Spurengase durchgeführt, für deren Auswertung es notwendig ist, den Anteil des Wasserdampfes an der Gesamtaborption genau bestimmen zu können (z.B. MIPAS-Experimente des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung). Dabei werden die Emissionssignale der infrarot-aktiven Spurengase aus verschiedenen atmosphärischen Höhen nachgewiesen und mit Hilfe von Modellrechnungen für die Strahlungsübertragung in der Atmosphäre ausgewertet. Ziel dieser Experimente ist es, vertikale Konzentrationsprofile der am Treibhauseffekt und der Ozon-Chemie beteiligten Spurengase zu gewinnen.

Da die Infrarot-Spektren aus den Absorptions- bzw. Emissionslinien aller vorhandenen Gase bestehen und sich die Linien überlappen, muß auch der Beitrag jedes einzelnen

Gases exakt beschrieben werden, um genügend genaue Aussagen über die Konzentrationsverteilung aller Gase machen zu können. Wenn in diesem Zusammenhang die Wasserdampf-Emission auch nicht an erster Stelle des Interesses steht, ist ihre exakte Modellbeschreibung jedoch von erheblicher Bedeutung für die Genauigkeit der Aussagen über die Konzentrationsverteilung anderer Gase. Daher muß angestrebt werden, die Wasserdampf-Emission auch in Druck- und Temperaturbereichen zuverlässig zu beschreiben, die Labormessungen nicht mehr zugänglich sind. Es reicht daher in der Regel nicht aus, die Ergebnisse von Labormessungen zu parametrisieren. Stattdessen sollte angestrebt werden, theoretische Modelle zur Erklärung der Wasserdampf-Absorption heranzuziehen, die eine solche Extrapolation erlauben. Im folgenden wird dargestellt, welche Modellvorstellungen existieren, was sie leisten und in welche Richtung eine Weiterentwicklung gehen sollte.

1.1 Abweichung zwischen Messung und Rechnung

Obwohl der Wasserdampf-Absorption eine so große Bedeutung zukommt, sind die Infrarot-Spektren, insbesondere die Absorption zwischen den Linien, nur mit relativ großen Fehlern bekannt, und die Angaben verschiedener Autoren streuen stark. Dies liegt daran, daß der Wasserdampf, verglichen mit anderen in der Atmosphäre relevanten Gasen, schon bei vergleichsweise niedrigen Partialdrücken und hohen Temperaturen kondensiert. Bei Labormessungen kann die absorbierende Gasmenge pro Weglänge damit nur recht klein sein. Für ausreichend genaue Angaben über den spektralen Absorptionskoeffizienten sollte die Transmission durch das absorbierende Gas jedoch deutlich von 1 und 0 verschieden sein.

Für Messungen über größere Spektralintervalle ist man daher gezwungen, große Zellenlängen zu verwenden und den optischen Weg häufig zu falten (optische Wege von einigen 100 m bis mehrere km), was den experimentellen Aufwand erheblich vergrößert (Konstanthalten der Temperatur über den gesamten Zellenbereich, Justierung der Strahlführung).

Eine andere Methode besteht darin, die eingestrahelte Intensität pro Spektralintervall zu erhöhen, um die Schwächung der transmittierten Strahlung genauer messen zu können (optische Wege von einigen 10 m). Dies wird mit durchstimmbaren CO₂-Lasern realisiert. Diese Meßanordnung liefert allerdings nur die Absorptionskoeffizienten an einzelnen Wellenzahlstützstellen und keine vollständigen Spektren.

Schließlich wird - besonders in jüngerer Zeit - die Methode der photoakustischen Spektroskopie eingesetzt. Dabei werden mit Hilfe eines intensitätsmodulierten Laserstrahls Druckwellen im Gas der Küvette erzeugt, aus deren Stärke auf die absorbierte Anre-

gungsenergie und damit auf den Absorptionskoeffizienten geschlossen werden kann. Diese Methode empfiehlt sich für die Messung sehr kleiner Absorptionskoeffizienten und kommt mit - allerdings speziell geformten - Zellen von einigen cm Länge aus. Auch hier gewinnt man nur Information über den Absorptionskoeffizienten des Gases bei der Frequenz des Laserlichts.

Häufig liegen die Meßtemperaturen bei diesen Meßanordnungen bei oder oberhalb von 296K. Die gewonnenen Daten decken damit den für die Stratosphäre interessierenden Temperaturbereich (190 - 300K) nicht ab.

Messungen in der Atmosphäre dagegen werfen die Schwierigkeiten auf, daß die meteorologischen Parameter entlang des Meßweges - Temperatur, Feuchte, Druck -, die Konzentrationen anderer infrarot-aktiver Gase und die Menge und die optischen Eigenschaften von Aerosol-Partikeln meist nicht genau genug bekannt sind, um aus solchen Messungen Aussagen über die Wasserdampf-Absorption zu machen.

Der Absorptionskoeffizient eines Gases sowie seine Wellenzahl-, Druck- und Temperaturabhängigkeit wird aus Liniendaten berechnet, die im Laborexperiment ermittelt worden sind und als Datensammlung zur Verfügung stehen /1,2/. Sie bestehen aus der Linienposition, der Linienintensität bei 296K, der Linienbreite bei 1013 hPa und 296K und der Energie des unteren Anregungsniveaus. Die Temperaturabhängigkeit der Linienintensität wird aus der Besetzung der in den Übergang miteinbezogenen Vibrations-Rotations-Zustände abgeleitet. Als Linienprofil wird in der Regel ein Voigt-Profil verwendet, das die Absorption der meisten Gase auch hinreichend genau beschreibt. Die Form des Linienprofils sowie die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Linienbreite erhält man aus einem einfachen Modell für die Stoßverbreiterung. Es kommen jedoch auch eine Reihe anderer Profilkfunktionen zur Anwendung.

Zwischen den Meßwerten für den spektralen Wasserdampf-Absorptionskoeffizienten und den Ergebnissen der für die Meßbedingungen ausgeführten Modellrechnungen besteht eine große Diskrepanz. Die Modellrechnungen beschreiben zwar die Lage und Intensität der Linien weitgehend richtig (Fehler sind in der Regel auf Fehler in den Liniendaten zurückzuführen), jedoch scheint dem Absorptionsspektrum ein "Kontinuum", d.h. eine nur schwach wellenzahlabhängige zusätzliche Absorption, unterlegt zu sein. Dieser Effekt ist in Abbildung 1 und Abbildung 2 demonstriert. Abbildung 1 zeigt Labormessungen /3/, bei der die Transmission durch reinen Wasserdampf ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 105.7 \text{ hPa}$, $T = 333 \text{ K}$) (a) bzw. ein $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Gemisch mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = 164 \text{ hPa}$, $p_{\text{N}_2} = 852 \text{ hPa}$ bei 339K (b) gemessen wurde. Die durchgezogene Linie zeigt das Meßergebnis, die gestrichelten Linien sind Modellrechnungen mit verschiedenen Linienprofilen. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis von Flugzeugmessungen der atmosphärischen Absorption /4/. Es wurde der Absorptionskoeffizient bei zwei Wellenzahlen nahe 850 und 950 cm^{-1} gemessen. Der Anteil k_2 an der Gesamtabsorption wird dem Wasserdampf zugeordnet. Man sieht, daß der Absorptionskoeffizient mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Diesem Ergebnis sind

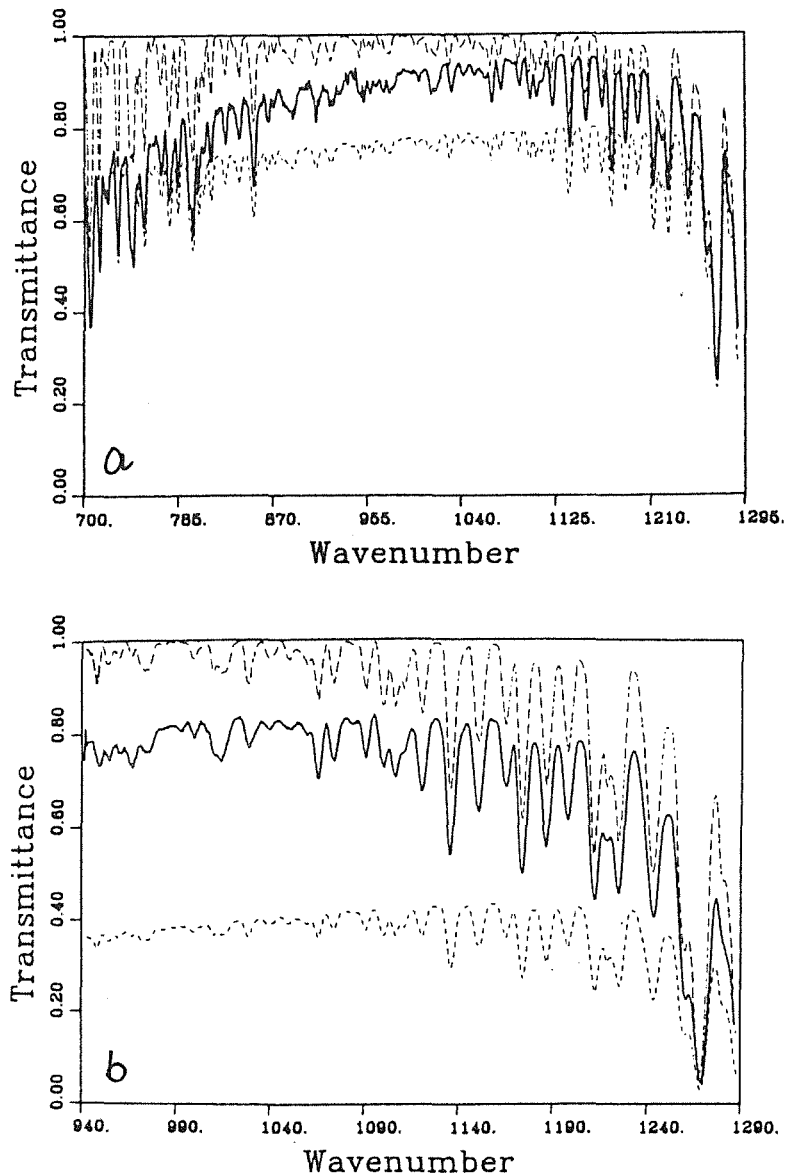


Abbildung 1. Messung zur Selbstverbreiterung (a) und Fremdverbreiterung (b) /3/: Meßparameter waren: (a) $p_{\text{H}_2\text{O}} = 105.7 \text{ HPa}$, $p_{\text{N}_2} = 0$, $T = 333 \text{ K}$, opt. Weglänge = 48.75 m. (b) $p_{\text{H}_2\text{O}} = 164 \text{ HPa}$, $p_{\text{N}_2} = 852 \text{ HPa}$, $T = 339 \text{ K}$, opt. Weglänge = 39 m. Die durchgezogene Linie zeigt das Meßergebnis, die strichlierten Linien sind Modellbeschreibungen mit verschiedenen Linienprofilen.

Modellrechnungen mit einer Anzahl verschiedener Linienprofile gegenübergestellt. Alle bis auf eine dieser Rechnungen liefern einen um 2 bis 3 Größenordnungen zu kleinen Absorptionskoeffizienten, und keines der angenommenen Linienprofile kann die starke Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten erklären.

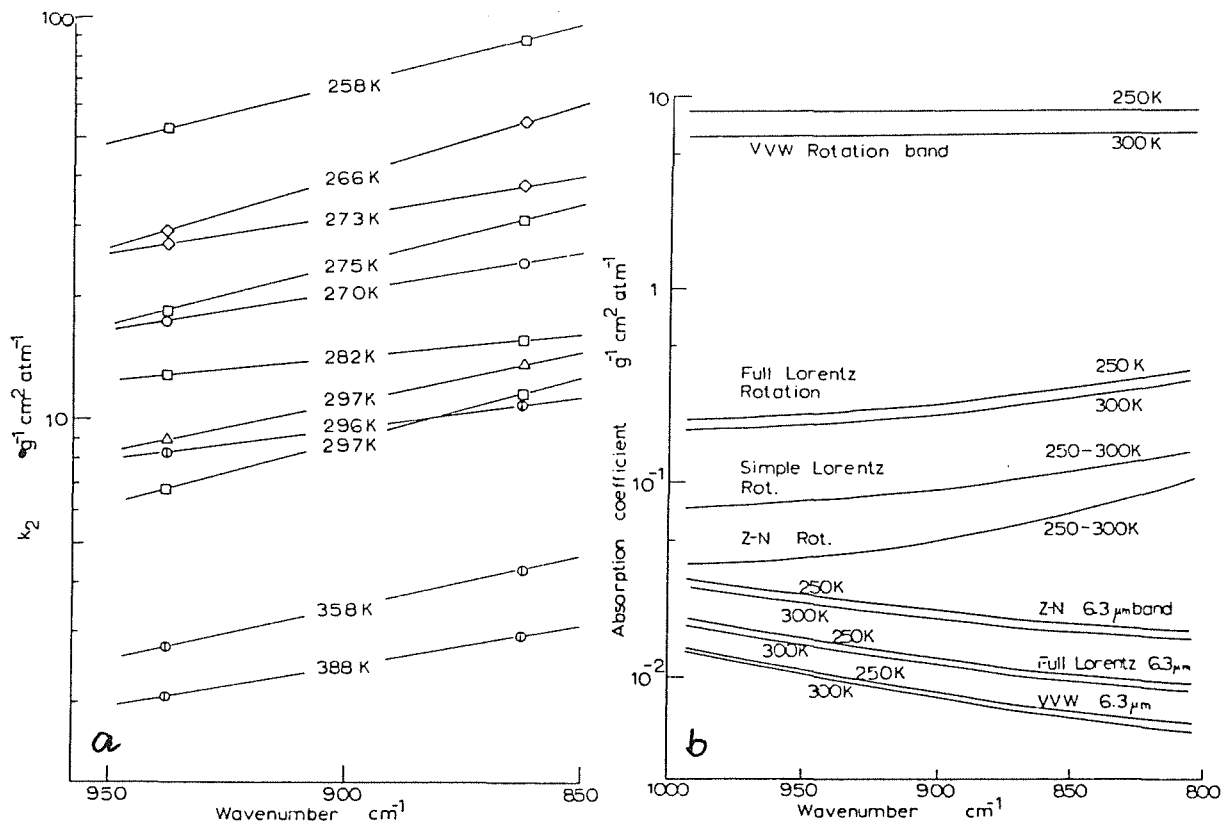


Abbildung 2. Flugzeugmessung zur Wasserdampfabsorption von Coffey /4/: Von einem Flugzeug in verschiedenen Höhen aus wurde die atmosphärische Wasserdampf-Absorption für verschieden Temperaturen bei Wellenzahlen nahe 850 cm^{-1} und 950 cm^{-1} gemessen (einige Daten stammen aus Labormessungen bei höheren Temperaturen) (a). Damit werden Modellrechnungen mit verschiedenen Linienprofilen verglichen (b). Alle Modellrechnungen unterschätzen den Absorptionskoeffizienten und besonders seine Temperaturabhängigkeit.

1.2 Definition des "Wasserdampf-Kontinuums", p - und T -Abhängigkeit

Aufgrund dieser Beobachtung wurde in der Literatur der Begriff "Wasserdampf-Kontinuum" eingeführt. Man versteht darunter die Differenz zwischen dem gemessenen und dem berechneten Absorptionskoeffizienten an jeder Wellenzahlstützstelle, wobei für die Berechnung bei unterschiedlichen Autoren durchaus verschiedene Linienprofile verwendet bzw. die Linienflügel verschieden behandelt werden. Hier soll die von Burch und Gryvnak /5/ eingeführte Definition Verwendung finden:

$$k^{\text{cont}}(v, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2, \text{O}_2}, T) = k^{\text{expt}}(v, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2, \text{O}_2}, T) - k^{\text{Lorentz}}(v, p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2, \text{O}_2}, T) \quad (1.1)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}} = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x; \quad 5 \leq x \leq 6 \quad (1.2)$$

Die Linien werden mit dem Lorentz-Profil beschrieben. Der Beitrag einer Linie wird im Abstand $|\Delta\nu| > 30 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienzentrum vernachlässigt. Zwischen $|\Delta\nu| = 20 \text{ cm}^{-1}$ und $|\Delta\nu| = 30 \text{ cm}^{-1}$ wird er mit einer linear von 1 nach 0 gehenden Funktion multipliziert (gleitendes Abschneiden). Nach Burch und Gryvnak /5/ besitzt die so definierte optische Dicke des Kontinuums eine quadratische Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck, eine lineare Abhängigkeit vom Partialdruck der Fremdgase und eine sehr starke, näherungsweise exponentielle Temperaturabhängigkeit derart, daß die Kontinuumsabsorption mit sinkender Temperatur zunimmt. Das so definierte Kontinuum wird häufig in einen sogenannten Selbstverbreiterungs- und Fremdverbreiterungs-Anteil zerlegt:

$$w k^{\text{cont}} [\text{cm}^{-1}] = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{kT} \left(C_s(\nu, T) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} + C_F(\nu, T) \frac{p_{\text{N}_2, \text{O}_2}}{p_0} \right) \quad (1.3)$$

(w = Teilchenkonzentration, $p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$)

Wie man sieht, wird die beobachtete quadratische Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck und lineare Abhängigkeit vom Fremdgas-Partialdruck mit dieser Parametrisierung beschrieben. Die Koeffizienten C_s und C_F sind von der Wellenzahl abhängig. Die starke Temperaturabhängigkeit von C_s wird in dieser Darstellung mit der Formulierung

$$C_s(\nu, T) = C_s(\nu, T_0) \frac{a}{T^n} \exp\left(\frac{-b}{T}\right); \quad 0 \leq n \leq 5 \quad (1.4)$$

erfaßt, während C_F nach den Messungen von Burch im ganzen mittleren Infrarot temperaturunabhängig sein soll.

1.3 Auswirkungen auf Strahldichte- und Transmissions-Berechnungen

Welche Auswirkungen eine ungenügende Erfassung der gesamten Wasserdampf-Absorption auf Strahldichte- und Transmissionsberechnungen haben kann, wurde bei einem "Workshop on the Intercomparison of Transmittance and Radiance Algorithms (ITRA)" /6/ demonstriert. Der Vergleich verschiedener Modellrechnungen wird in Abbildung 3 gezeigt: Je nachdem, welches Linienprofil verwendet wird, wie das Abschneiden der Linienflügel gehandhabt wird, und ob ein zusätzliches Kontinuum berücksichtigt wird oder nicht, streut die Transmission in dem gezeigten Bereich innerhalb der ν_2 -Bande von Wasserdampf im Maximum zwischen etwa 0.8 und 0.1. Solche Diskrepanzen in der Beschreibung der Wasserdampf-Absorption können gravierende Auswirkungen z.B. auf die Abschätzung der zukünftigen Klimaentwicklung haben. Es ist daher notwendig, sich um

eine genaue Beschreibung der Wasserdampf-Absorption zu bemühen. Diese sollte sich nicht damit begnügen, die bisher verfügbaren Labormessungen zu parametrisieren, sondern durch ein tiefergehendes Verständnis der physikalischen Vorgänge auch eine Beschreibung des Absorptionskoeffizienten in Druck- und Temperaturbereichen erlauben, die zwar der Labormessung nicht zugänglich, in der Atmosphäre aber von Bedeutung sind.

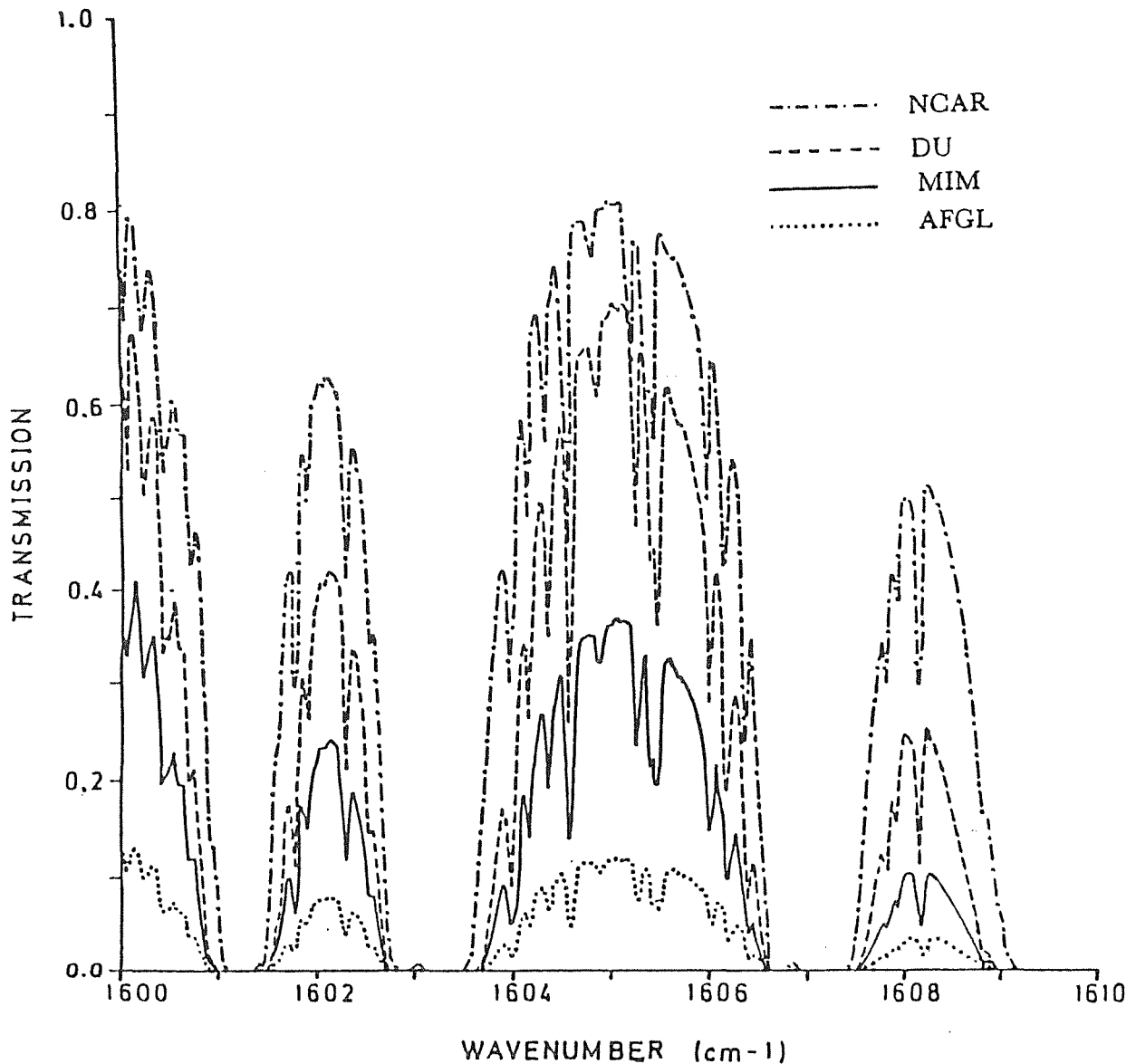


Abbildung 3. ITRA-Vergleich verschiedener atm. Transmissionsberechnungen /6/: Dargestellt ist die atmosphärische Transmission bei Satellitenbeobachtung in Horizont-Geometrie bei einer Minimalhöhe von 10 km als Ergebnis verschiedener Algorithmen zur Behandlung der Wasserdampf-Absorption. Berücksichtigte Gase sind H_2O und NO_2 . 'MIM' kennzeichnet die Beschreibung der Wasserdampf-Linien mit dem Voigt-Profil ohne Abschneiden und ohne zusätzliches Kontinuum, während bei 'AFGL' der Beitrag der Voigt-Linien im Abstand von $> 25 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienzentrum vernachlässigt wird, dafür aber ein zusätzliches Kontinuum nach Burch und Gryvnač /5/ unterlegt wird. Die beiden anderen Ergebnisse stammen von Algorithmen, die weder den vollen Linienbeitrag noch ein zusätzliches Kontinuum berücksichtigen.

2. Modellansätze

In der Literatur existieren im wesentlichen zwei Modellvorstellungen, die die Herkunft des Wasserdampf-Kontinuums erklären sollen: auf der einen Seite geht man davon aus, daß eine genaue quantenmechanische Beschreibung der Stöße zwischen Molekülen zu einem Linienprofil führt, das von der aus klassischen Betrachtungen gewonnenen Lorentz-Profilfunktion deutlich abweicht. Eine solche Profilkurve müßte dann derart beschaffen sein, daß mit ihr im Linienzentrum kleinere, in den Linienflügeln jedoch größere Absorptionskoeffizienten berechnet werden ("super-lorentz"), um eine Gesamtabsorption zu erzeugen, der im Vergleich zu Lorentz-Linien ein Kontinuum unterlegt zu sein scheint. Der zweite Ansatz zur Beschreibung des Kontinuums beschäftigt sich mit der Existenz von Wasser-Dimeren oder höheren Clustern. Solche Molekülverbände werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten und besitzen natürlich auch die Möglichkeit, Schwingungen und Rotationen bezüglich dieser Bindungsachse auszuführen. Diese Anregungszustände sollten vergleichsweise niederenergetisch sein, weil das bindende Potential sehr schwach ist, so daß Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen im ferneren Infrarot ($> 10 \mu\text{m}$) zu suchen sind. Die Trägheitsmomente solcher Molekülcluster sind recht groß. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Rotationsübergänge so dicht beieinander liegen, daß sie auch bei guter Auflösung schon als Kontinuum erscheinen (vgl. schwere Moleküle wie HNO_3 oder Freone). Diese Rotations-Vibrationsbanden der Molekül-Cluster könnten damit das beobachtete Kontinuum bilden. Es gilt abzuschätzen, wo die Banden liegen, und welche Dimer- oder Clusterkonzentration bei den atmosphärischen Druck- und Temperaturbedingungen zu erwarten sind.

Im folgenden werden die physikalischen Grundlagen dieser beiden Ansätze erläutert und die Leistungsfähigkeit der Modelle an aus der Literatur entnommenen Labormessungen überprüft.

2.1 *Quantenmechanische Beschreibung der Stoßverbreiterung*

2.1.1 **Molekülphysikalische Grundlagen**

Die Rotationsschwingungsspektren von leichten, 2- und 3-atomigen Molekülen sind wohl bekannt und verstanden. Einführende Literatur findet sich z.B. bei Hellwege /7/. Im folgenden sollen anhand der Abbildung 4 die wesentlichen Merkmale in Erinnerung gerufen werden:

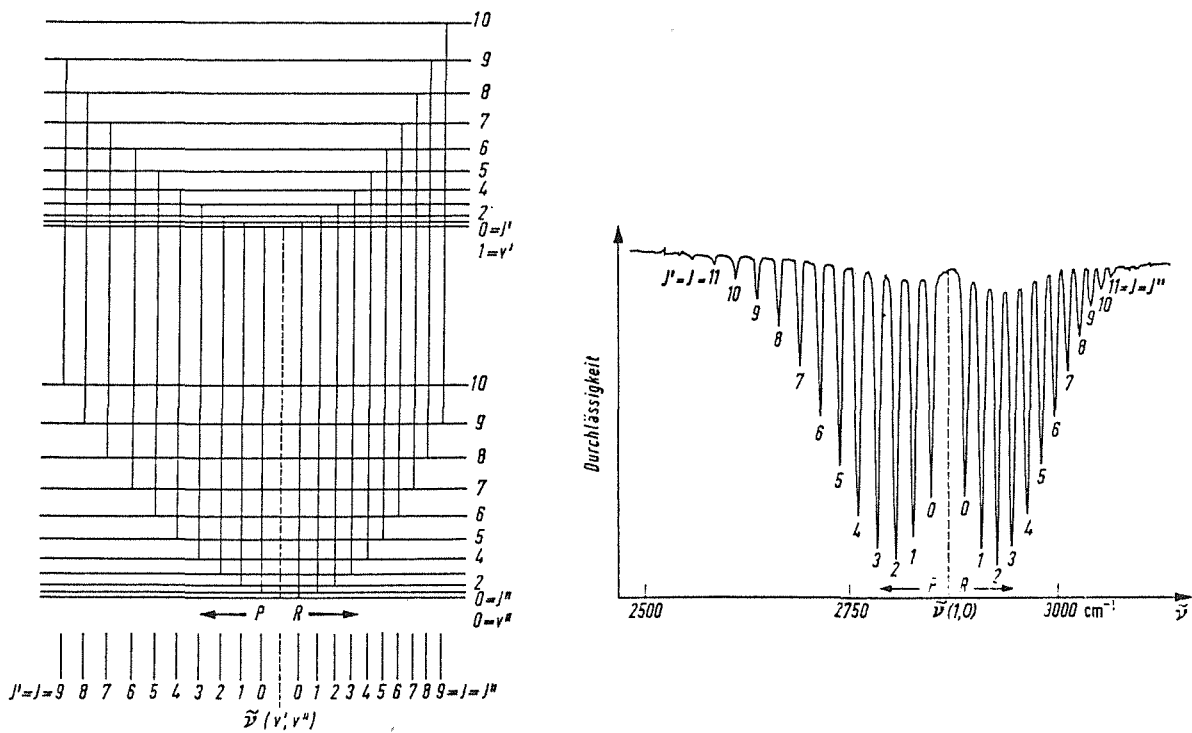


Abbildung 4. Rotations-Schwingungszustände und Absorptionsspektrum des HCl /7/

Die Lage der Schwingungs- und Rotationszustände eines Moleküls ergeben sich - bis auf energetisch kleinere Terme, die als Störungen behandelt werden - aus der Stärke des interatomaren bindenden Potentials bzw. aus dem Trägheitsmoment bezüglich der Rotationshauptachsen. Die Vibrationsanregungen sind energiereicher als die Rotationsanregungen, so daß sich die Rotationszustände eines Moleküls in Banden um die Vibrationszustände gruppieren. Ein Übergang von einem Zustand in einen anderen ist für das Molekül unter einer Änderung des Dipolmomentes und der Emission oder Absorption von Photonen möglich. Für nichtlineare Moleküle gilt hierfür die Auswahlregel: $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$, $\Delta J = 0, +1, -1$ (v = Schwingungsquantenzahl, J = Rotationsquantenzahl) ($\Delta J = 0$ ist verboten für linear schwingende Moleküle). Entsprechend der Änderung der Rotationsquantenzahl J ordnen sich die Absorptions- bzw. Emissionslinien im beobachteten Spektrum in einen P- ($\Delta J = -1$), R- ($\Delta J = +1$) und Q-Zweig ($\Delta J = 0$).

Die Linienintensitäten ergeben sich aus den Übergangsmatrixelementen des entsprechenden Operators. Die Linienbreite wird durch 3 Effekte bestimmt: die natürliche Unschärfe des Molekülzustands aufgrund seiner endlichen Lebensdauer ($\sim 10^{-8}$ s \rightarrow Linienbreite $\sim 5 \times 10^{-4}$ cm $^{-1}$), die Stoßverbreiterung ($10^{-2} - 10^{-1}$ cm $^{-1}$ bei $p = p_0 = 1013.25$ HPa) und die Dopplerverbreiterung ($\sim 10^{-3}$ cm $^{-1}$). Das dem ex-

ponentiellen Zerfall des Molekülzustandes zuzuordnende Linienprofil ist lorentz-förmig. Die Doppler-Linienverbreiterung kommt zustande durch die Dopplerverschiebung der emittierten oder absorbierten Strahlung aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle. Das Linienprofil ist gaußförmig. Für die Linienverbreiterung durch Molekülstöße wird in einem halbklassischen Ansatz angenommen, daß der Stoß zu einem Abbruch des Emissionsvorganges führt. Die Stöße erfolgen zufällig und unkorreliert und gehorchen einer Wahrscheinlichkeitsverteilung von $\exp(-t/t_0)$ um die mittlere Stoßzeit t_0 . Damit liegt eine exponentielle Dämpfung des Emissionsvorganges vor, die ebenfalls zu einer lorentz-förmigen Frequenzverteilung führt. Der Absorptionskoeffizient bei einer Wellenzahl ν läßt sich also als Summe aller Linienbeiträge durch den Ausdruck

$$k_\nu = \sum_{i=1}^I S_i(T) \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{c t_0}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{c t_0}\right)^2} \quad (2.1)$$

beschreiben (ohne Berücksichtigung der Doppler-Verbreiterung), wobei $1/ct_0$ die Halbwertsbreite (in cm^{-1}) und $S_i(T)$ die Linienintensität bezeichnet. In dieser Beschreibung führen Molekülstöße nur zu einer Linienverbreiterung gegenüber der natürlichen Linienbreite, ohne das Linienprofil zu ändern. Zur gleichzeitigen Berücksichtigung der Stoß- und der Dopplerverbreiterung wird die wahre Linienform durch das Voigt-Profil, eine Faltung des Lorentz- und des Gaußprofils, beschrieben.

Es ist jedoch zu erwarten, daß beim Stoß zweier Moleküle weit komplexere Vorgänge ablaufen, als in dem eben skizzierten Modell erfaßt werden. Mikroskopisch betrachtet tauschen die beiden Stoßpartner eine elektromagnetische Wechselwirkung miteinander aus. Dies bedeutet, daß das gestoßene Molekül das elektrostatische Potential des Stoßpartners als eine zeitabhängige Störung seiner Energiezustände erfährt. Außerdem kann beim Stoß Drehimpuls übertragen und das gestoßene Molekül in einen anderen Rotationszustand gebracht werden (line mixing /24/). Eine genaue quantenmechanische Theorie dieser Vorgänge muß in der Lage sein, diese Effekte auf das emittierende/absorbierende System zu beschreiben. Aus der Fouriertransformation der zeitabhängigen Zustandsbeschreibung des Systems erhält man dann die Frequenzverteilung der emittierten/absorbierten Strahlung, d.h. also das Infrarot-Spektrum des Wasserdampfes.

2.1.2 Diskussion der Hauptprobleme bei einer quantenmechanischen Behandlung

Die allgemeine Formulierung des Hamilton-Operators für ein System, bei dem Moleküle miteinander und mit einem Photonenfeld wechselwirken, lautet:

$$\mathcal{H}_{\text{tot}}(t) = \mathcal{H}_{a_1} + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{a_1p}(t) + \mathcal{H}_c(t)$$

Dabei bedeuten:

\mathcal{H}_{a_1} = Hamilton-Operator des absorbierenden/emittierenden Moleküls

\mathcal{H}_b = Hamilton-Operator des Stoßpartners (thermisches Bad)

\mathcal{H}_p = Hamilton-Operator des Photonen-Feldes

\mathcal{H}_{a_1p} = Hamilton-Operator der Molekül-Photon-Wechselwirkung

\mathcal{H}_c = Hamilton-Operator der Molekül-Molekül-Wechselwirkung

\mathcal{H}_c enthält die zeitabhängigen elektrostatischen Potentiale des stoßenden Moleküls, die auf die molekularen Eigenzustände des strahlenden Moleküls einwirken. Bei der Formulierung dieses Störpotentials ist folgendes zu beachten:

- Die Dauer des Stoßes ist nicht unendlich kurz verglichen mit der Rotationsdauer des Stoßpartners. Deshalb muß das Störpotential über die Eigenrotation des Stoßpartners gemittelt werden.
- Je nach Molekülart des Stoßpartners reicht es nicht aus, nur die niedrigsten Terme in der Multipolentwicklung des elektrostatischen Potentials des Stoßpartners zu berücksichtigen.
- Die zeitliche Entwicklung des Störpotentials ist neben der Rotation der Moleküle auch durch die Bahnkurve des Stoßpartners und damit durch die Temperatur bestimmt.
- In einer allgemeinen Behandlung des Problems muß zugelassen werden, daß jeweils innerhalb des P-, Q- und R-Zweiges einer Bande alle Übergänge miteinander gekoppelt werden können (line mixing). Dies äußert sich neben dem Einfluß auf die Linienform auch darin, daß sich die Intensitäten der Linien ändern.
- Im allgemeinen kann nicht davon ausgegangen werden, daß das zeitabhängige Störpotential so klein gegenüber den im Molekül wirksamen Potentialen ist, daß es generell mit einer Störungsrechnung behandelt werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte ist die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit dem oben angeführten Hamilton-Operator jedoch ein sehr schwieriges mathematisches und numerisches Problem. Eine exakte Lösung existiert nicht. Die verschiedenen, in der Literatur verfügbaren Modellansätze /8,9,10/ unterscheiden sich voneinander in der Verwendung verschiedener Näherungen und Vereinfachungen, die notwendig sind, um überhaupt zu einem Ergebnis zu kommen. So unterschiedlich die Modellansätze sind, so sehr variieren leider auch die Ergebnisse dieser Berechnungen. Im

folgenden soll das Modell von Thomas und Nordstrom /10/ diskutiert werden, das zweifellos eines der einfachsten ist und sehr weitgehende Näherungen einsetzt, aber den großen Vorteil hat, zu einem analytischen Ausdruck für das Linienprofil zu führen.

2.1.3 Diskussion des Modells nach Thomas und Nordstrom

Im Modell von Nordstrom und Thomas wird grundsätzlich unterschieden zwischen starken und schwachen Stößen und zwischen $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ - und $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2/\text{O}_2$ -Stößen, so daß vier Fälle zu behandeln sind (vgl. Abbildung 5):

1. Schwacher Stoß

Es handelt sich dabei um Stoßtrajektorien, die relativ weit entfernt vom strahlenden Molekül verlaufen. Die Störung ist vergleichsweise schwach und nur kurz andauernd, so daß das strahlende Molekül nur wenig aus seinem ungestörten Zustand ausgelenkt wird. Damit beeinflußt der schwache Stoß nur die Wahrscheinlichkeit, mit der sich das Molekül in einem Zustand nahe des "scharfen" Energiewertes aufhält, und damit Strahlungsübergänge des Moleküls, die mit einer Frequenz nahe der Zentralfrequenz erfolgen. Für das Emissions- oder Absorptionsspektrum bedeutet dies, daß die Profilkurve einer Linie im Bereich nahe des Linienzentrums durch die Stöße beeinflußt wird.

Das Störpotential wird je nach Stoßpartner unterschiedlich formuliert:

1a. $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ -Stöße: Die Multipolentwicklung des Störpotentials wird nach dem ersten Term abgebrochen, und es wird nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt.

1b. $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2/\text{O}_2$ -Stöße: Auch hier wird die Multipolentwicklung nach dem ersten Term abgebrochen. Dieser ist jedoch wegen der Molekülsymmetrie von N_2 bzw. O_2 der Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungsterm.

In beiden Fällen wird die Dauer des Einflusses des Stoßpartners als so kurz abgeschätzt im Vergleich zu seiner Rotationsdauer, daß eine Mittelung des Störpotentials über die Rotation nicht berücksichtigt zu werden braucht. Das strahlende Molekül "sieht" nur eine Momentaufnahme des Störpotentials (impact-Näherung).

2. Starker Stoß

In diesem Fall werden Stoßtrajektorien zusammengefaßt, bei denen das stoßende Molekül relativ nah am strahlenden Molekül vorbei kommt. Der Einfluß auf die Molekülzustände ist groß, so daß die Moleküle weit aus ihrem ungestörten Zustand ausgelenkt werden. Im Spektrum werden die Bereiche der Profilkurve weit entfernt vom Linienzentrum beeinflußt.

2a. $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ -Stöße: Die beiden stärksten Terme in der Entwicklung des Störpotentials werden berücksichtigt. Dies sind der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterm und ein Term, der die Induktion nichtpermanenter Multipolmomente durch ein elektrostatisches Potential bzw. zeitweilig auftretende Multipolmomente durch statistische elektronische Fluktuationen berücksichtigt. Eine Abschätzung der Rotationsdauer des Wassermoleküls aus dem Drehimpuls und dem Trägheitsmoment liefert, daß die Stoßdauer im Vergleich zur

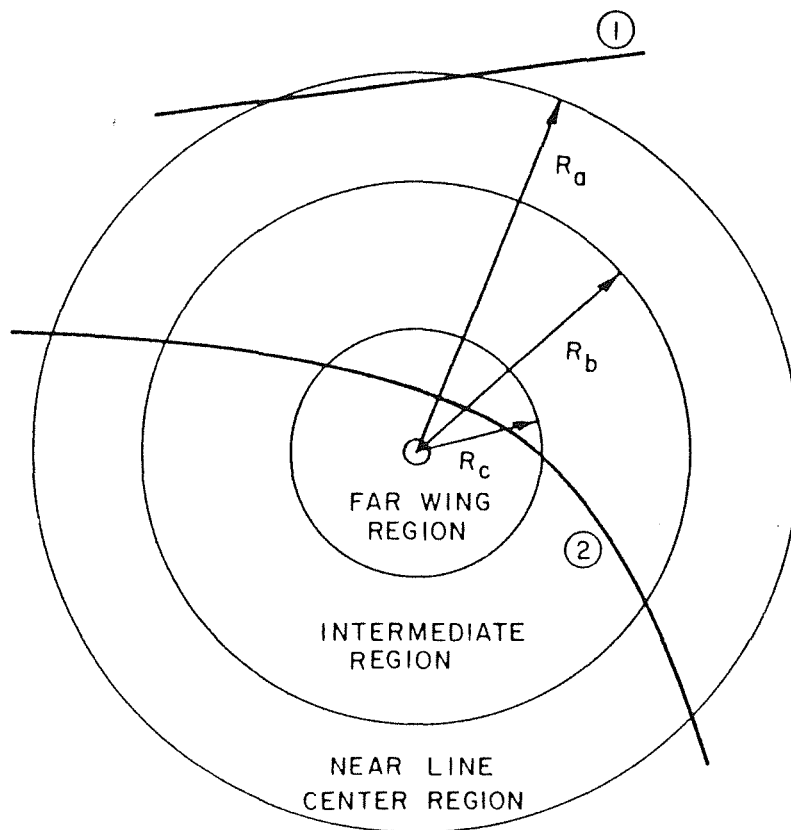


Abbildung 5. Trajektorien beim Stoß zweier Moleküle /10/: Nordstrom und Thomas /10/ unterscheiden grundsätzlich zwischen starken Stößen (Trajektorie 2) und schwachen Stößen (Trajektorie 1). Kriterium dafür ist die Entfernung zwischen den stoßenden Molekülen und die Dauer der Wechselwirkung. Bei starken Stößen wird das Molekül weit aus seinem ungestörten Zustand ausgelenkt. Das Frequenzspektrum gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Photon einer bestimmten Frequenz vom Molekül absorbiert oder emittiert werden kann. Dies bedeutet, daß durch einen starken Stoß die Form der Flügel einer Linie weit vom Zentrum entfernt beeinflusst wird. Mit einer analogen Argumentation läßt sich sagen, daß schwache Stöße die Linienform nahe des Linienzentrums beeinflussen. (nähere Erläuterungen im Text).

Rotationsdauer des Moleküls lang ist. Damit muß eine Mittelung des Potentials über die Rotation des stoßenden Moleküls ausgeführt werden.

2b. H₂O – N₂/O₂ -Stöße: Hier genügt es, den Dipol-Quadrupolterm in der Potentialentwicklung zu berücksichtigen. Die Rotationsdauer der N₂/O₂-Moleküle ist auch verglichen mit dem starken Stoß noch lang, so daß die Rotationsmittelung entfallen kann.

Für die vier aufgeführten Fälle wird der Hamilton-Operator des Störpotentials formuliert und die Lösung der Schrödinger-Gleichung angegangen. Die Autoren folgen dabei Ar-

beiten von Anderson /11/ und Tsao und Curnutte /12/. Von diesen wurden grundlegende Beiträge geliefert zur Beschreibung elektromagnetischer Übergänge in zeitabhängig gestörten Systemen. Sie verwenden die Formulierung des Zeitentwicklungsoperators für den Störoperator, für den bei Nordstrom und Thomas allerdings nur eine Störungsrechnung ausgeführt wird. Dies bedeutet, daß er immer als klein gegenüber den Molekül-Potentialen angenommen wird, was nicht unbedingt gewährleistet ist. Die wesentlichen Näherungen des Nordstrom/Thomas-Modells sind im folgenden zusammengefaßt:

1. Störungsrechnung für den Zeitentwicklungsoperator des Störoperators, als Folge
 - keine Kopplung der Übergänge (line mixing)
 - adiabatische Rechnung (Energie bleibt im System erhalten)
2. Beschränkung auf die ersten Terme in der Entwicklung des Störpotentials
3. Es werden nur Stöße zwischen **zwei** Molekülen beschrieben.
4. Die Rechnung liefert zwar einen analytischen Ausdruck für das Linienprofil, es muß aber für die Bereiche nahe beim Linienzentrum und im fernen Linienflügel aneinandergesetzt werden. Für den mittleren Profilbereich existiert gar keine Lösung. In ihm werden die Lösungen für den zentralen Linienbereich und die fernen Flügel mit einer Wichtungsfunktion $w(\Delta\nu)$ überlagert.
5. In den Verlauf der Trajektorie und damit in die Zeitabhängigkeit des Störpotentials geht die Temperatur ein (thermische Energie der Stoßpartner). Diese Temperaturabhängigkeit wird bei Nordstrom und Thomas über eine Störungsrechnung zweiter Ordnung beschrieben und ist bestenfalls eine Abschätzung.

Nordstrom und Thomas erhalten als Ergebnis folgenden Ausdruck für das Linienprofil:

$$k_\nu = \sum_{i=1}^I S_i N [j_{NLC}(\Delta\nu_i) w(\Delta\nu_i) + j_{FW}(\Delta\nu_i) (1 - w(\Delta\nu_i))] \quad (2.2)$$

$$\Delta\nu_i = \nu - \nu_{0i} \quad (2.3)$$

$$w(\Delta\nu_i) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi}{5} \Delta\nu_i\right), & |\Delta\nu_i| < 5\text{cm}^{-1} \\ 0, & |\Delta\nu_i| \geq 5\text{cm}^{-1} \end{cases} \quad (2.4)$$

$$S_i = S_{0i} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1.5} \exp\left(E'' \frac{T - T_0}{k T T_0}\right) \frac{1 - \exp\left(\frac{-h c \nu_{0i}}{k T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h c \nu_{0i}}{k T_0}\right)} \quad (2.5)$$

$$j_{NLC} = \frac{1}{\pi} \frac{\nu}{\nu_{0i}} \frac{1 - \exp\left(-\nu \frac{h c}{k T}\right)}{1 - \exp\left(-\nu_{0i} \frac{h c}{k T}\right)} \frac{a_i}{\Delta\nu_i^2 + a_i^2} \quad (2.6)$$

$$a_i = a_{oi} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0.83} \left\{ B \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0.17} \frac{p_{H_2O}}{p_0} + \frac{p_{N_2/O_2}}{p_0} \right\},$$

$$B = 5 \quad (2.7)$$

$$j_{FW} = \frac{1}{\pi} \frac{1 - \exp\left(-v \frac{h c}{k T}\right)}{1 - \exp\left(-v_{oi} \frac{h c}{k T}\right)} \times$$

$$\times \left[\frac{0.3198 \lambda_{a6} \exp\left(-G_{a6} \sqrt{|\Delta v_i|}\right)}{|\Delta v_i|^{1.5} + \lambda_{a6}^3} + \right.$$

$$\left. + \frac{0.4334 \lambda_{b4} \exp\left(-G_{b4} \sqrt{|\Delta v_i|}\right)}{|\Delta v_i|^{1.75} + \lambda_{b4}^{7/3}} \right], \quad (2.8)$$

$$\lambda_{a6} = A_1(\eta) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1.5} \frac{p_{H_2O}}{p_0} \quad (2.9)$$

$$G_{a6} = g_a(\eta) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{v_a(\eta)} \quad (2.10)$$

$$\lambda_{b4} = A_2(\eta) \left(\frac{a_{oi}}{0.07} \right)^{1.125} \frac{T_0}{T} \frac{p_{N_2/O_2}}{p_0} \quad (2.11)$$

$$G_{b4} = g_b(\eta) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{v_b(\eta)} \quad (2.12)$$

j_{NLC} = Profilfunktion nahe des Linienzentrums

j_{FW} = Profilfunktion in den fernen Flügeln

v = Wellenzahlstützstelle

v_{oi} = Linienposition der i-ten Linie

S_{oi} = Linienintensität der i-ten Linie bei 296 K

a_{oi} = Linienbreite der i-ten Linie bei 296 K und 1013 Hpa Luftdruck

T = Temperatur

T_0 = Bezugstemperatur = 296K

p_{H_2O} = Wasserdampf-Partialdruck

p_{N_2/O_2} = Partialdruck der N_2/O_2 - Gasmischung

p_0 = Bezugsdruck = 1013HPa

E'' = Energie des unteren Anregungszustands des Moleküls

η = Schwingungsquantenzahl des Übergangs

N = Normierungskonstante

h = Planck'sches Wirkungsquantum

c = Lichtgeschwindigkeit

k = Boltzmann-Konstante

Die Parameter A_1 , A_2 , g_a , g_b , γ_a und γ_b sind schwingungszahlabhängige Größen, die den Einfluß des Stoßes auf den Schwingungszustand charakterisieren und aus einfachsten Annahmen nicht ableitbar sind (andere Modelle beschränken sich aus diesem Grund auf die Ableitung der Absorption für die Rotationsbande). Sie wurden von Nordstrom und Thomas als freie Parameter an Absorptionsmessungen in den entsprechenden Banden angepaßt. Folgende Werte werden für sie angegeben:

Tabelle 1: Linienflügel-Parameter nach Thomas und Nordstrom /10/

Bandenparameter	Rotational	ν_2	ν_1, ν_3
A_1	2.35	2.2	2.65
A_2	0.18	0.18	0.23
g_a	0.06	0.13	0.10
g_b	0.115	0.11	0.075
γ_a	-1.2	0.67	0.67
γ_b	0.5	0.67	0.67

Die oben angeführte Profillfunktion wurde in das institutseigene Linie-für-Linie-Programm zur Berechnung der Strahlungsübertragung in der Atmosphäre eingebaut. Dabei ist berücksichtigt worden, daß die Fläche unter den Linien renormiert werden muß, damit die Linienintensitäten aus den Liniendatenbanken weiterverwendet werden können (beim Voigt- oder Lorentzprofil ist die Fläche unter der Linie bei geeigneter Formulierung = 1, bei dem hier verwendeten Linienprofil ist sie $1/N$). Mit dieser Modifikation des Programms wurden Spektren aus der Literatur mit den angegebenen Bedingungen simuliert und so die Leistungsfähigkeit des Modells getestet.

Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt. Für alle drei Labormessungen liefert die Simulation unter Verwendung des Voigt-Profiles eine Transmission zwischen den Linien, die nur unwesentlich von 1 abweicht.

In Abbildung 9 schließlich werden die mit dem Stoßverbreiterungsmodell berechneten Absorptionskoeffizienten im Bereich zwischen 2400 und 2800 cm^{-1} mit Messungen von Burch und Gryvnak /5/ verglichen. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Absorptionskoeffizienten durch das Stoßverbreiterungsmodell etwa um einen Faktor 5 überschätzt werden. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß von den gemessenen Absorptionskoeffizienten schon die Lorentz-Linienbeiträge wie in Gleichung (1.1) beschrieben subtrahiert worden sind, während sie in der Rechnung noch mitgeführt werden. Die Rechnung mit reinen Voigt-Linien führt zu Absorptionskoeffizienten von ca. $5 \cdot 10^{-25} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

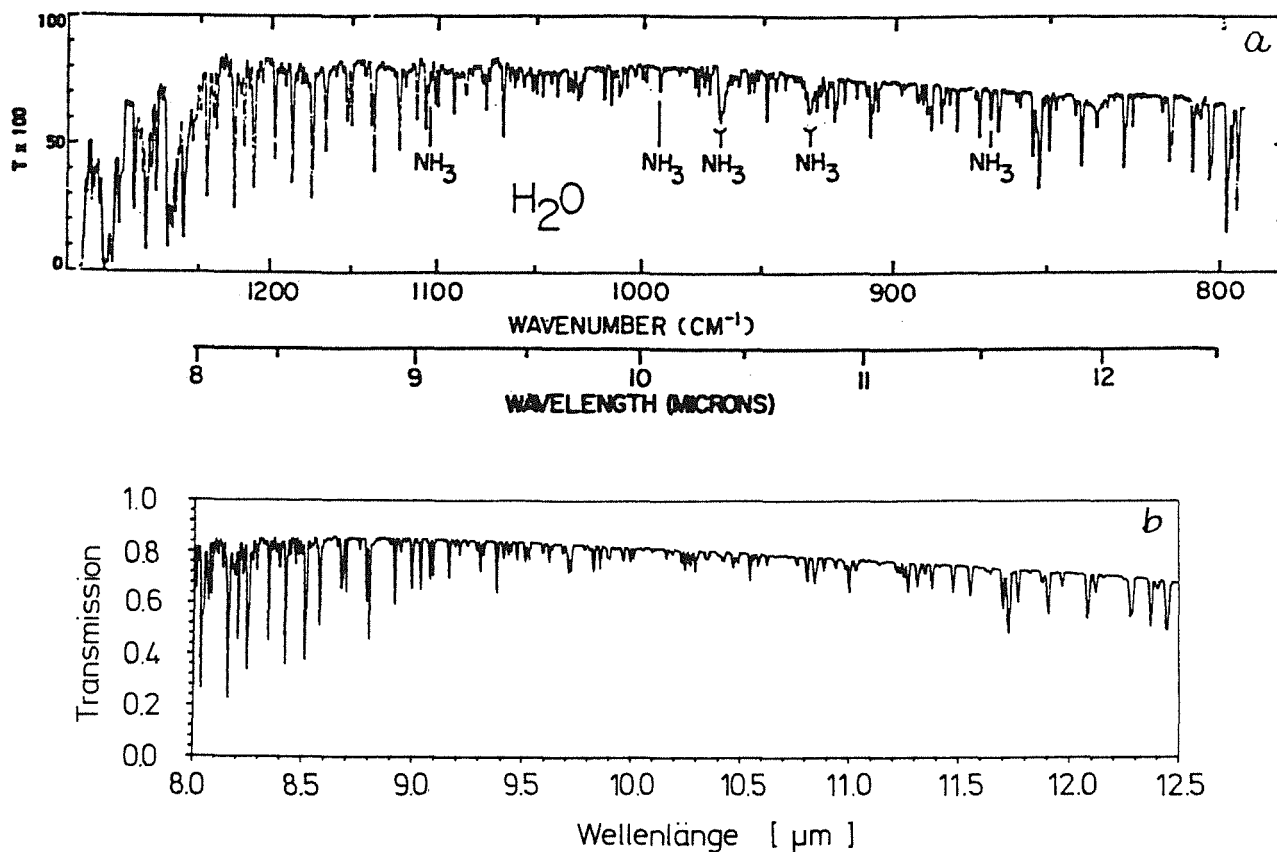


Abbildung 6. Wasserdampf-Laborspektren im Bereich des 10 μm -Fensters: Die Bedingungen für die Labormessung (a) [13] waren: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 18.9 \text{ HPa}$, $p_{\text{N}_2} = 0$, $T = 296\text{K}$, opt. Weglänge = 1185m. Im Spektrum sind Linien von einer NH_3 -Verunreinigung enthalten. (b) zeigt den Vergleich mit dem Stoßverbreiterungsmodell nach Thomas und Nordstrom. Die Wellenzahl-Abhängigkeit der Wasserdampf-Absorption wird mit Hilfe des Stoßverbreiterungsmodells recht gut beschrieben.

Insgesamt wird mit der neu eingeführten Profil-Funktion die stärkere Absorption in reinen Wasserdampf-Spektren bei Laborbedingungen über einen Wellenzahlbereich von $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ recht gut beschrieben. Auch bei der Transmission durch eine $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ -Mischung stimmen Messung und Rechnung recht gut überein. Besonders hervorzuheben ist dabei, daß der Unterschied zwischen Selbst- und Fremdverbreiterung auf physikalische Grundtatsachen zurückgeführt und damit verstanden werden kann. Das Modell beschreibt die Abhängigkeit der Linienbreite vom Fremdgas-Partialdruck (Fremdverbreiterung) realistisch. Die Druckabhängigkeit der Linienbreite vom Wasserdampf-Partialdruck (Selbstverbreiterung) wird nur dann befriedigend beschrieben, wenn man einen sogenannten effektiven Wasserdampf-Partialdruck einführt, der um einen Faktor $B=5$ (vgl. Gleichung 2.7) gegenüber dem wirklichen Partialdruck erhöht ist. (Die-

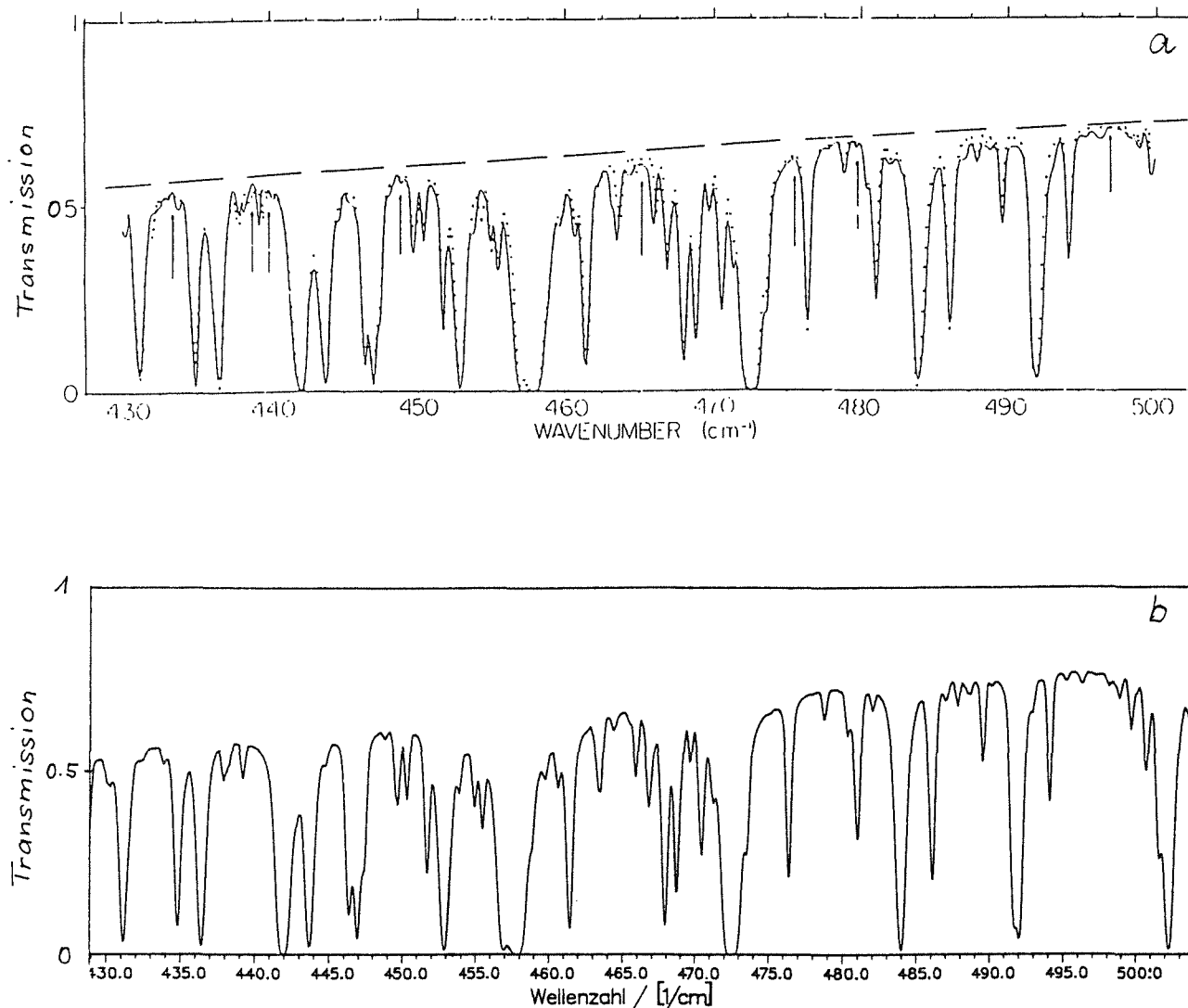


Abbildung 7. Wasserdampf-Laborspektren im Bereich der Rotationsbande: Die Bedingungen für die Labormessung (a) /5/ waren: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10.03 \text{ HPa}$, $p_{\text{N}_2} = 0$, $T = 296\text{K}$, opt. Weglänge = 477m. Auch hier sind die Ergebnisse des Stoßverbreiterungsmodells (b) zufriedenstellend.

ser effektive Wasserdampf-Partialdruck erscheint in einigen Stoßverbreiterungs-Modellen und Parametrisierungen, ohne daß er erklärt werden könnte, z.B. /5,20,22/).

Eine große Schwäche zeigt das Modell in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Absorption reinen Wasserdampfes. Die beobachtete, ungefähr exponentielle Temperaturabhängigkeit wird mit dem Modell nicht erreicht, wie in Abbildung 10 dargestellt wird. Die recht schwache Temperaturabhängigkeit der Fremdverbreiterung würde dagegen recht gut zu den Messungen von Burch /7/ passen, der für Wasserdampf-Fremdgasmischungen ja einen annähernd temperaturunabhängigen Absorptionskoeffizienten gefunden hat.

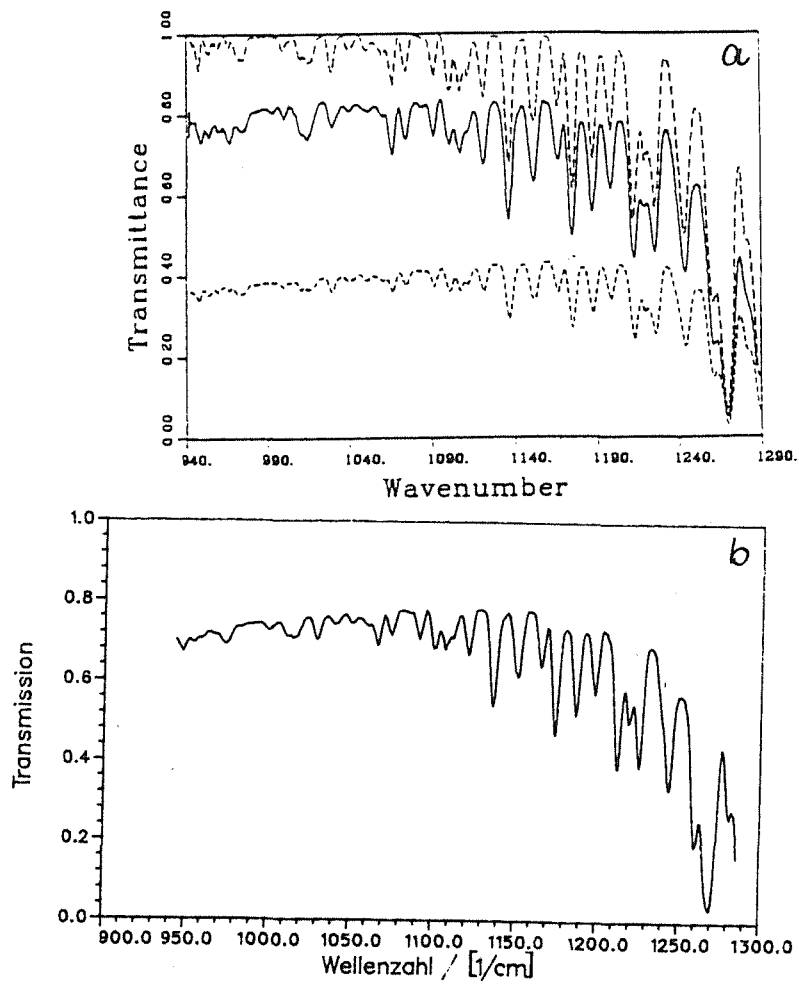


Abbildung 8. Laborspektren einer Wasserdampf/Fremdgas-Mischung im 10- μ m-Fenster:

Die Bedingungen für die Labormessung (a, durchgezogene Linie) waren: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 164 \text{ HPa}$, $p_{\text{N}_2} = 852 \text{ HPa}$, $T = 339\text{K}$, opt. Weglänge = 39m. Das Stoßverbreiterungsmodell (b) liefert hier eine etwas zu kleine Transmission.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorgestellte Stoßverbreiterungs-Modell von Thomas und Nordstrom, gemessen an seinem recht einfachen Ansatz, schon verblüffend gute Ergebnisse liefert, insbesondere was die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Druck und der Wellenzahl betrifft. Ein großer Mangel des Modells ist jedoch, daß die starke Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten unterschätzt wird. Ursache dafür ist die aufgrund der Schwierigkeit der Materie nur skizzenhaft modellierte Temperaturabhängigkeit der Störpotentiale. Wie Rechnungen für die Atmosphäre zeigen, ist jedoch gerade dieser Punkt von großer Bedeutung für die korrekte Erfassung der Absorption und Emission atmosphärischen Wasserdampfs, so daß ein Modell, das hier Schwächen hat, für stratosphärische Anwendungen wohl kaum eingesetzt werden kann.

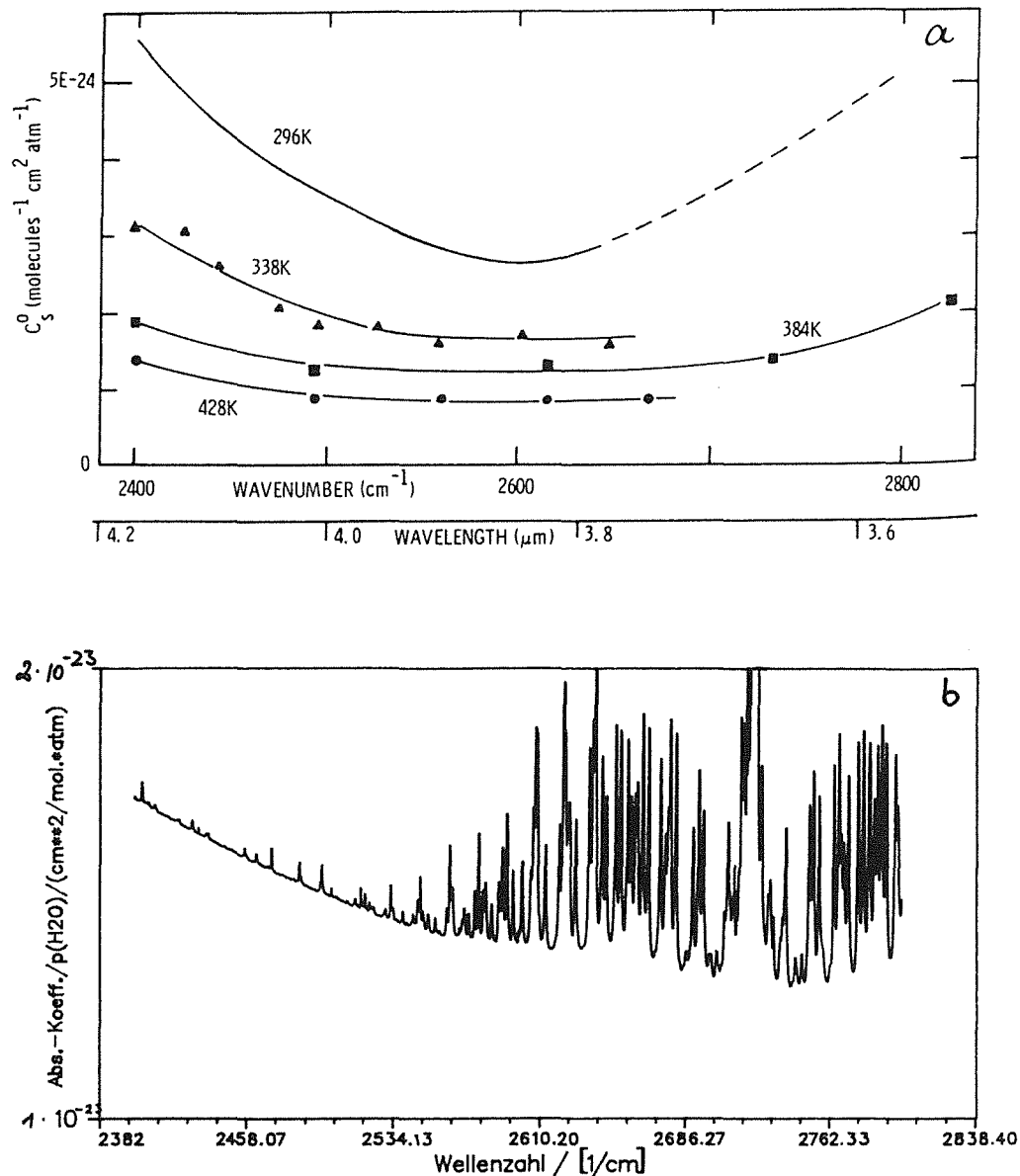


Abbildung 9. Absorptionskoeffizienten von Wasserdampf im Bereich um 4.0 μm : Es werden die Messungen der Absorptionskoeffizienten reinen Wasserdampfs im Fenster um 4 μm (a) bei 296 K von Burch und Gryvnak /5/ mit dem Ergebnis des Stoßverbreiterungsmodells (b) verglichen. Die Absorptionskoeffizienten sind auf einen Wasserdampf-Partialdruck von 1013.25 HPa bezogen. Die Meßdaten sind um den Beitrag von Lorentz-Linien zum Absorptionskoeffizienten nach Gl. (1.1) korrigiert, die Modellrechnung jedoch nicht. Das Modell überschätzt die Absorptionskoeffizienten um einen Faktor 3 bis 5.

2.1.4 Ausblick: Verbesserungen

Wie schon mehrfach erwähnt, ist das Modell von Thomas und Nordstrom nur eines unter einer Reihe von Stoßverbreiterungsmodellen, von denen strenggenommen jedes einzelne aufgrund der notwendigen Näherungen nur auf den bearbeiteten Spezialfall anwend-

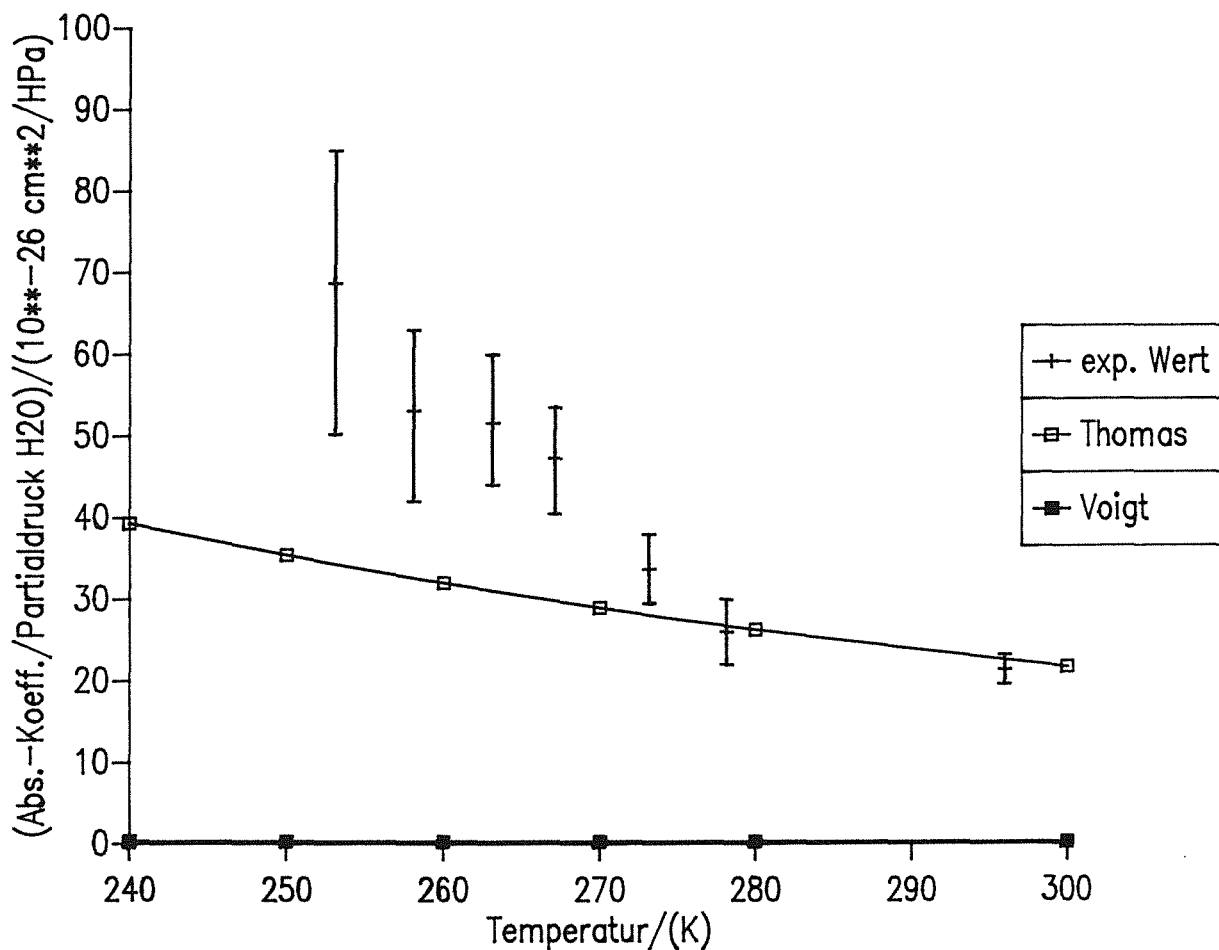


Abbildung 10. Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im 10 μ m-Fenster:

Die Ergebnisse des Stoßverbreiterungsmodells und des Voigt-Modells werden mit experimentellen Werten zur Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten verglichen (die Werte sind angegeben für reinen Wasserdampf bei einem Partialdruck von 1 HPa). Die Verwendung des Linienprofils aus dem Modell von Thomas und Nordstrom ist zwar eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem Voigt-Profil, die starke Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten kann jedoch nicht zufriedenstellend beschrieben werden.

bar ist. Aus der Vielzahl der Modelle seien hier nur zwei herausgegriffen und in ihren Vorzügen und Nachteilen diskutiert:

Rosenkranz /8/ behandelt den obengenannten Hamiltonoperator, ohne auf eine Störungsrechnung zurückzugreifen. Er nimmt außerdem an, daß die Frequenzverschiebung im Übergang viel größer ist als der Abstand benachbarter Rotationslinien, was zur Folge hat, daß eine Kopplung der Linienintensitäten praktisch ausgeschaltet ist. Das elektrostatische Störpotential wird bei Rosenkranz in ähnlicher Weise entwickelt wie bei Nordstrom und Thomas. Der Einfluß verschiedener Schwingungszustände des Moleküls auf die Stoßwechselwirkung wird nicht berücksichtigt, so daß der Rosenkranz-Ansatz

strenggenommen nur für die Rotationsbande gilt. Für die Berechnung des Relaxationsoperators, der den Einfluß der stoßenden Moleküle auf das strahlende System beschreibt, ist eine thermodynamische Mittelung über die Variablen des thermischen Bades, d.h. der Stoßpartner, auszuführen. Über diese Mittelung wird die Temperaturabhängigkeit des Stoßprozesses in die Behandlung des Linienprofils eingebracht. Als Ergebnis erhält Rosenkranz einen Korrekturfaktor für das Profil jeder Linie der Rotationsbande. Das Linienprofil ist danach im Abstand von 0 bis 100 cm^{-1} vom Bandenzentrum superlorentzförmig und fällt bei größeren Abständen sehr steil ab (sub-lorentzförmig). Die Korrektur ist für $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ -Stöße weit stärker als für $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$ -Stöße und zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit in der erwarteten Richtung. Mit diesen Ergebnissen ist der Ansatz von Rosenkranz sehr vielversprechend. Er ist jedoch numerisch so aufwendig, daß eine Ausführung innerhalb eines Strahlungsübertragungs-Modelles nicht in Frage kommt. Für eine zukünftige Anwendung wäre es denkbar, in entsprechenden Vorstudien den Korrekturfaktor für die in der Stratosphäre herrschenden Drücke und Temperaturen zu berechnen und mit geeigneten Polynomen zu interpolieren. Dies erfordert allerdings die Speicherung sehr großer Datenmengen. Im Strahlungsübertragungs-Modell könnte dann auf die Polynomdarstellung zurückgegriffen werden, die erheblich weniger Rechenzeit erfordern würde. Die Gültigkeit des Rosenkranz-Modells ist allerdings strenggenommen auf die Rotationsbande beschränkt, und eine Anwendbarkeit auf weitere Banden müßte noch bewiesen werden.

Bulanin et al. /9/ hat für lineare Moleküle wie CO_2 , NO_2 und CO ein Modell entwickelt, bei dem speziell die Interferenzeffekte zwischen benachbarten Rotationslinien berücksichtigt werden. Dies ist dann wichtig, wenn Linien sehr stark überlappen, wie z.B. im Q-Zweig einer CO_2 -Bande. Es können Linien innerhalb desselben Zweiges einer Bande interferieren, jedoch nicht Linien verschiedener Zweige. Die Dauer des Stoßes wird bei Bulanin als unendlich kurz behandelt. Er unterscheidet nicht zwischen starken und schwachen Stößen. Als Ergebnis erhält auch er einen Korrekturfaktor, der allerdings wellenzahlabhängig für die ganze Bande angegeben wird und vom Druck und der Temperatur abhängt. Auch hier muß dieser Korrekturfaktor wellenzahl-, druck- und temperaturabhängig vorausberechnet und gespeichert werden und erfordert so den Umgang mit sehr großen Datenmengen. Außerdem wurde bisher nicht gezeigt, daß das Modell von Bulanin auch auf Moleküle, bei denen die Linien nicht allzu dicht liegen, bzw. auf gewinkelte Moleküle mit großem Dipolmoment, wie z.B. H_2O , übertragen werden kann.

Beide vorgestellten Modelle bieten den Vorzug, mit weniger drastischen Näherungen auszukommen als das Modell von Thomas und Nordstrom, haben aber den Nachteil, daß sich kein analytischer Ausdruck für das Linienprofil mehr ergibt.

2.2 Dimer- bzw. Clustermodelle

Der zweite in der Literatur verfügbare Modellansatz /15/ zur Erklärung der Wasserdampf-Absorption hat als grundlegende Idee die Vorstellung, daß Wasserdampf-Dimere oder höhere Molekülcluster mit ihren speziellen Absorptionseigenschaften zum Infrarot-Spektrum des atmosphärischen Wasserdampfes beitragen. Zu untersuchen ist dabei, wie die Absorptionsspektren dieser Molekülcluster im einzelnen aussehen, und welche Konzentrationsverteilung für sie unter atmosphärischen Bedingungen zu erwarten ist. Im wesentlichen beschränkt sich die Diskussion dabei auf die Dimere, weil sich sehr bald herausstellen wird, daß die Konzentration höherer, elektrisch neutraler Cluster in der Atmosphäre für einen nennenswerten Beitrag zum Absorptionskoeffizienten zu gering ist.

2.2.1 Infrarot-Spektrum des Dimers

In Abbildung 11 ist die wahrscheinlichste Molekülkonfiguration des Dimers sowie die zu erwartenden zusätzlichen intermolekularen Schwingungsmoden dargestellt. Neben den intramolekularen Schwingungen des Wassermoleküls können also noch sechs weitere Fundamentalschwingungsbanden beobachtet werden, die von den Schwingungen der beiden Wassermoleküle des Dimers zueinander herrühren. Für diese intermolekularen Schwingungen ist zu erwarten, daß sie relativ energiearm und damit niederfrequent sind, weil das bindende Potential zwischen den Molekülen auf den Dipol-Momenten der Moleküle beruht und nur recht schwach ist (van-der-Waals-Bindung im Vergleich zur echten Atom- oder Ionen-Bindung). Es kann versucht werden, diese Aussage mit Hilfe von Molekülorbitalrechnungen zu quantifizieren. Ähnlich wie im Falle des Störpotentials bei der Stoßverbreiterung gibt es allerdings auch hier sehr verschiedene Ansätze zur Behandlung des intermolekularen Potentials (beide Modellansätze beschreiben ja auch denselben physikalischen Sachverhalt). Ergebnisse solcher Modellrechnungen sind in Abbildung 12 dargestellt. Generell ist jedoch davor zu warnen, diese Werte allzu ernst zu nehmen. Wie aus Abbildung 12 ersichtlich ist, sind die Lagen der Banden so unsicher, daß mehr als eine grobe Abschätzung der Wellenzahl-Abhängigkeit des Dimer-Spektrums nicht zu erwarten ist. Übereinstimmend kann jedoch festgestellt werden, daß die sechs Fundamentalschwingungsbanden des Dimers im Wellenzahlbereich zwischen 50 und 800 cm^{-1} angesiedelt sind. Damit könnte eine zusätzliche Absorption im $10\mu\text{m}$ -Fenster der Wasserdampf-Absorption durchaus erklärt werden. Aus den von verschiedenen Arbeitsgruppen vorgeschlagenen Kombinationen für die Lage der Vibrationsübergänge wurde die folgende ausgewählt, weil sie aus der jüngsten der verfügbaren Arbeiten stammt: 115, 169, 219, 272, 483, 782 cm^{-1} /16/. Diese Daten wurden im folgenden als Lage der Bandenzentren verwendet.

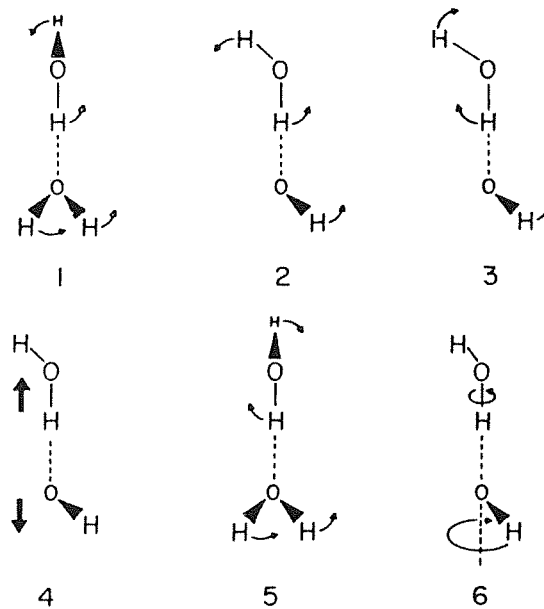


Abbildung 11. Schwingungsmoden des Dimer-Molekels nach Owicki et al. /17/: Dargestellt sind die 6 möglichen intermolekularen Schwingungen des Molekülverbandes bezüglich der Dimer-Bindungsachse.

Noch weniger als über die genaue Lage der Bandenzentren weiß man allerdings über die Bandenform. Es ist natürlich zu erwarten, daß sich die Banden in P-,Q- und R-Zweig gliedern, aber unbekannt ist die Intensitätsverteilung in den Zweigen und die Gesamtbreite der Bande. Lediglich die integrierte Bandenintensität kann aus den schon genannten Molekülorbitalrechnungen abgeschätzt werden. Sie ergibt sich im wesentlichen aus dem Gradienten des Dipolmoments entlang der Schwingungskordinate /17/:

$$C_{\text{dimer}} S = \frac{\pi C_{\text{dimer}}}{3 c^2} \left(\frac{\partial M}{\partial Q_k} \right)_0^2 \quad (2.13)$$

$\left(\frac{\partial M}{\partial Q_k} \right)_0$ = Änderung des Dipolmoments längs der Normalkoordinate der k-ten ...Schwingung

C_{dimer} = Konzentration der Dimere

c = Lichtgeschwindigkeit

Als erste Näherung verwendet man ein Lorentzprofil als Bandenform. Die Halbwertsbreiten werden einem experimentellen Ergebnis von Braun und Leidecker /18/ zufolge mit 100 cm^{-1} angesetzt. Dieses Bandenprofil beinhaltet weder eine Druck- noch eine Temperaturabhängigkeit. Die relativen Intensitäten werden mit Formel (2.13) gegeben,

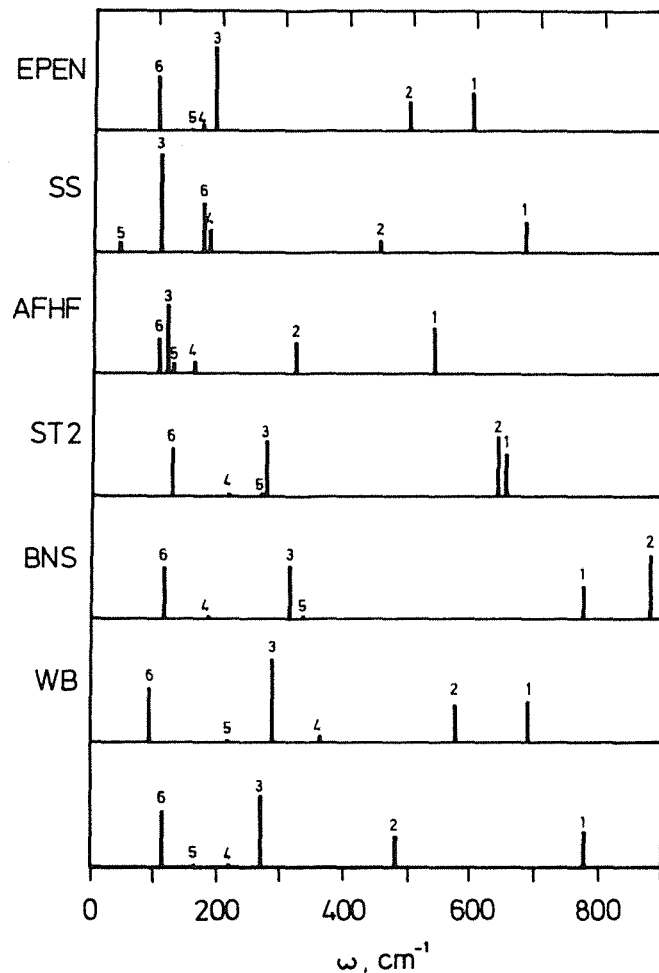


Abbildung 12. Lage und Intensität der Schwingungsbanden des Dimer-Molekels /17/: Die Ergebnisse verschiedener Näherungsansätze in Molekülorbitalrechnungen sind hier zusammengestellt. Die Lage der Bandenzentren streut stark, ebenso die relative Bandenintensität. In der untersten Spalte ist das in dieser Arbeit verwendete Bandenmodell gezeigt.

eine Kalibrierungskonstante für die Bestimmung der absoluten Werte wird an Messungen von Hinderling et al. /14/ angepaßt. In dieser Arbeit werden analog zu dem hier verwendeten Modell druck- und temperaturunabhängige Absorptionswirkungsquerschnitte des Kontinuums angegeben. Mit diesem einfachen Modell kann eine zusätzliche Absorption im Wasserdampfspektrum in der Rotationsbande und im $10\mu\text{m}$ -Fenster erklärt werden. Da die Trägheitsmomente der Dimere bezüglich der Rotationshauptachsen sehr groß sind, geht man davon aus, daß die einzelnen Rotationslinien nicht mehr aufgelöst werden und ein Quasikontinuum bilden.

Die Gesamtabsorption des Wasserdampfes ergibt sich dann als Summe des Monomer- und Dimer-Anteils:

$$k_v(p,T) = k_v^{\text{monomer}}(p,T) + k_v^{\text{dimer}}(p,T) \quad (2.14)$$

Die Absorption des Dimer-Anteils läßt sich nach dem oben Gesagten beschreiben als:

$$k_v^{\text{dimer}}(p, T) = \frac{C_{\text{dimer}}(p, T)}{C_{\text{monomer}}(p, T)} \sum_{k=1}^6 S_k \frac{1}{\pi} \frac{a_k}{(v - v_k)^2 + a_k^2} \quad (2.15)$$

wobei die relative Konzentration der Dimere $C_{\text{dimer}}/C_{\text{monomer}}$ abhängig vom Druck und der Temperatur noch abzuschätzen ist.

Der Vollständigkeit halber sei hier angeführt, daß Hinderling et al. /14/ und Roberts et al. /20/ aus diesem Ansatz eine Parametrisierung der Wasserdampfabsorption bei Wasserdampf-Luft-Gemischen entwickelt haben, bei der der Dimer-Anteil die Rolle des Selbstverbreiterungskoeffizienten übernimmt. Der Fremdverbreiterungskoeffizient wird mit einem empirisch ermittelten Skalierungsfaktor γ aus der Dimer-Absorption abgeleitet:

$$k_v^{\text{dimer}}(p_0, T) \equiv C_S(p_0, T) \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} k_v^{\text{cont}} &= C_S(v, p_0, T) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} + C_F(v, p_0, T) \frac{p_{\text{N}_2/\text{O}_2}}{p_0} \\ &\stackrel{!}{=} k_v^{\text{dimer}}(p_0, T) \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} + \gamma \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \right] \\ &= k_v^{\text{dimer}}(p_0, T) \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} (1 - \gamma) + \frac{p}{p_0} \gamma \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\gamma = \frac{1}{200} \cdots \frac{1}{900}$$

Die Autoren geben keine Erklärung dafür, welchen physikalischen Sachverhalt dieser Fremdgastern beschreibt, sondern führen ihn pragmatisch zur Erfassung der Absorptionskoeffizienten von $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Gemischen ein.

2.2.2 Konzentrationen von Dimeren und Clustern

Als wesentliche Voraussetzung gehen Suck et al. /15/ davon aus, daß alle existierenden H_2O -Cluster untereinander im chemischen Gleichgewicht sind (A_i sei ein Cluster aus i Wassermolekülen):



Das für dieses chemische Gleichgewicht geltende Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[A_i]}{[A_1] \times [A_{i-1}]} = \text{konstant} \quad (2.19)$$

wird im folgenden quantenmechanisch formuliert und ausgearbeitet. i ist dabei die Zahl der Moleküle, die ein Cluster bilden, für das Dimer ist also $i=2$. Quantenmechanisch bedeutet die Existenz des chemischen Gleichgewichts, daß die Verteilung der Cluster auf die zugänglichen quantenmechanischen Zustände unabhängig davon ist, wieviele Moleküle den Cluster bilden, also

$$\frac{N_i}{Z_i} = \left(\frac{N_1}{Z_1} \right)^i \quad (2.20)$$

oder:

$$N_i = N_1 \exp (\ln Z_i - i \ln Z_1 + (i-1) \ln N_1)$$

Hierbei ist N_i die Zahl der Cluster mit i H_2O -Molekülen, Z_i ist die Zustandssumme eines i -Clusters, die sich multiplikativ aus den Zustandssummen der Translationsbewegung, der elektronischen Anregung, der Rotation und der inter- und intramolekularen Schwingung zusammensetzt:

$$Z_i = Z_i^t \times Z_i^e \times Z_i^r \times Z_i^{\eta,inter} \times Z_i^{\eta,intra}$$

Die zu lösende Aufgabe besteht nun darin, die besetzten Zustände des Monomers und des Dimers abhängig vom Druck und der Temperatur abzuzählen und so die Zahl der Dimere zu ermitteln. Dies haben Suck et al. /15/ ausgeführt und erhalten als Ergebnis:

$$C_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_1}{V} \times \frac{Z_i^t}{(Z_1^t)^i} \times \frac{Z_i^r}{(Z_1^r)^i} \times \frac{Z_i^e}{(Z_1^e)^i} \times \frac{Z_i^{\eta,inter}}{(Z_1^{\eta,inter})^i} \times \frac{Z_i^{\eta,intra}}{(Z_1^{\eta,intra})^i}$$

$$\times i^{3/2} \left(\frac{p}{kT} \right)^{i-1} \times \left(\frac{h^6}{64 \pi^5 m^{3/2} k^3 T^3} \right)^{i-1} \times \left(\frac{l_i^a l_i^b l_i^c}{(l_1^a l_1^b l_1^c)^i} \right)^{1/2} \frac{\eta_1^i}{\eta_i} \times$$

$$\times \underbrace{\prod_{k=1}^{6(i-1)} \frac{1}{2} \left[\sinh \left(\frac{h \nu_k^{inter}}{2 k T} \right) \right]^{-1}}_{\frac{Z_i^{inter}}{Z_1^{inter}}} \times \underbrace{\exp \left(\frac{-\epsilon_i}{k T} \right)}_{\frac{Z_i^e}{(Z_1^e)^i}}$$

N_i = Zahl der Cluster aus i Molekülen

m = Molekulargewicht eines Moleküls

$l_i^{a,b,c}$ = Trägheitsmoment eines Clusters aus i Molekülen bezogen auf die Hauptträgheitsachse a,b,c

η_i = Symmetriezahl des i -Clusters (berücksichtigt die Mehrfachzählung ununterscheidbarer Orientierungen)

ν_k = Bandenzentrum der k-ten intermolekularen Schwingungsbande

ϵ_i = Dissoziationsenergie des i-Clusters

Den einzelnen Termen wurde der Übersicht halber ihre Herkunft zugeordnet. Wie man sieht, ist die Temperaturabhängigkeit der Dimer-Konzentration stark ausgeprägt und verläuft im wesentlichen exponentiell. Die entscheidende Größe ist dabei die Dissoziationsenergie ϵ_2 . Aus der angegebenen Abhängigkeit der Konzentration der Cluster von der Zahl der beteiligten Moleküle ist sofort zu ersehen, daß die Konzentration höherer neutraler Cluster mit steigender Temperatur so stark abfällt, daß ihre Infrarot-Spektren im atmosphärischen Temperaturbereich nicht berücksichtigt zu werden brauchen (vgl. Abbildung 13).

2.2.3 Diskussion des Dimer-Modells nach Suck et al.

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Dimer-Absorptionsmodell wurde in das Strahlungsübertragungsprogramm eingebaut und liefert einen additiven Absorptionskoeffizienten zusätzlich zur Linien-Absorption mit Voigt-förmigen Linien. Zur Bestimmung der absoluten Bandenstärke wurden die Ergebnisse an Messungen von Hinderling et al. /14/ bei 940 cm^{-1} angepaßt. Ein Fremdgaseinfluß wird zunächst nicht berücksichtigt. Die Dimer-Konzentration wird aus den Werten für den Wasserdampf-Partialdruck und der Temperatur in jeder Atmosphärenschicht bestimmt.

Der Vergleich der simulierten Spektren mit Laborspektren (Abbildung 14, Abbildung 15) zeigt sehr schnell, daß die vorgestellte einfache Modellierung des Infrarot-Spektrums des Dimers nicht ausreicht, um die gemessene GesamtabSORption des Wasserdampfs zu erklären. Insbesondere bei höheren Wellenzahlen (etwa in der ν_2 -Bande ab 1200 cm^{-1}) tragen die intermolekularen Schwingungsbanden des Dimers nichts mehr zum Absorptionsspektrum bei. Auch innerhalb des Wasserdampf-Fensters bei $10 \mu\text{m}$ ist zu sehen, daß die zusätzliche Absorption zu höheren Wellenzahlen hin zu stark abklingt.

Der Vorzug dieses Modells ist es jedoch, die Temperaturabhängigkeit des "Wasserdampf-Kontinuums" sehr gut beschreiben zu können. Dies ist in Abbildung 16 dargestellt. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist allerdings die genaue Kenntnis der Dissoziationsenergie des Dimers. Vorhersagen aus theoretischen Überlegungen, insbesondere Molekülorbitalrechnungen, geben Dissoziationsenergien um -5 kcal/mol ($\pm 2.5 \text{ kcal/mol}$) an. Hinderling hat mit einem ähnlichen Absorptions-Modell aus experimentellen Daten folgende Dissoziationsenergien ermittelt, die für das hier vorgestellte Modell verwendet wurden: $\epsilon_2 = -5.62 \text{ kcal/mol}$ im Bereich $> 305 \text{ K}$, $\epsilon_2 = -6.17 \text{ kcal/mol}$ im Bereich zwischen 278 K und 305 K und $\epsilon_2 = -5.90 \text{ kcal/mol}$ im Bereich $< 278 \text{ K}$. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den Aussagen der theoretischen Modelle. Die Temperaturabhängigkeit des Dimer-Modells reagiert sehr empfindlich auf die Größe der Disso-

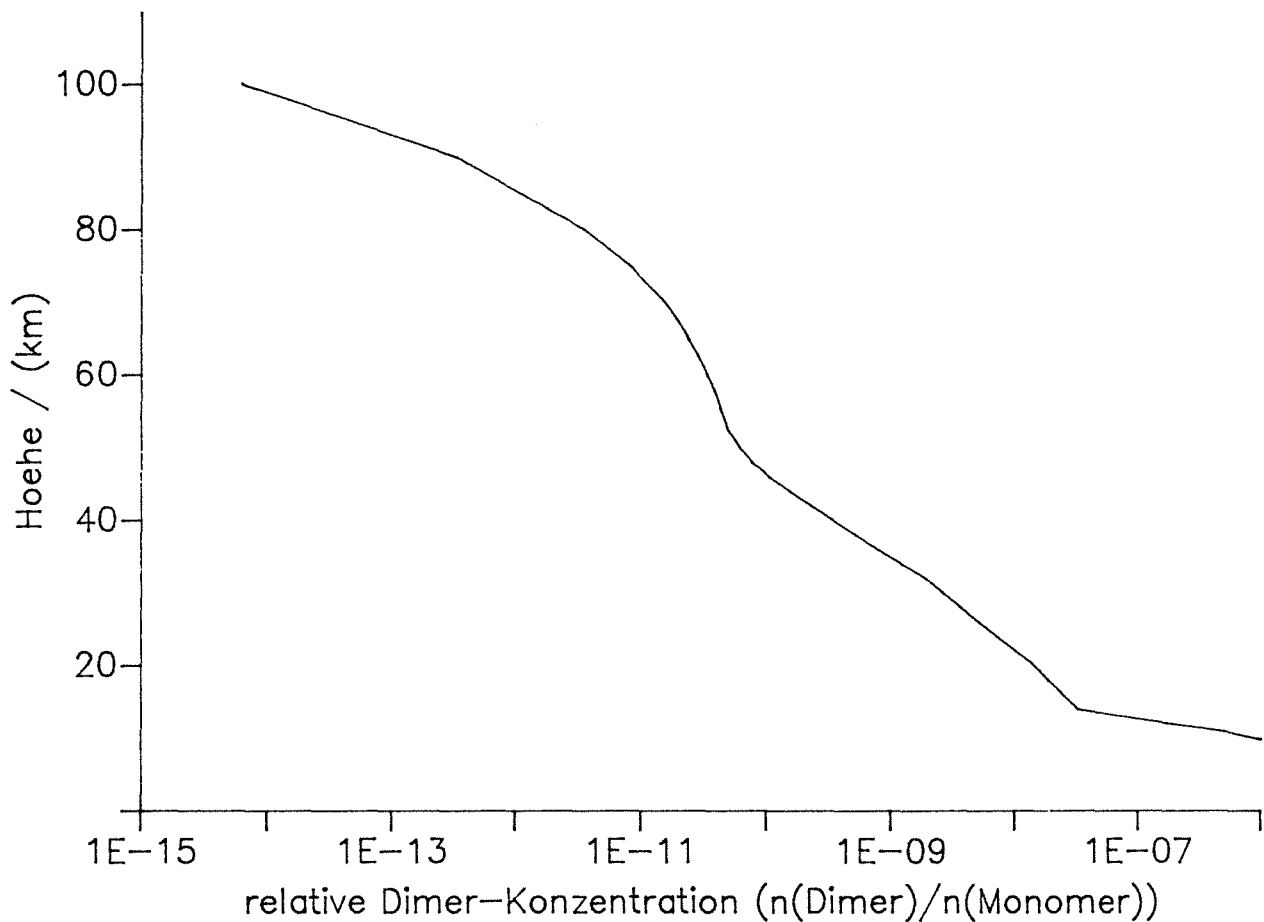


Abbildung 13. Konzentrationsprofil des Wasser-Dimers nach Suck et al. /15/: Gezeigt ist die relative Konzentration n_2/n_1 , bezogen auf die Konzentration der Monomere n_1 .

ziationsenergie, daher ist auch die scheinbar geringe Temperaturabhängigkeit in den von Hinderling angegebenen Werten nicht zu vernachlässigen. Zur Erklärung der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsenergie diskutieren Hinderling et al. die Möglichkeit, daß die Absorptionslinien des Monomers einen Beitrag zur Absorption liefern. Dessen Temperaturabhängigkeit würde dann fälschlich als Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsenergie interpretiert werden. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen reicht dieser Beitrag jedoch nicht aus, um die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten zu erklären. Die Dissoziationsenergie wurde daher für weitere Rechnungen entsprechend der von Hinderling eingeführten Bereiche temperaturabhängig im Dimer-Modell verwendet.

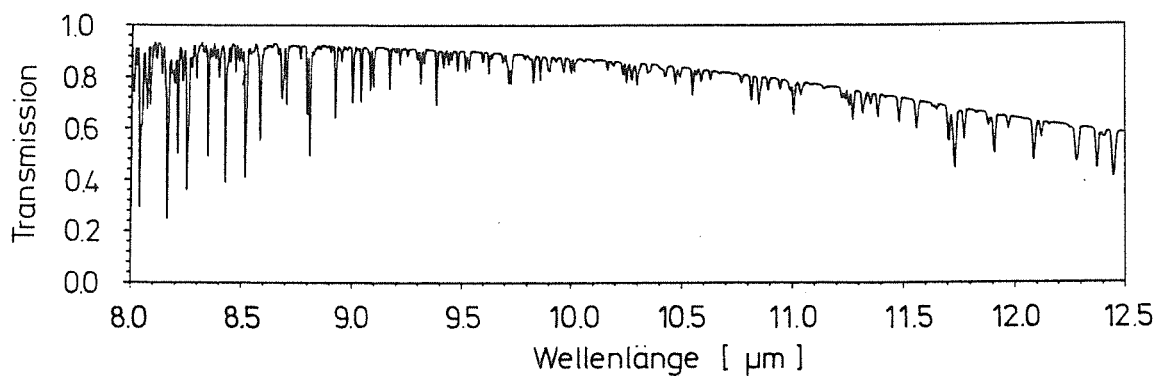
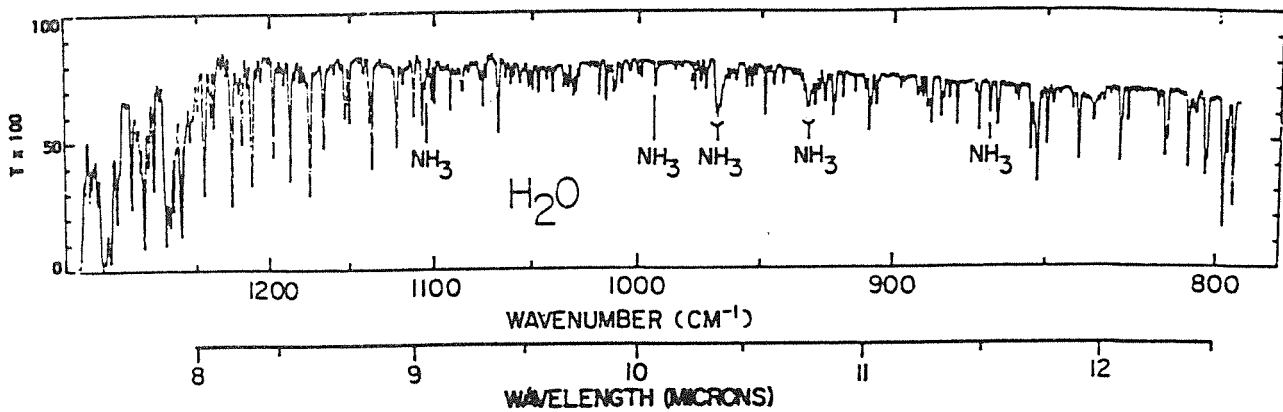


Abbildung 14. Dimer-Modell für die Wasserdampf-Absorption im 10 µm-Fenster: Mit einer Labormessung der Transmission durch reinen Wasserdampf (/13/, Einzelheiten zu der Labormessung siehe Abbildung 6) (oben) wird die mit dem Dimer-Modell berechnete Transmission verglichen. Die Abhängigkeit der Transmission von der Wellenzahl wird nur sehr unbefriedigend erfaßt.

Schließlich muß noch die Rolle des Fremdgaseinflusses beim Dimer-Modell diskutiert werden (vgl. Abbildung 17). Vom theoretischen Ansatz her kann es einen Fremdgaseinfluß im eigentlichen Sinn nicht geben, weil in der Modellierung keine Einzellinien behandelt werden, die der Druckverbreiterung ausgesetzt sind, sondern nur die Bandenkontur als Einhüllende. Es wurde zuvor schon darauf hingewiesen, daß die Bandenmodellierung selbst keinerlei Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur berücksichtigt, was eine sehr starke Vereinfachung darstellt. Wie schon erwähnt, wird von einigen Autoren /14,20/ die aus dem Dimer-Modell abgeleitete Infrarot-Absorption mit dem Selbstverbreiterungskoeffizienten C_S gleichgesetzt. Ein Fremdverbreiterungskoeffizient wird dann über einen Skalierungsfaktor γ eingeführt, d.h.

$$C_F = \gamma C_S$$

$$\gamma = \frac{1}{200} \cdots \frac{1}{900}$$

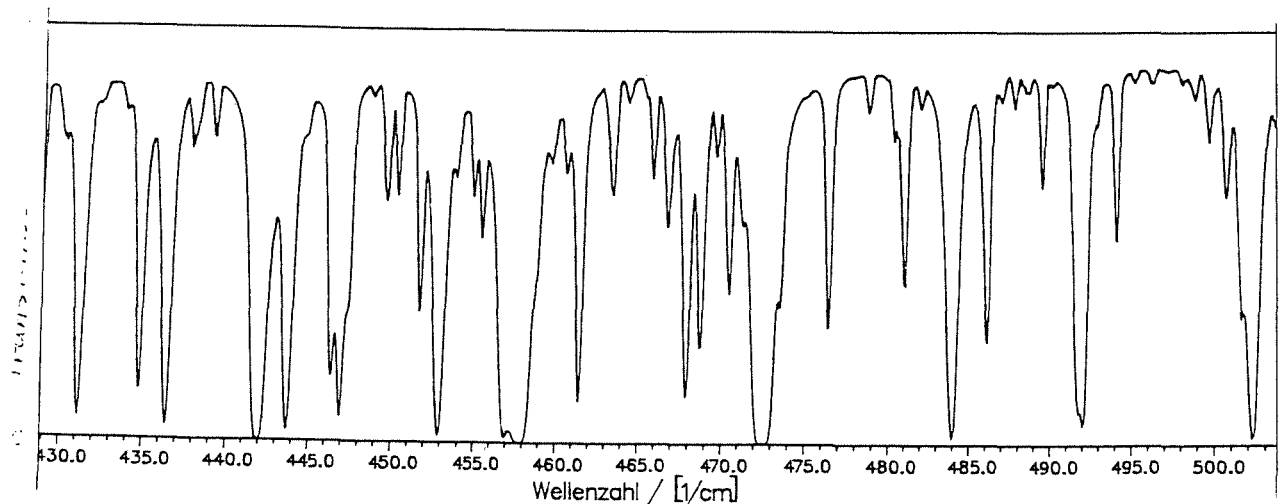
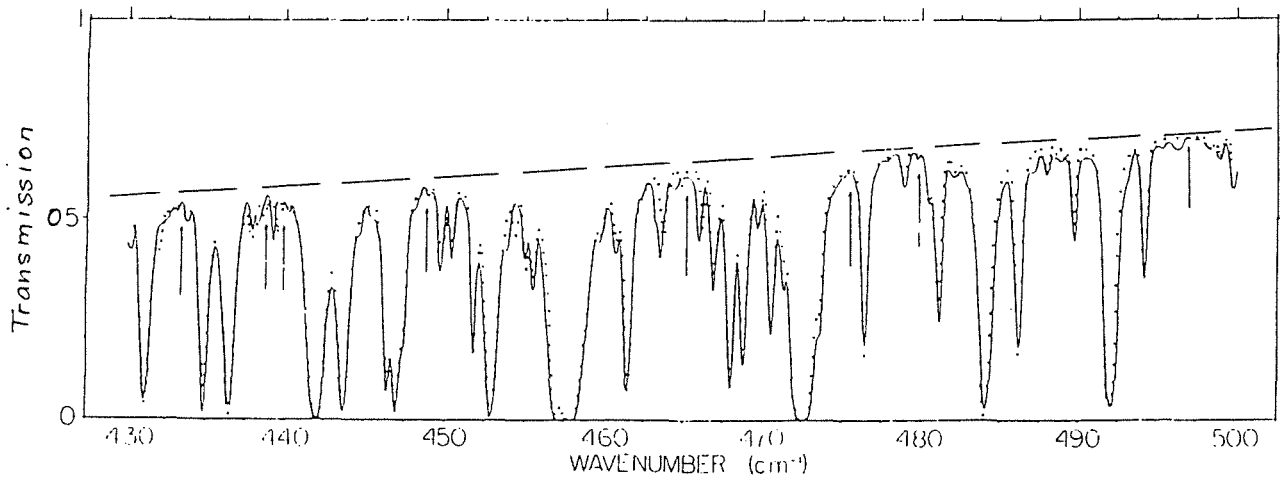


Abbildung 15. Dimer-Modell für die Wasserdampf-Absorption in der Rotationsbande: Die mit dem Dimer-Modell berechnete Transmission (unten) wird mit einer Labormessung ($\times 5$, Einzelheiten zu der Labormessung siehe Abbildung 7) (oben) verglichen. Die mit dem Dimer-Modell berechnete Absorption ist in diesem Bereich zu klein.

Die Transmission in Abbildung 17 wurde auf diese Weise mit dem Wert für den Skalierungsfaktor $\gamma = 0.00125$ berechnet. Dies ist aber eine rein formale Behandlung, die ohne physikalische Begründung erfolgt. Es soll ihr deshalb hier nicht weiter gefolgt werden.

Damit gibt das Modell keine Erklärung für den Einfluß eines Fremdgases auf die Absorption von Wasserdampf-Dimeren. Die Abhängigkeit des Wasserdampf-Kontinuums vom Fremdgas-Partialdruck wurde aber experimentell von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen. Dies ist möglicherweise der schwächste Punkt, der an dem hier vorgestellten Dimer-Modell anzuführen ist.

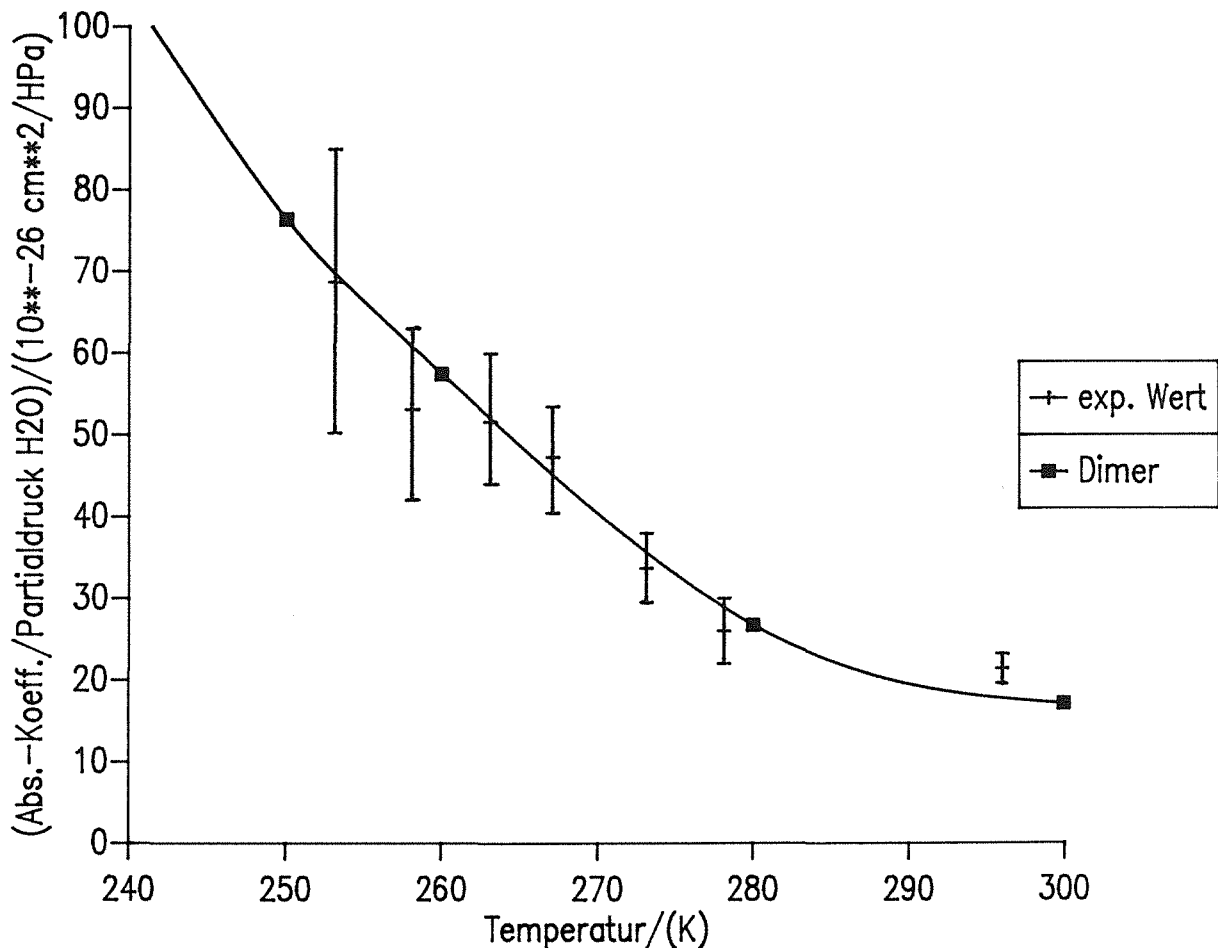


Abbildung 16. Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im Dimer-Modell:
Gezeigt ist der mit dem Dimer-Modell berechnete Absorptionskoeffizient bei 940.5 cm^{-1} und verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu Labormessungen /14/.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die große Stärke des Modells, nämlich die gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit, durch die sehr mäßige Beschreibung der Wellenzahlabhängigkeit und das völlige Fehlen einer Erklärung für den Fremdgaseinfluß gemindert wird. Das Dimer-Modell allein kann somit das beobachtete Wasserdampf-Kontinuum nicht vollständig, sondern höchstens zu einem gewissen Anteil erklären. Eine wesentliche Verbesserungsmöglichkeit für das Modell liegt in der Überarbeitung des Infrarot-Spektrums des Dimers. Die Modellierung der Bandenform und -breite sowie die Temperaturabhängigkeit der Bandenintensität sollte überdacht werden. Hierfür fehlen allerdings zuverlässige Aussagen über die Bandenlage und -intensität. Die bishe-

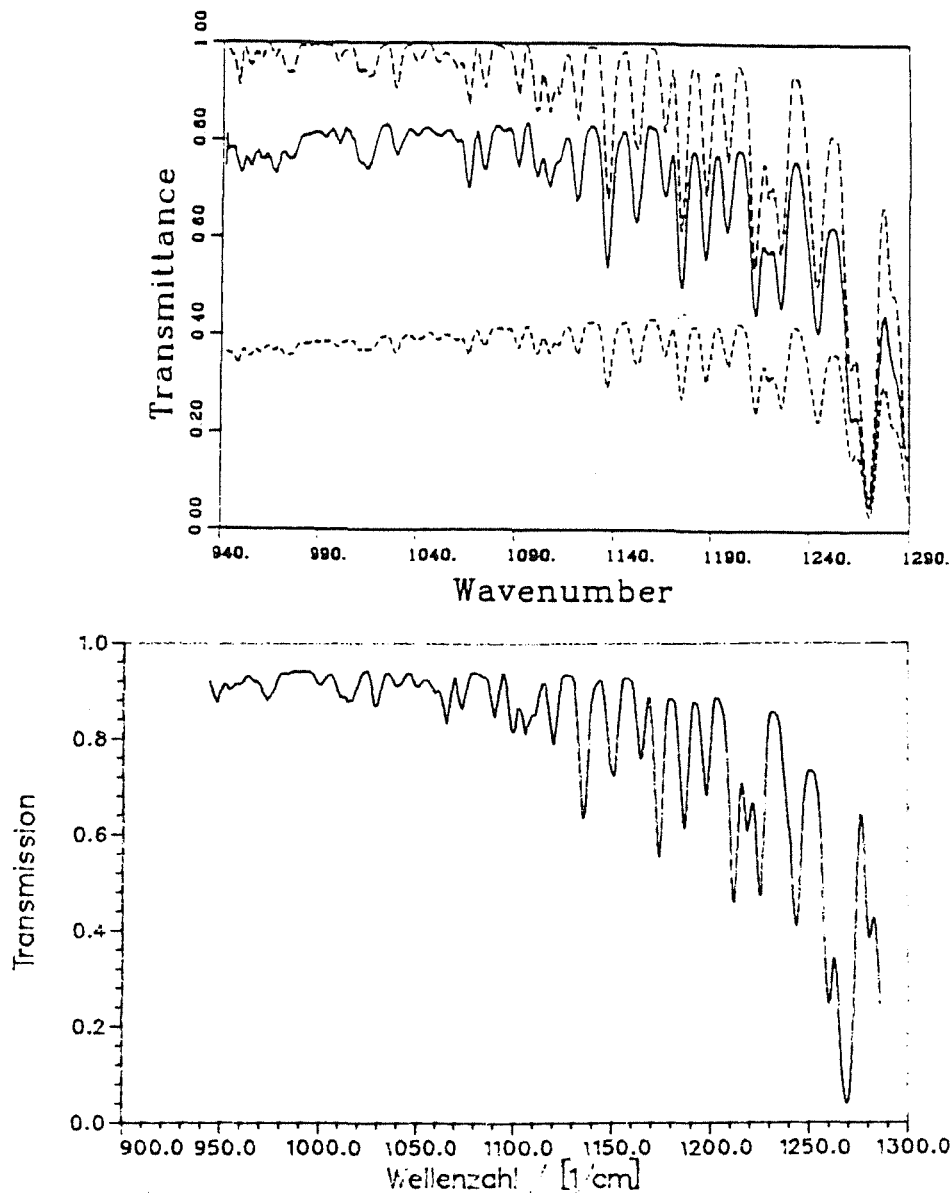


Abbildung 17. Dimer-Modell für die Transmission durch ein Wasserdampf/Fremdgas-Gemisch: Die mit dem Dimer-Modell und einem empirischen Fremdgascontinuum nach /14,20/ berechnete Transmission (unten) ist im Vergleich zur Labormessung (/3/, Einzelheiten zu der Labormessung siehe Abbildung 8) (oben) zu groß

rigen Angaben dazu können bestenfalls als grobe Abschätzungen mit Fehlern von mehreren hundert Prozent angesehen werden. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß auch die intramolekularen Schwingungen der Wassermoleküle im Dimer verändert werden, weil die Molekülsymmetrie gestört ist.

3. Vergleichende Beurteilung und Ausblick

3.1 Vergleich der Leistungsfähigkeit beider Ansätze

In der folgenden Tabelle werden die Vorzüge und Nachteile der beiden diskutierten Modelle noch einmal gegenübergestellt. Das Stoßverbreiterungsmodell nach Thomas und Nordstrom in seiner gegenwärtigen Form erweist sich als etwas leistungsfähiger als das Dimer-Modell.

Beschreibung der	Thomas/Nordstrom	Dimer-Modell
Frequenzabhängigkeit	+	-
Druckabhängigkeit	+	+
Temperaturabhängigkeit	--	+ +
Fremdgaseinfluß	+ +	--

In den folgenden Darstellungen (Abbildung 18, Abbildung 19, Abbildung 20 und Abbildung 21) werden die Ergebnisse der einzelnen Modelle für die Absorptionskoeffizienten unter atmosphärischen Bedingungen miteinander verglichen. Atmosphärische Bedingungen sind gekennzeichnet durch Temperaturen zwischen 200K und 300K, Fremdgas-Partialdrücke $< 10^{13}$ HPa und Wasserdampf-Partialdrücke zwischen 4.0×10^{-1} HPa und 3.0×10^{-11} HPa . Wie erwartet, liefert das Dimermodell einen zusätzlichen Beitrag zur Absorption bis zum Beginn der ν_2 -Bande, für höhere Wellenzahlen jedoch nicht mehr. Für das Wasserdampf-Fenster bei $4.0 \mu\text{m}$ versagt das Modell daher völlig. Die starke Temperaturabhängigkeit dieses Modells ist deutlich in der stärkeren Abnahme der Absorptionskoeffizienten im Stratopausenniveau, also bei vergleichsweise hohen Temperaturen zu erkennen.

Das Stoßverbreiterungsmodell nach Thomas und Nordstrom liefert in den Banden des Wasserdampfes (die Untersuchung beschränkte sich hier auf die Rotationsbande und die ν_2 -Bande) mehr Absorption als das reine Voigt-Profil, dafür ist die Absorption in den Fenstern bei $10 \mu\text{m}$ und $4.0 \mu\text{m}$ zum Teil erheblich geringer als die reiner Voigt-Linien. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen führt die Unterschätzung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im Stoßverbreiterungsmodell dazu, daß für die atmosphärischen Temperaturen zu niedrige Absorptionskoeffizienten berechnet werden. Zum anderen spielt der Fremdgaseinfluß in der Atmosphäre die entscheidende Rolle. Wie man aus Tabelle 1 und Gleichungen (2.10) bis (2.12) sieht, fallen die fernen Linienflügel für die

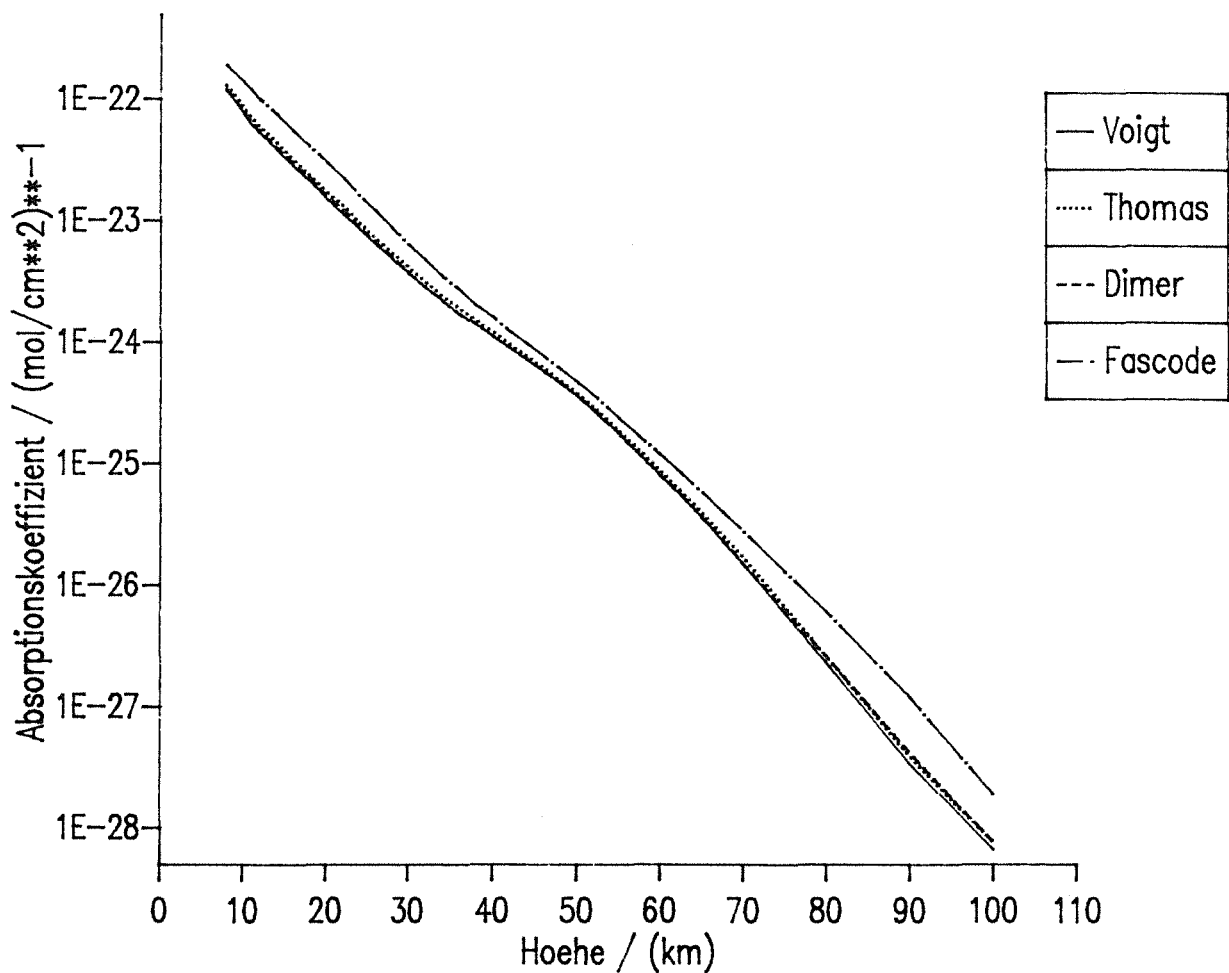


Abbildung 18. Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (Rotationsbande): Dargestellt sind die Absorptionskoeffizienten bei 456.03 cm^{-1} , die für die in den angegebenen Höhen herrschenden atmosphärischen Bedingungen mit den verschiedenen Modellansätzen berechnet wurden. Auf die Parametrisierung "FASCODE" wird später noch eingegangen.

Fremdverbreiterung, zumindest für die Rotationsbande, stärker exponentiell ab als für die Selbstverbreiterung ($\gamma_b > \gamma_a$). Gerade diese sehr fernen Flügel der Linien sind es aber, die die Absorption in den Wasserdampf-Fenstern bestimmen.

Auch in Transmissionsspektren machen sich die diskutierten Unterschiede zwischen den Modellen deutlich (Abbildung 22). Gezeigt ist die Transmission durch die Atmosphäre bei Horizont-Beobachtung, wobei sich der Beobachter im Weltraum befindet und mit einer Tangentenhöhe von 10km durch die Atmosphäre blickt. Berücksichtigte Gase sind NO_2 und H_2O . Die größte Transmission wird erwartungsgemäß mit dem Voigt-Linienmo-

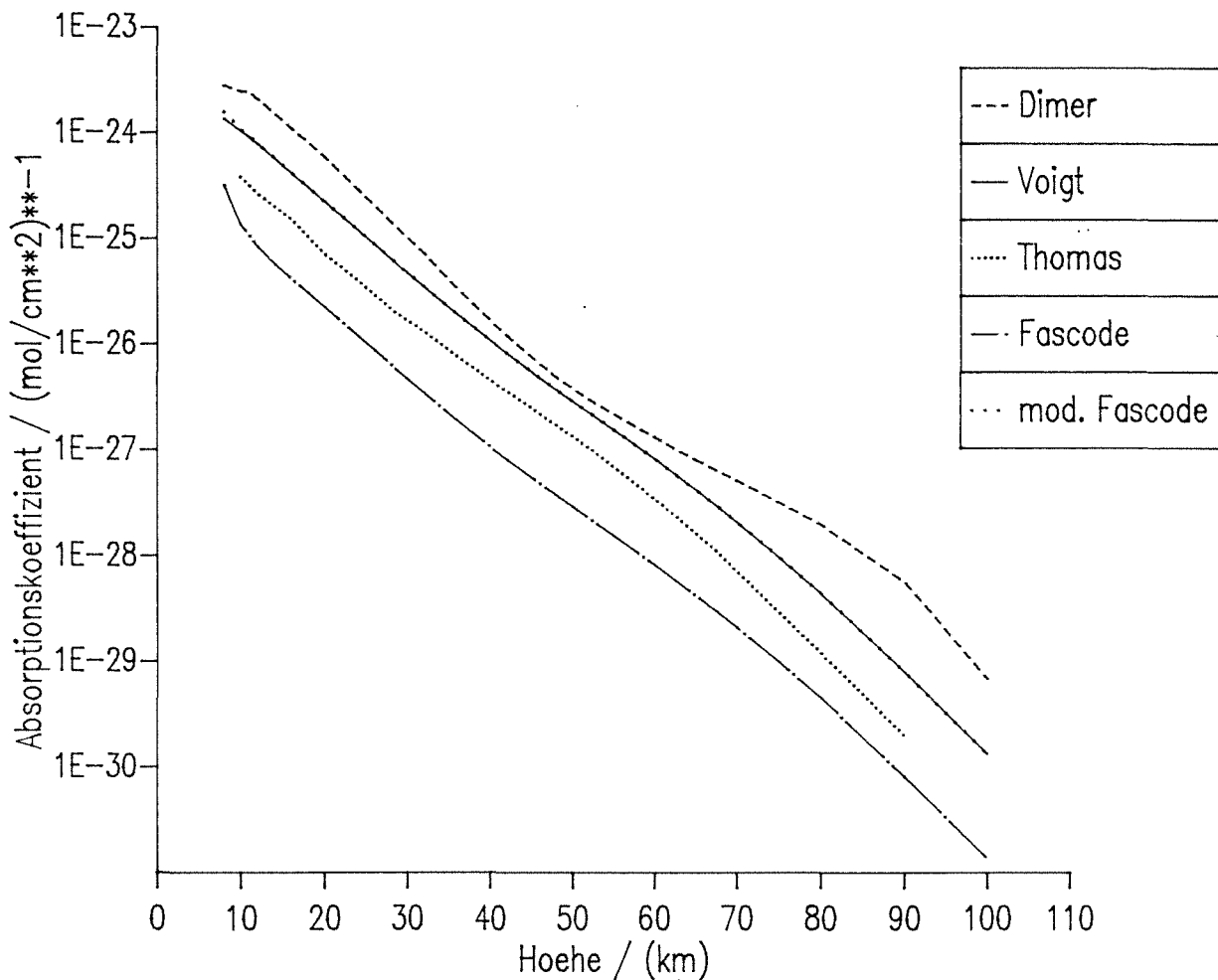


Abbildung 19. Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (10- μm -Fenster): Dargestellt sind die Absorptionskoeffizienten bei 847 cm^{-1} , die für die in den angegebenen Höhen herrschenden atmosphärischen Bedingungen mit den verschiedenen Modellansätzen berechnet wurden. Auf die beiden Parametrisierungen "FASCODE" und "modifiziertes FASCODE" wird später noch eingegangen.

dell berechnet. Das Dimer-Modell liefert in dem gewählten Wellenzahl-Intervall nur geringfügig mehr Absorption, so daß sich die Transmission gegenüber dem Voigt-Modell kaum noch ändert. Die stärkere Absorption des Stoßverbreiterungsmodells in der Bande kann hier schon beobachtet werden. Als Vergleich ist noch die Transmission angeführt, die mit einer Parametrisierung des Wasserdampf-Kontinuums nach der Labormessungen von Burch berechnet worden ist. Wie man sieht, ist die Absorption dort sehr viel größer.

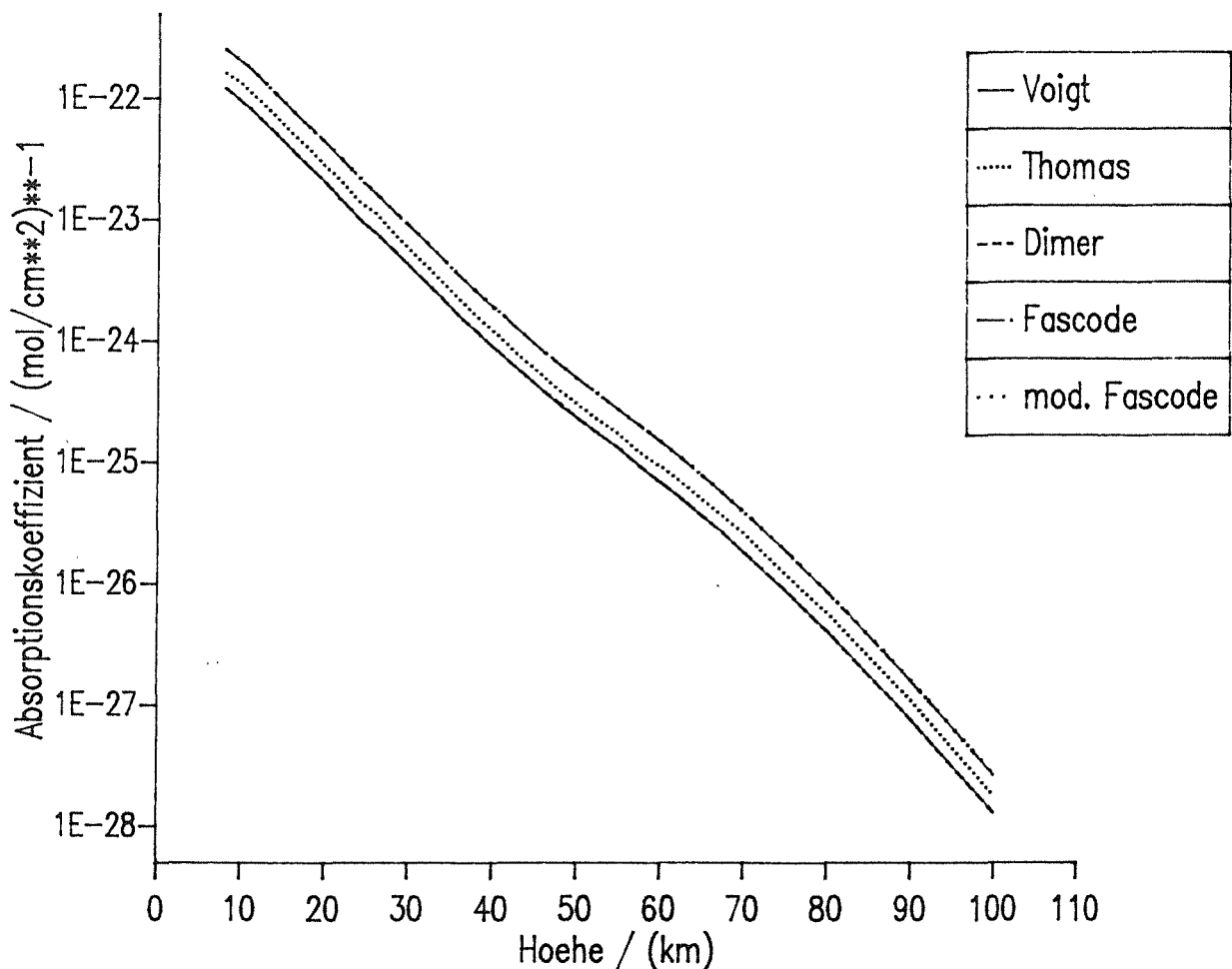


Abbildung 20. Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (ν_2 -Bande):
 Dargestellt sind die Absorptionskoeffizienten bei 1605.2 cm^{-1} , die für die in den angegebenen Höhen herrschenden atmosphärischen Bedingungen mit den verschiedenen Modellansätzen berechnet wurden. Auf die beiden Parametrisierungen "FASCODE" und "modifiziertes FASCODE" wird später noch eingegangen.

Generell ist bei der Bewertung der beiden hier vorgestellten Theorien jedoch immer zu bedenken, daß umfangreiche Vergleiche zwischen Messungen der Wasserdampf-Absorption in der Atmosphäre und Modellrechnungen bisher nicht durchgeführt werden konnten. Ursache dafür ist, daß bei entsprechenden Messungen meist zu wenig bekannt ist über die meteorologischen Parameter längs des Sehstrahls und die Kontinuumsabsorption möglicherweise vorhandener Aerosole, als daß die Leistungsfähigkeit der beiden Modelle endgültig bewertet werden könnte. Geeignete Messungen, für die ein solcher Vergleich angegangen werden könnte, liegen erst seit jüngster Zeit vor. (z. B. HIS-

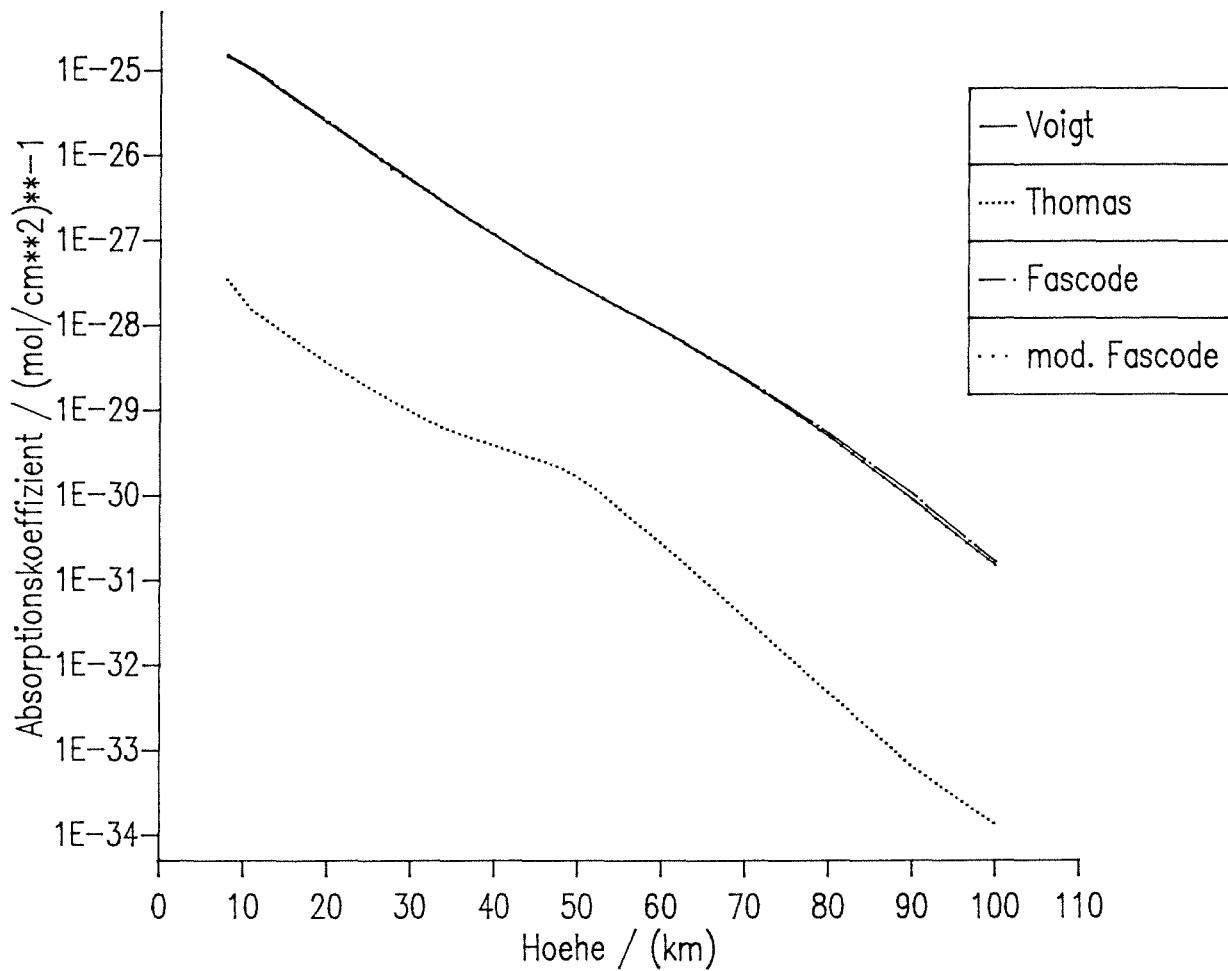


Abbildung 21. Absorptionskoeffizienten für atmosphärische Bedingungen (4- μm -Fenster): Dargestellt sind die Absorptionskoeffizienten bei 2501.0 cm^{-1} , die für die in den angegebenen Höhen herrschenden atmosphärischen Bedingungen mit den verschiedenen Modellansätzen berechnet wurden. Auf die beiden Parametrisierungen "FASCODE" und "modifiziertes FASCODE" wird später noch eingegangen.

Messungen /21/, Messungen der Transmission in Bodennähe über eine weite Wegstrecke /23/).

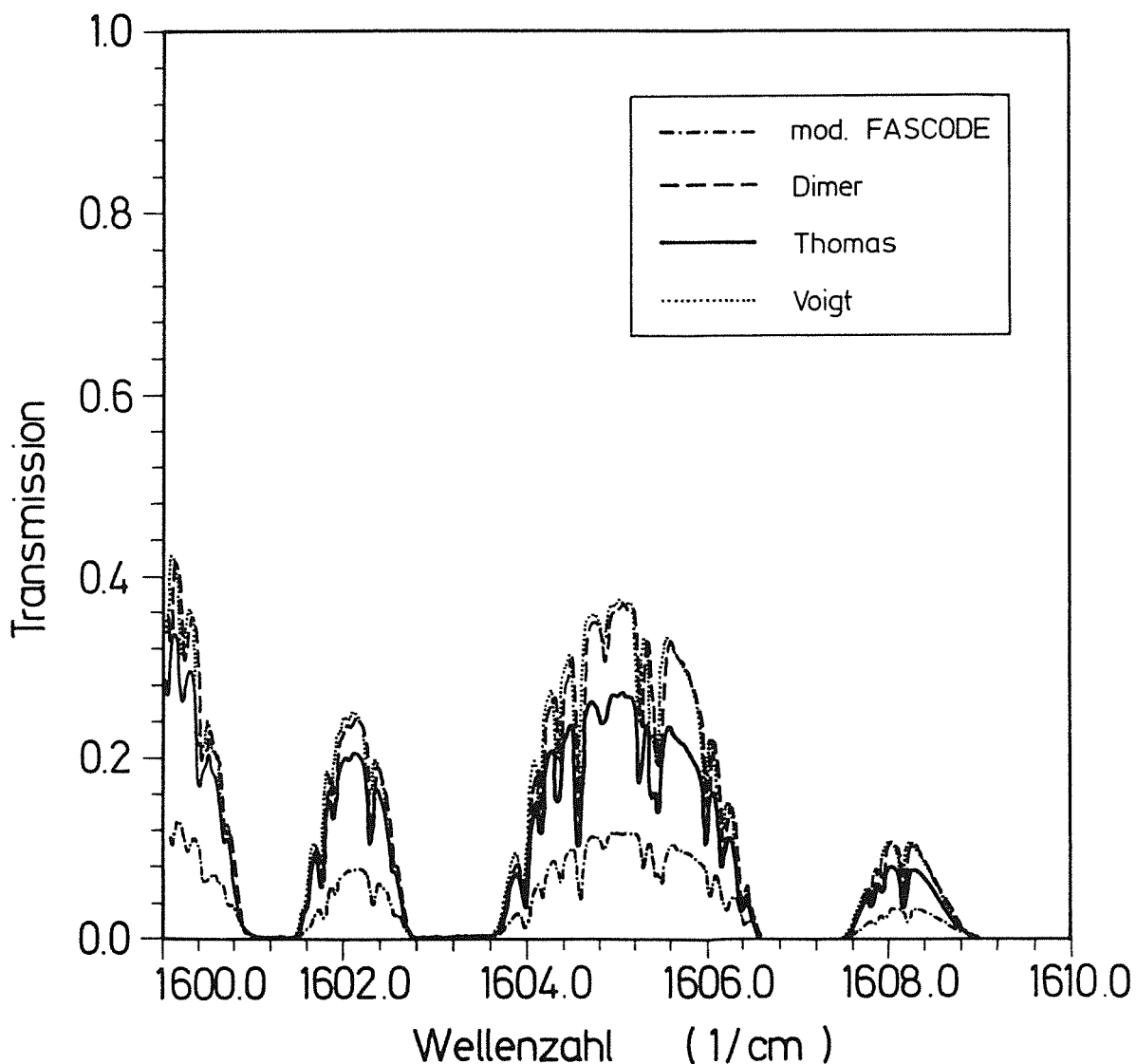


Abbildung 22. ITRA-Vergleichsrechnung mit den vorgestellten Modellen: Für die in Abbildung 3 auf Seite 8 genannte Geometrie wurden mit den diskutierten Modellen Vergleichsrechnungen gemacht. Die mit dem Stoßverbreiterungsmodell berechnete Transmission ist kleiner als die mit dem Voigt-Linienmodell berechnete, während das Dimer-Modell nur einen geringen zusätzlichen Beitrag zur Voigt-Absorption liefert.

3.2 Empirische Parametrisierung

Solange kein zuverlässiges theoretisches Modell für die Wasserdampf-Absorption in der Atmosphäre vorliegt, muß man sich damit begnügen, die Ergebnisse von Labormessungen zu parametrisieren. Dazu ist es auch notwendig, die Druck- und Temperaturabhän-

gigkeit, die die Wasserdampf-Absorption in dem den Labormessungen zugänglichen Bereich gezeigt haben, auf atmosphärische Bedingungen zu extrapolieren.

Die bekannteste und am meisten verbreitete Parametrisierung ist in dem Strahldichte- und Transmissionsprogramm FASCODE enthalten /22/. Sie legt die Meßdaten von Burch et al. zugrunde. Die hier entwickelte Parametrisierung baut auf der in FASCODE enthaltenen auf, insbesondere, was die Wellenzahlabhängigkeit betrifft.

Eine Eigenheit des Programms FASCODE ist es, die Beiträge der Einzellinien nur bis zum Abstand von 25 cm⁻¹ zu berechnen, und die ferneren Linienflügel zum Kontinuum dazuzuschlagen. Da es aber gerade eine Stärke des institutseigenen Strahlungsübertragungsprogramms SCAIS (**S**imulation **C**ode for **A**tmospheric **I**nfrared **S**pectra) ist, die Beiträge der Linienflügel bis zu einem Abstand von 1000 cm⁻¹ zu berücksichtigen, sollte diese Behandlung der Linienflügel nicht übernommen werden. Dies spielt besonders bei der Temperaturabhängigkeit der Absorption in den Flügeln eine Rolle. Bei dem in FASCODE verwendeten Verfahren wird die Temperaturabhängigkeit der Linienflügel mit der des Kontinuums vermischt.

Es wird davon ausgegangen, daß die Parametrisierung in FASCODE die Labormessungen von Burch, die ihr zugrunde gelegt worden sind, ausreichend genau beschreibt. Dabei handelt es sich um 2 Datensätze der Absorption reinen Wasserdampfes bei 296K (= T₀) und 260K (= T₁) und einen Datensatz der Absorption eines H₂O – N₂-Gemisches bei 296K, jeweils im Wellenzahlbereich 0 bis 20000 cm⁻¹. Zur Bestimmung des Selbstverbreiterungskontinuums wird von der mit FASCODE berechneten Gesamtabsorption bei beiden Temperaturen der Voigt-Linienanteil abgezogen:

$$k_v = k_v^{\text{Linien}} + k_v^{\text{Kont.}} = k_v^{\text{Linien}} + k_v^{\text{S}}(p,T) + k_v^{\text{F}}(p,T)$$

$$k_v^{\text{Linien}} = \sum S_i f_{i,\text{Voigt}}(v,p,T)$$

mit

$$f_{i,\text{Voigt}} = \begin{cases} \text{Voigt - Profil für } \Delta v \leq 1000\text{cm}^{-1} \\ 0 & \text{für } \Delta v > 1000\text{cm}^{-1} \end{cases}$$

$$k_v^{\text{S}}(p,T_0) = k_v^{\text{FASCODE}}(p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2} = 0, T_0) - k_v^{\text{Linien}}(p_{\text{H}_2\text{O}} = 5p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2} = 0, T_0)$$

$$k_v^{\text{S}}(p,T_1) = k_v^{\text{FASCODE}}(p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2} = 0, T_1) - k_v^{\text{Linien}}(p_{\text{H}_2\text{O}} = 5p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2} = 0, T_1) \quad (3.1)$$

Das so erhaltene Selbstverbreiterungskontinuum wird in der Dichte linear, in der Temperatur exponentiell skaliert:

$$k_v^S(p_{\text{H}_2\text{O}}, T) = k_v^S(p_0, T_0) \frac{T_0}{T} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \left\{ \frac{k_v(p_0, T_1)}{k_v(p_0, T_0)} \right\}^{\frac{T-T_0}{T_1-T_0} \frac{T_1}{T}} \quad (3.2)$$

Das Fremdverbreiterungskontinuum erhält man, wenn man von dem durch FASCODE berechneten Wert den Linienanteil und das Selbstverbreiterungskontinuum abzieht:

$$k_v^F(p, T_0) = k_v^{\text{FASCODE}}(p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2}, T_0) - k_v^{\text{Linien}}(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}} = 5p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{N}_2}, T_0) - k_v^S(p_{\text{H}_2\text{O}}, T_0) \quad (3.3)$$

Auch dieser Kontinuumsanteil wird linear mit der Dichte des Fremdgases (hier wird angenommen, daß reines N₂ wie Luft auf die Fremdverbreiterung bei H₂O wirkt) skaliert. Da aus den Messungen von Burch keine Temperaturabhängigkeit der Fremdverbreiterung hervorgeht, wird dies auch so in der Parametrisierung eingebaut. Damit erhält man für die Fremdverbreiterung den Ausdruck:

$$k_v^F(p, T) = k_v^F(p_0, T_0) \frac{T_0}{T} \frac{p_{\text{N}_2}}{p_0} \quad (3.4)$$

Auf diese Weise wurde der Selbstverbreiterungs- und der Fremdverbreiterungskoeffizient für Wellenzahlstützstellen im Abstand von 10 cm⁻¹ berechnet. Mit einem Bibliotheksprogramm (ICSCCU der IMSL-Unterprogramm-Bibliothek, 9. Auflage) wurde eine Spline-Approximation dieser Kurven durchgeführt und die Werte für die Absorptionskoeffizienten an den Stützstellen sowie für die Spline-Koeffizienten abgespeichert. Wählt man durch einen Steuerparameter die Parametrisierung als Beschreibung der Wasserdampf-Absorption, wird vom Programm aus auf diese Daten zugegriffen, der Kontinuumsabsorptionskoeffizient zu der entsprechenden Wellenzahl für die zwei Temperaturen T₀ und T₁ und den Druck p₀ berechnet und die Druck- und Temperaturskalierung entsprechend der oben angeführten Vorschrift ausgeführt.

Diese Parametrisierung unterscheidet sich im wesentlichen in zwei Punkten von der in FASCODE:

Zum einen wurde der Anteil der Voigt-Linienflügel aus dem Kontinuum entfernt. Es zeigte sich dabei, daß der in FASCODE berechnete Absorptionskoeffizient besonders in den Fenstern bei höheren Wellenzahlen (ab 2500 cm⁻¹) trotz des Kontinuums oft niedriger war als derjenige, der mit dem vollen Voigt-Profil berechnet war. Dies kann entweder bedeuten, daß die Absorption in den Fenstern tatsächlich niedriger ist als mit dem Voigt-Profil berechnet, oder daß die Parametrisierung erhebliche Schwachstellen hat (in den Fenstern liegen oft keine Meßdaten vor und die Absorptionskoeffizienten werden ohne Stützstellen im Fenster interpoliert). In unserem Fall wurde so vorgegangen, daß an diesen Stellen der Kontinuumsbeitrag = 0 gesetzt wurde.

Zum anderen ist die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Absorption nicht mehr mit der der Voigt-Linienflügel vermischt. Für die Temperaturabhängigkeit des Kontinuums

wurde in Anlehnung an das Dimer-Modell eine Abhängigkeit der Form $\exp(-1/T)$ gewählt,

während die Temperaturabhängigkeit in FASCODE mit $\left\{ \frac{k_v(T_1)}{k_v(T_0)} \right\}^{\frac{T}{T_1 - T_0}}$ parametrisiert wird. Ein Vergleich mit gemessenen Daten, insbesondere mit der Arbeit von Hinderling et al. /14/ ergab, daß die neue Parametrisierung den Datenverlauf eher erfaßt.

Die Leistungsfähigkeit der Parametrisierung wird in Abbildung 23 demonstriert. Für die Wellenzahlstützstelle bei 940 cm^{-1} wird die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten gezeigt. In der Abbildung wird auch der Unterschied zur Original-FASCODE-Version deutlich.

Bei der Messung zur Selbst- und Fremdverbreiterung von Varanasi (Abbildung 24), die oberhalb 330 K ausgeführt worden sind, wird die Absorption durch die neue Parametrisierung leicht überschätzt. Die Original-FASCODE-Parametrisierung liefert hier bessere Ergebnisse. In Abbildung 25 wird dieser Unterschied besonders deutlich. Erwartungsgemäß kann die Parametrisierung jedoch nicht alle Temperaturbereiche gleichermaßen gut erfassen, sondern muß sich auf den in der Atmosphäre relevanten Temperaturbereich beschränken. Die Übereinstimmung mit Daten von Hinderling wurde in Abbildung 23 schon demonstriert. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß mit der hier vorgestellten Parametrisierung das Wasserdampf-Kontinuum zumindest in den Druck- und Temperaturbereichen unterhalb 300 K befriedigend beschrieben werden kann, die der Labormessung zugänglich sind.

In Abbildung 19 bis Abbildung 21 wurde gezeigt, welche Ergebnisse die hier vorgestellte Parametrisierung für den Absorptionskoeffizienten bei atmosphärischen Bedingungen liefert (bezeichnet mit "modifiziertes FASCODE"). Besonders im Bereich um 850 cm^{-1} weichen die Originalversion des FASCODE-Kontinuums und die hier überarbeitete stark voneinander ab. Ursache hierfür ist die schon erwähnte Korrektur am ursprünglichen FASCODE-Kontinuum für die Fälle, für die es einen kleineren Absorptionskoeffizienten liefert als das Voigt-Linienmodell. Eine Extrapolation mit Hilfe dieser Parametrisierung auf den Bereich der atmosphärischen Zustandsparameter bleibt gefährlich.

Neueste Arbeiten /23/ weisen darauf hin, daß auch die Fremdverbreiterung eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen könnte. Die fehlende Temperaturabhängigkeit der Fremdverbreiterung in den Messungen von Burch könnte daher rühren, daß in dem Temperaturbereich, in dem die Messung durchgeführt worden ist, der Fremdverbreiterungskoeffizient genauso wie der Selbstverbreiterungskoeffizient durch ein Minimum geht und damit nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigt (Abbildung 25). Eine endgültige Klärung dieser Frage steht weiterhin aus und erfordert sorgfältige Messungen in der Atmosphäre, wobei in der Auswertung besonderes Augenmerk auf den Einfluß des Aerosols gelegt werden muß.

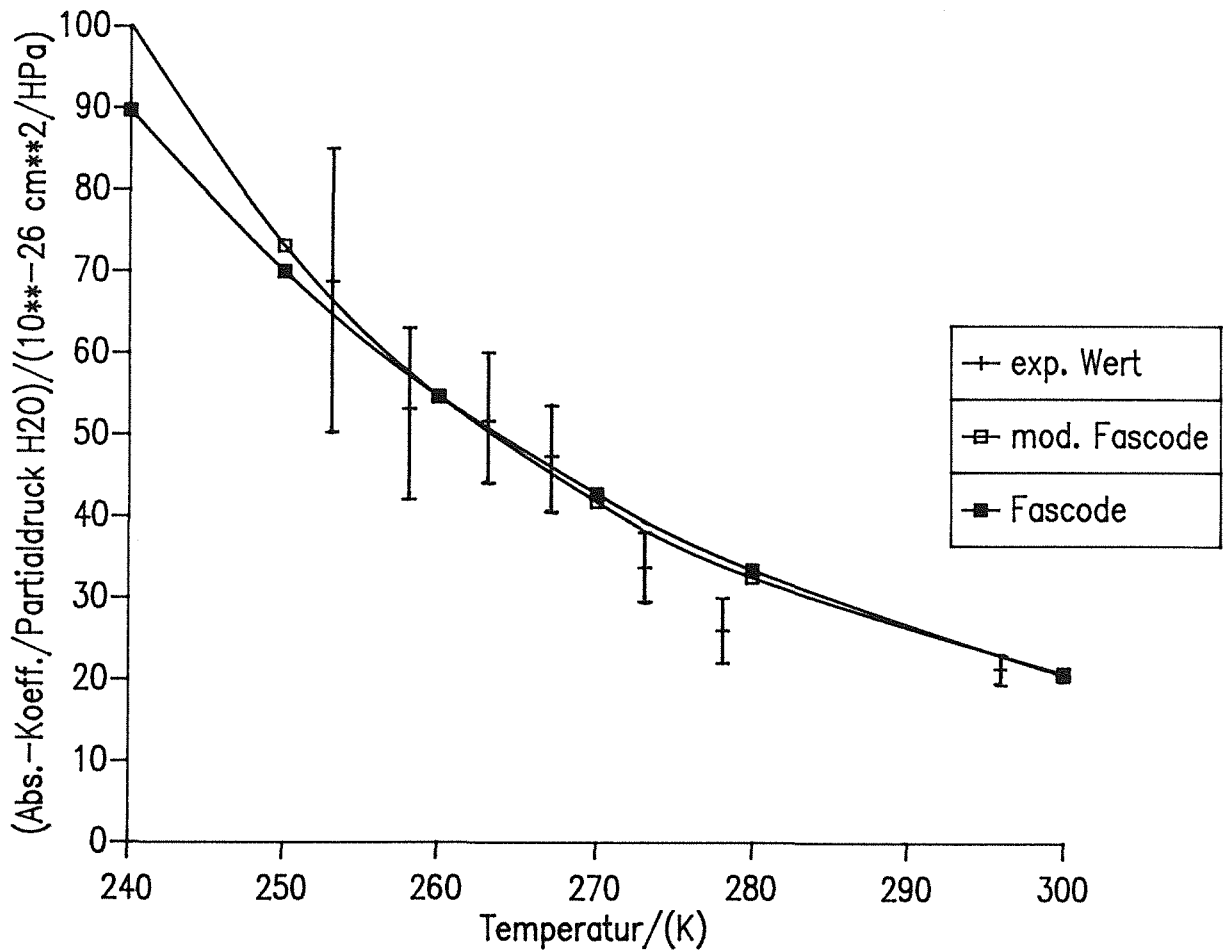


Abbildung 23. Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten: Der experimentell ermittelte Absorptionskoeffizient von reinem Wasserdampf bei 940.5 cm^{-1} , einem Druck von 1 HPa und verschiedenen Temperaturen (Hinderling et al. /14/) wird mit den Ergebnissen der Parametrisierungen verglichen. 'FASCODE' bedeutet dabei die im FASCODE-Programm verwendete Parametrisierung, während 'modifiziertes FASCODE' die in dieser Arbeit entwickelte Parametrisierung bezeichnet.

3.3 Ein Blick auf andere Gase

Abschließend soll die Frage der Wasserdampf-Absorption in einen größeren Rahmen gestellt werden, indem ein Blick auf das Verhalten anderer Gase geworfen wird. Lange Zeit schien die Wasserdampf-Absorption durch ihre scheinbar unerklärliche Stärke eine Sonderrolle einzunehmen. Es wurde ihr besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil der Effekt durch die vergleichsweise großen Mengen des Gases in der Atmosphäre auch besonders deutlich war. Tatsächlich ist aber schon seit einiger Zeit von einer Reihe von Gasen bekannt, daß sich ihre Infrarot-Absorption genausowenig durch ein einfaches

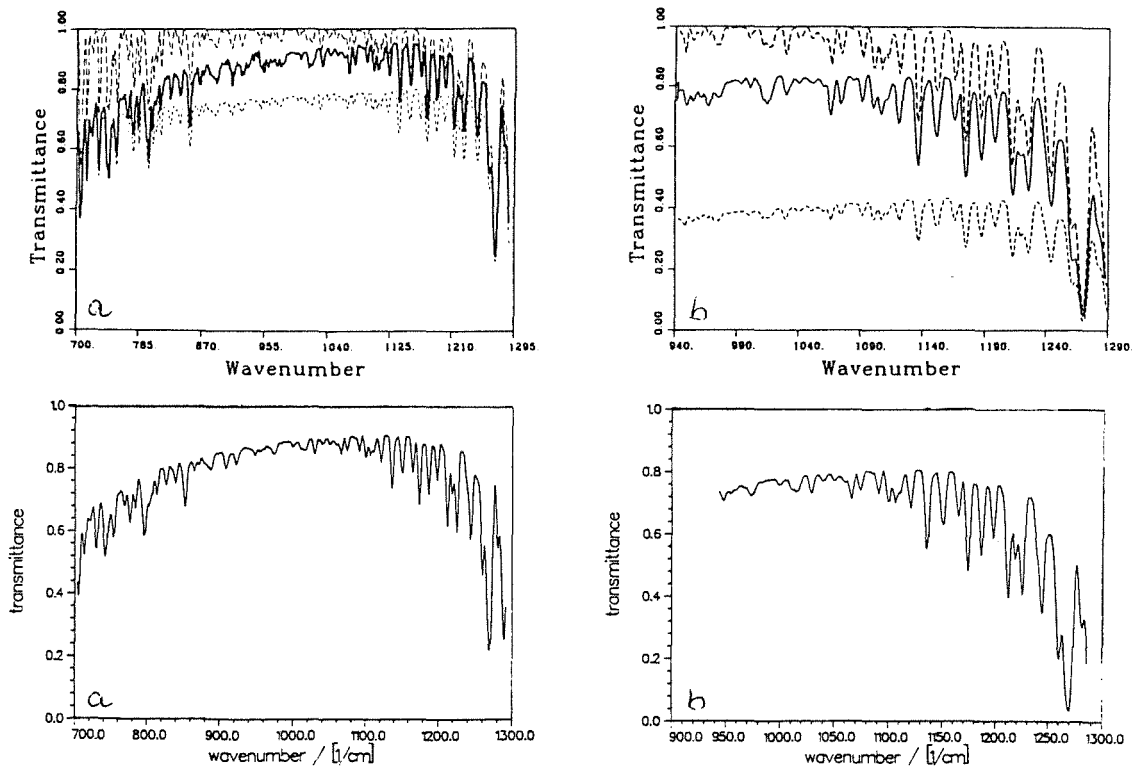


Abbildung 24. Parametrisierung der Wasserdampf-Absorption im Vergleich zu Labormessungen /3/: Die parametrisierte Wasserdampf-Absorption (unten) wurde mit Labormessungen von Varanasi /3/ (oben, durchgezogene Linie) verglichen. Daten zu diesen Messungen finden sich in Abbildung 1, (a) reine Wasserdampf-Absorption, (b) $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ -Gemisch.

Voigt-Profil beschreiben läßt wie die des Wasserdampfes. Der prominenteste Vertreter dieser Gase ist CO_2 , bei dem die Absorption zwischen den Linien **geringer** ist als nach dem Voigt-Profil berechnet (sub-lorentzförmige Linien). CH_4 wiederum zeigt, analog zum Wasserdampf, eine super-lorentzartige Absorption zwischen den Linien. Weitere Gase, bei denen Abweichungen bekannt sind, sind CO , N_2 , OCS , O_2 . Die theoretischen Arbeiten zur Erklärung der anomalen Absorption bei diesen Gasen konzentrieren sich im wesentlichen auf die Stoßverbreiterungseffekte (auf Arbeiten von Bulanin und Rosenkranz wurde in Kap. 2.1.4 schon hingewiesen, weitere Arbeiten stammen von Armstrong /24/, Strow et al. /25/, Boulet et al. /26/ und Bonamy et al. /27/). Zwar taucht auch bei diesen Gasen vereinzelt der Gedanke an die Existenz von Dimeren in der Literatur auf, das Hauptaugenmerk liegt jedoch auf der korrekten Beschreibung der Auswirkung von Molekülstößen auf den Emissionsvorgang des strahlenden Moleküls. Bei CO_2 wird als nicht zu vernachlässigen angesehen, daß in den Q-Zweigen der Banden das sog. line-mixing auftritt, weil die Linien dort sehr eng liegen. Es ist davon auszugehen, daß eine Stoßverbreiterungstheorie gefunden werden kann, die in der Lage ist, die beschriebenen Prozesse unter den spezifischen Bedingungen des betrachteten Moleküls ausreichend genau zu beschreiben. Ein wesentlicher Punkt dabei ist neben der Modellierung des line-mixings auch die Berücksichtigung der endlichen Dauer des Stoßes. Eine Theorie, die dies in befriedigender Weise gelingt, sollte auch den getrennten Ansatz für das Dimer

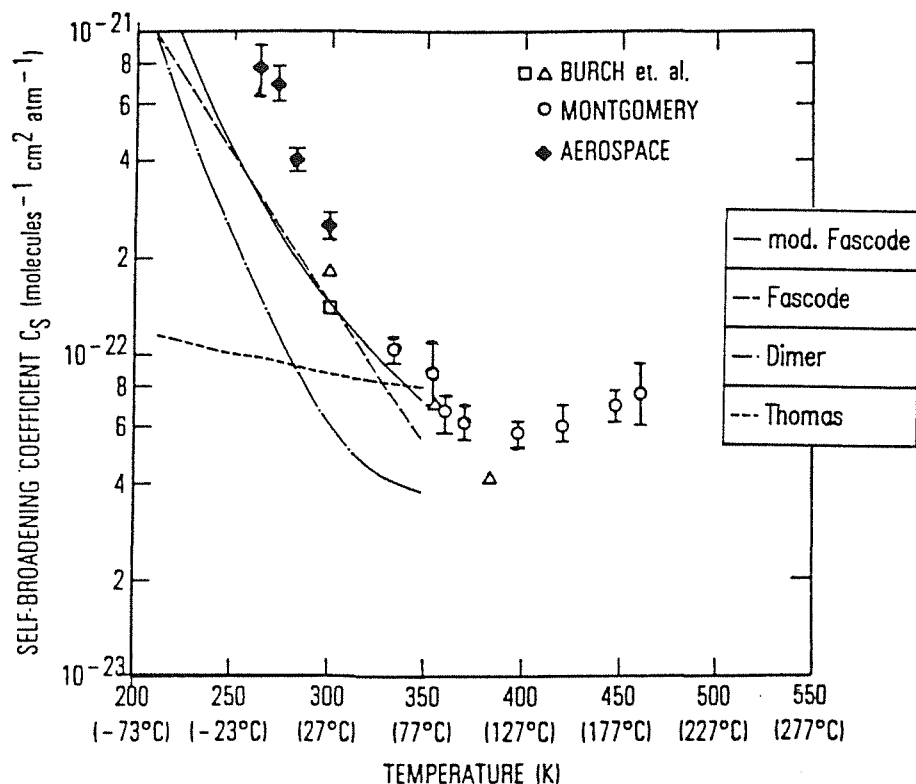


Abbildung 25. Temperaturabhängigkeit der Wasserdampf-Absorption /19/: Die Abbildung zeigt die den temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten von reinem Wasserdampf bei 1203 cm^{-1} nach Messungen von Montgomery et al. /19/. Wie man sieht, durchläuft er bei etwa 350 K ein Minimum und ist dort nur wenig temperaturabhängig. Weiterhin sind die Ergebnisse der verschiedenen Modellansätze und Parametrisierungen eingezeichnet. Das Stoßverbreiterungsmodell zeigt auch hier eine zu geringe Temperaturabhängigkeit. Das Dimer-Modell unterschätzt bereits den Absorptionskoeffizienten in diesem Wellenzahlbereich. Die beiden Parametrisierungen geben die Messungen von Burch wieder.

überflüssig machen, denn ein im Stoß befindliches Molekül ist dann nichts anderes als ein kurzzeitig gebildetes Dimer. Als Hauptproblem einer solchen Behandlung der Wasserdampfabsorption ist im Moment noch anzusehen, daß eine geeignete und hinreichend genaue theoretische Beschreibung der Stoßverbreiterung erheblichen numerischen Aufwand erfordert, der innerhalb der Strahlungstransportrechnung durch die Atmosphäre aus Rechenzeitgründen nicht geleistet werden kann. Für die Zukunft wird die Parametrisierung einer geeigneten theoretischen Beschreibung der Wasserdampfabsorption angestrebt. Diese kann im Gegensatz zur Parametrisierung der im Labor gemessenen Wasserdampf-Absorption selbst die erforderliche Extrapolation der Absorption in atmosphärische Druck- und Temperaturbereiche leisten.

4. Literaturverzeichnis

/1/L.S.Rothman, R.R.Gamache, A.Goldman, L.R.Brown, R.A.Toth, H.M.Pickett, R.L.Poynter, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, A.Barbe, N.Husson, C.P.Rinsland, M.A.H.Smith; The HITRAN database: 1986 edition; Applied Optics, 26, 4058 (1987)

/2/L.R.Brown, C.B.Farmer, C.P.Rinsland, R.A.Toth; Molecular line parameters for the atmospheric trace molecule spectroscopy experiment; Applied Optics, 26, 5154 (1987)

/3/P.Varanasi; On the Nature of the Infrared Spectrum of Water Vapor between 8 and 14 μm ; Journal Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 40, 169 (1988)

/4/M.T.Coffey; Water vapor absorption in the 10-12 μm atmospheric window; Quart. J. R. Met. Soc., 103, 685 (1977)

/5/D.E.Burch, D.A.Gryvnak; Continuum Absorption by H_2O Vapor in the Infrared and Millimeter Regions; in: A.Deepak, T.D.Wilkerson, L.H.Ruhnke; Atmospheric Water Vapor; New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco: Academic Press (1980), S. 47-77

/6/H.Fischer, G.P.Anderson, T.v.Clarmann, S.A.Clough, M.T.Coffey, A.Goldman, F.X.Kneizys; Intercomparison of Transmittance and Radiance Algorithms (ITRA); Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht Nr. KfK 4349 (1988)

/7/K.H.Hellwege; Einführung in die Physik der Molekeln; Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag (1974)

/8/P.W.Rosenkranz; Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory; J. Chem. Phys., 83, 6139 (1985)

P.W.Rosenkranz; Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100 cm^{-1} ; J. Chem. Phys., 87, 163 (1987)

/9/M.O.Bulanin, A.B.Dokuchaev, M.V.Tonkov, N.N.Filippov; Influence of Line Interference on the Vibration-Rotation Band Shapes; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 31, 521 (1984)

/10/M.E.Thomas, R.J.Nordstrom; The N_2 -Broadened Water Vapor Absorption Line Shape and Infrared Continuum Absorption - I. Theoretical Development; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 28, 81 (1982)

M.E.Thomas, R.J.Nordstrom; The N_2 -Broadened Water Vapor Absorption Line Shape and Infrared Continuum Absorption - II. Implementation of the Line Shape; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 28, 103 (1982)

M.E.Thomas, R.J.Nordstrom; Line shape model for describing infrared absorption by water vapor; Applied Optics, 24, 3526 (1985)

/11/ P.W.Anderson; Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions; Phys. Rev. 76, 647 (1949)

/12/ C.J.Tsao, B.Curnutte; Line-widths of Pressure-broadened Spectral Lines J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2, 41 (1962)

/13/D.E.Burch; Semi-Annual Technical Report. Investigation of the Absorption of Infrared Radiation by Atmospheric Gases; Report Nr. U-4784 (1970)

/14/J.Hinderling, M.W.Sigrist, F.K.Kneubühl; Laser-Photoacoustic Spectroscopy of Water-Vapor Continuum and the Line Absorption in the 8 to 14 μm Atmospheric Window; Infrared Physics, 27, 63 (1987)

/15/ S.H.Suck, J.L.Kassner, Jr., Y.Yamaguchi; Water cluster interpretation of IR absorption spectra in the 8-14- μm wavelength region; Applied Optics, 18, 2609 (1979)

S.H.Suck, A.E.Wetmore, T.S.Chen, J.L.Kassner, Jr.; Role of various water clusters in IR absorption in the 8-14- μm window region; Applied Optics, 21, 1610 (1982)

/16/D.F.Coker, J.R.Reimers, R.O.Watts; The Infrared Absorption Spectrum of Water; Aust. J. Phys., 35, 623 (1982)

/17/J.C.Owicki, L.L. Shipman, H.A.Scheraga; Structure, Energetics, and Dynamics of Small Water Clusters; J. Phys. Chem., 79, 1794 (1975)

/18/C.Braun, H.Leidecker; Rotation and vibration spectra for the H_2O dimer: Theory and comparison with experimental data; J. Chem. Phys., 61, 3104 (1974)

/19/G.P.Montgomery, Jr.; Temperature dependence of infrared absorption by the water vapor continuum near 1200 cm^{-1} ; Applied Optics, 17, 2299 (1978)

/20/R.E.Roberts, J.E.A.Selby, L.M.Biberman; Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in the 8-12- μm window; Applied Optics, 15, 2085 (1976)

/21/H.E. Revercomb, W.L. Smith, R.O. Knuteson, H.M. Woolf, H.B. Howell; Comparisons of FASCOD Spectra With HIS Observations; Vortrag, gehalten bei "Annual Review Conference on Atmospheric Transmission Models", Hanscom Air Force Base, Lexington, MA, USA, 6.-7. Juni 1989

/22/S.A.Clough, F.X.Kneizys, L.S.Rothman, W.O.Gallery; Atmospheric spectral transmittance and radiance: FASCOD1B; SPIE, Vol. 277, 152 (1981)

/23/J.M.Theriault, P.L.Roney, F.Reid, A.Kohnle; Temperature Dependence of Atmospheric Transmittance in the 2.8-5.5 μm Region; SPIE, Vol. 1115, 295 (1989)

/24/R.L.Armstrong; Line mixing in the ν_2 band of CO_2 ; Applied Optics, 21, 2141 (1982)

/25/L.L.Strow, B.M.Gentry; Rotational collisional narrowing in an infrared CO_2 Q branch studied with a tunable-diode laser; J. Chem. Phys., 84, 1149 (1986)

B.Gentry, L.L.Strow; Line mixing in a N_2 -broadened CO_2 Q branch observed with tunable diode laser; J. Chem. Phys., 86, 5722 (1987)

C.P.Rinsland, L.L. Strow; Line mixing effects in solar occultation spectra of the lower stratosphere: measurements and comparisons with calculations of the 1932-cm^{-1} CO_2 Q branch; Applied Optics, 28, 457 (1989)

/26/C.Cousin, R.Le Doucen, C.Boulet, A.Henry, D.Robert; Line Coupling in the Temperature and Frequency Dependences of Absorption in the Microwindows of the $4.3\mu\text{m}$ CO_2 Band; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 36, 521 (1986)

/27/B.Labani, J.Bonamy, D.Robert, J.M.Hartmann, J.Taine; Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions; J. Chem. Phys., 84, 4256 (1986)

J.M.Hartmann, J.Taine, J.Bonamy, B.Labani, D.Robert; Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. II. H_2O diode laser measurements in the 400-900K range; calculations in the 300-2000K range; J. Chem. Phys., 86, 144 (1987)

B.Labani, J.Bonamy, D.Robert, J.M.Hartmann; Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric top molecules. III. Self-broadening case; application to H_2O ; J. Chem. Phys., 87, 2781 (1987)