

Berichte
des
Deutschen Wetterdienstes

Nr. 44
(Band 6)

DK 551.521.3:551.571

Das Spektrum des Wasserdampfes

von

Walter Regula

(mit 9 Abbildungen und 8 Tabellen im Text)

Offenbach/M. 1958

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung	3
Abstract	3
1. Einleitung	3
2. Struktur des Wassermoleküls	3
3. Das Rotationsspektrum	5
3.1. Theorie	5
3.2. Auswahlregeln	5
3.3. Experimentelle Ergebnisse	5
4. Das Rotationsschwingungsspektrum	9
4.1. Theorie	9
4.2. Auswahlregeln	10
4.3. Experimentelle Ergebnisse	11
5. Das Elektronenbandenspektrum	13
5.1. Theorie	13
5.2. Auswahlregeln	14
5.3. Experimentelle Ergebnisse	14
6. Folgerungen	16
Literatur	18

Anschrift des Verfassers:

Dr. W. Regula, Offenbach/M., Frankfurter Straße 135
Deutscher Wetterdienst, Wetteramt Frankfurt/M.

Zusammenfassung

Nach einer Einleitung über den materiellen und elektrischen Aufbau und die 6 Freiheitsgrade der Rotation und Schwingung des Wassermoleküls wird das gesamte Absorptionsspektrum des Wasserdampfes zwischen 1,35 cm und 300 Å beschrieben. Das Schwergewicht der Darstellung liegt auf der spektralen Verteilung der Absorption, während ihre Intensität bewußt in den Hintergrund tritt. Es werden Rotations-, Rotationschwingungs- und Elektronenbandenspektrum einschließlich der Theorie ihrer Entstehung gesondert behandelt. Im einzelnen werden die Auswahlregeln, die meisten Rotationsterme, zahlreiche Rotationslinien, alle bisher bekannten Schwingungsquantenzahlen und Banden, Kontinua, Ionisationsenergien und -produkte gebracht. Die Auswahlregeln gestatten auch wesentliche Aussagen über das Emissionsspektrum und in Verbindung mit der Theorie der spezifischen Wärme über die Richtung der Energieumwandlungen zu machen. Die spektrale Verschiebung der Absorption beim Übergang zu flüssigem Wasser und Eis wird gestreift.

Abstract

After an introduction on the material and electric structure and the 6 degrees of freedom of rotation and vibration of the water molecule the whole absorption of water vapor between 1,35 cm and 300 Å is described. The treatise stresses on the spectral distribution of the absorption and intentionally not on its intensity. The rotation-, the vibration-rotation-, and the ultra violet band-spectra including the theory of its origin are treated separately. The selection rules of the allowed transitions, most of the rotational energy levels, numerous rotation lines, all bands and vibration quantum numbers known up to now, regions of continuous absorption, the energies and products of ionization are put down. The selection rules render possible some essential statements on the emission spectrum and, connected with the theory of specific heat, the direction of transformation of radiative energy. The spectral displacement of the absorption at the transition from vapor to liquid water and ice is skirted.

1. Einleitung

Der Teil der Sonnenstrahlung, der in der Atmosphäre und vom Erdboden absorbiert wird sowie die Emission der Erde als Ganzes sind die Energiequellen, die die atmosphärische Zirkulation in Gang halten. Es war daher nur folgerichtig, daß sich die Meteorologie recht bald mit diesen Energieverwandlungen befaßte und dabei ihr besonderes Augenmerk der Absorption und Emission des Wasserdampfes in der Atmosphäre zuwandte, die beide sehr merklich am Wärmehaushalt der Erde beteiligt sind. Dieses lief letztlich auf eine Untersuchung des Wasserdampfspektrums hinaus, eine Arbeit, die aber seitdem Fraunhofer 1818 die bekannten nach ihm benannten Linien im Sonnenspektrum entdeckt hatte, im wesentlichen von Seiten der Physik geleistet wurde und die auch in der Gegenwart noch nicht ihren Abschluß gefunden hat. Gerade die Arbeiten des Physikers und insbesondere des theoretischen Physikers waren es, die uns bezüglich der Absorption manches verständlich machten und

andererseits gestatteten, auch über das experimentell schwer zugängliche Gebiet der Emission ganz wesentliche Aussagen zu machen.

Da also die systematische Erforschung des Wasserdampfspektrums vor allem in den Händen von Physikern lag, war es kein Wunder, daß in der meteorologischen Literatur keine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse erfolgte. Aber auch die physikalische Literatur weist keine derartige Zusammenfassung auf, sondern es ist notwendig, zur Information auf die zahlreichen und vielfach schwer zugänglichen Originalarbeiten zurückzugreifen. Für den Meteorologen, dem aber der Wasserdampf als eines der Hauptwetterelemente besonders wichtig ist, ist das ein sehr beachwerliches Unterfangen.

Um diese Lücke zu schließen, wurde an Hand der Original-Literatur die folgende Zusammenstellung des gesamten Wasserdampfspektrums gemacht. Sie enthält damit also vieles, was in der meteorologischen Literatur schon niedergelegt ist, wurde aber um eine physikalische Interpretation und die Forschungen bis in die letzte Zeit hinein erweitert.

Das Hauptgewicht der Darstellung wurde auf die Absorption als Funktion der Wellenlänge sowie ihre physikalische Erläuterung gelegt. Die Intensität der Absorption tritt bewußt in den Hintergrund, da die verschiedenen Autoren mit ganz verschiedenen Maßzahlen rechnen. Auch innerhalb der Versuchsreihe desselben Autors ändern sich die Längen der Absorptionsstrecken, so daß selbst da Intensitäten aus verschiedenen Wellenlängenbereichen nicht immer vergleichbar sind.

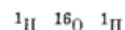
Eine solche Gesamtdarstellung konnte natürlich auch nicht vor der Tatsache halt machen, daß das gesamte ultraviolette Bandenspektrum bereits jenseits der durch die Ozonabsorption gezogenen kurzwelligen Grenze des Sonnenspektrums liegt. Überdies behält die Kenntnis des ultravioletten Bereichs für die Physik der hohen Atmosphäre seine Bedeutung, da das Sonnenspektrum im Ultravioletten außerhalb der Erde wesentlich intensiver ist, als nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz einem schwarzen Körper von 6000° entspricht.

Die Bearbeitung befaßt sich fast ausschließlich mit derjenigen Form des Wasserdampfes, bei der die intermolekularen Kräfte nicht merklich in Erscheinung treten. Nur beiläufig, da für den Meteorologen weniger interessant, werden auch die flüssige und feste Phase von Wasser erwähnt.

Will man zu einem Verständnis des Wasserdampfspektrums kommen, so ist es unerlässlich, auf die Struktur des Wassermoleküls einzugehen, weshalb deren Beschreibung an den Anfang gesetzt sei, obgleich historisch betrachtet die Moleküldaten umgekehrt erst aus dem Spektrum ermittelt wurden.

2. Struktur des Wassermoleküls

Das Wassermolekül — es werde hier nur das weitest häufigste mit den Isotopen



betrachtet — ist ein Dreiecksmolekül, an dessen Spitze das negativ geladene Sauerstoffatom liegt, während sich an den Enden der beiden Schenkel die positiv

geladenen Wasserstoffatome befinden. Das Molekül bildet somit einen elektrischen Dipol mit einem elektrischen Moment von $6,0 \cdot 10^{-30}$ Amp sec m, das entlang der mittleren Trägheitsachse liegt und das das Molekül befähigt, durch Strahlung Rotations- und Schwingungsenergie sowohl aufzunehmen, wie auch abzugeben. (Abb. 1). Nach Mecke (7) beträgt der Abstand zwischen den beiden Wasserstoffatomen $1,52 \cdot 10^{-8}$ cm, zwischen dem O- und den beiden H-Atomen im Grundzustand je $0,970 \cdot 10^{-8}$ cm. Letzterer ist jedoch nicht konstant, so daß er bei verschiedenen Schwingungen zwischen $0,975 \cdot 10^{-8}$ und $1,026 \cdot 10^{-8}$ cm schwanken kann.

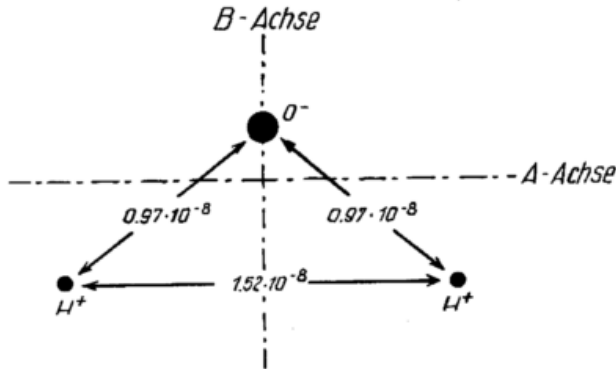


Abb. 1
Die Struktur des Wassermoleküls

Der Valenzwinkel zwischen den beiden O—H Schenkeln beträgt im Grundzustand $105^{\circ} 6'$ und kann bei den verschiedenen Schwingungen zwischen $102^{\circ} 0'$ und $111^{\circ} 10'$ variieren. Auch kann das Molekül durch Zentrifugalkräfte bei den Rotationen eine Streckung erfahren. Da es ein asymmetrischer Kreisel ist, besitzt es drei verschiedene Trägheitsmomente

$$\left. \begin{aligned} \Theta_A &= 0,995 \\ \Theta_B &= 1,908 \\ \Theta_C &= 2,980 \end{aligned} \right\} \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

Θ_B ist das Trägheitsmoment um die in der Winkelhalbierenden liegende Symmetrieachse, Θ_C das Trägheitsmoment um die zur Molekülebene senkrechte Achse und Θ_A das Trägheitsmoment um eine Achse, die auf den beiden ersten senkrecht steht. Die Beziehung

$$\Theta_A + \Theta_B = \Theta_C$$

ist nicht streng erfüllt, da infolge der Nullpunktschwingung eine Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation besteht, so daß der schwingungslose Grundzustand nicht darstellbar ist.

Die Atome im Molekülverbände führen außerdem um die Lage kleinster potentieller Energie 3 verschiedene Schwingungen gegen einander aus, und zwar 2 Valenzschwingungen ν (σ) und ν (π) und eine Deformationsschwingung δ (π), die alle in der Molekülebene liegen und deren Schwingungsquantenzahlen entsprechend mit ν_3 , ν_1 und ν_2 bezeichnet werden (Abb. 2). Nähere Angaben über die zu den einzelnen Schwingungen gehörenden elektrischen Momente finden sich bei Sponer (1).



Abb. 2
Die inneren Schwingungen des Wassermoleküls

Beim Zusammenbau der Atome zum Molekül stehen 10 Elektronen für dessen Elektronenschalen zur Verfügung. Das O-Atom enthält zwei Elektronen mit der Hauptquantenzahl 1 und 6 Elektronen mit der Hauptquantenzahl 2. Es besitzt den folgenden Aufbau

$$\begin{array}{c} \text{K-Schale} \qquad \qquad \qquad \text{L-Schale} \\ 1s^2 \qquad 2s^2 \ 2p^2 \ 2p^2 \ 2p^2 \end{array}$$

worin a, b und c die verschiedenen Elektronenbahnen in der Untergruppe p bedeuten. Jedes H-Atom hat den Aufbau

$$1s^1$$

In der bei Sponer angegebenen Art erfolgt der Zusammenbau dieser einzelnen Bausteine, so daß sich nach Mulliken (2) die folgende Elektronenkonfiguration des H₂O-Moleküls ergibt:

$$\begin{array}{c} \text{K-Schale} \qquad \qquad \qquad \text{L-Schale} \\ 1s^2 \qquad 2s^2 \ 2pa^2 \ 2pb^2 \ 2pc^2. \end{array}$$

Vermutlich wird im H₂O-Molekül das O-Atom von je zwei 1 s, 2 s und 2 pa Elektronen — den „inneren Elektronen“ — umgeben, während die je zwei 2 pb und 2 pc Elektronen — die „Valenzelektronen“ — den Molekülrumpf umkreisen. Die letzteren sind es, die den Zusammenhalt des Moleküls gewährleisten, nach deren Entfernung durch Ionisation also das H₂O-

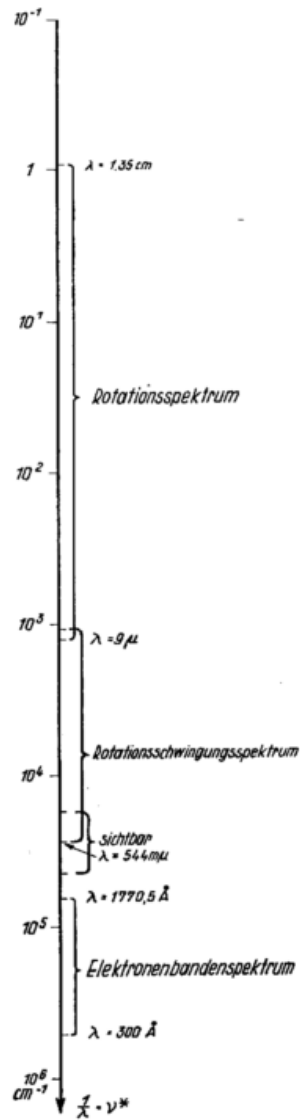


Abb. 3
Das Wasserdampfabsorptionsspektrum

Molekül aufhört zu bestehen. Die Frage, wie die Polarität des H₂O-Moleküls aus dem Aufbau der Elektronenschalen gedeutet werden kann, wurde von J. A. Pople (3) behandelt.

Aus dem Gesagten ist leicht ersichtlich, daß das H₂O-Molekül auf dreierlei Arten seine Energie ändern kann, nämlich durch

1. Änderung des Rotationszustandes,
2. Änderung des Schwingungszustandes und
3. Elektronenanregung.

Alle drei Möglichkeiten sind mit Aufnahme oder Abgabe von Strahlung verbunden, deren Spektralbereich entsprechend den dabei auftretenden Energien für

- das Rotationsspektrum im langwelligen Ultrarot,
- das Rotationsschwingungsspektrum im kurzwelligen Ultrarot und im Sichtbaren und
- das Elektronenbandenspektrum im Ultravioletten

liegt (Abb. 3).

3. Das Rotationsspektrum

3.1. Theorie

Zur Bestimmung der Lage der Rotationslinien, die beim Übergang von einem Rotationszustand zu einem anderen auftreten, gehen wir von der Schrödingerschen Gleichung für ein zweiatomiges hantelförmiges Molekül aus, die mit der Amplitude ψ , dem Radius r , der Masse m und der kinetischen Energie E_{kin} für einen Rotator lautet

$$\frac{\Delta \psi}{r^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} E_{\text{kin}} \psi = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\frac{8 \pi^2 m r^2}{h^2} E_{\text{kin}} = J(J+1) \quad \text{für } J = 1, 2, 3 \dots$$

oder, setzen wir $m r^2 = \Theta$,

$$E_{\text{kin}} = \frac{h^2}{8 \pi^2 \Theta} J(J+1). \quad [1]$$

Für den Drehimpuls $p_{\varphi} = \Theta \dot{\varphi} = m v r$ folgt

$$\frac{4 \pi^2 p_{\varphi}^2}{h^2} = J(J+1)$$

und für
$$p_{\varphi} = \frac{h}{2 \pi} \sqrt{J(J+1)}. \quad [2]$$

Da $E_1 - E_2 = h \nu_R$, ist

$$\left[\frac{h^2}{8 \pi^2 \Theta} J(J+1) \right]_1 - \left[\frac{h^2}{8 \pi^2 \Theta} J(J+1) \right]_2 = h \nu_R \quad [3]$$

Mit $\Delta J = \pm 1$ wird

$$h \nu_R = \frac{h^2}{8 \pi^2 \Theta} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{h^2}{4 \pi^2 \Theta} (J+1)$$

und
$$\nu_R = \frac{h}{4 \pi^2 \Theta} (J+1)$$

Bei Erniedrigung der Laufzahl J um 1 ergibt sich

$$\nu_R = \frac{h}{4 \pi^2 \Theta} J \quad [\text{sec}^{-1}]$$

und, drücken wir die Frequenz in der Wellenzahl

$$\nu_R^* = \frac{\nu_R}{c} \quad \text{aus,} \quad \nu_R^* = \frac{h}{4 \pi^2 \Theta c} J \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Es ist also die Wellenzahl der Rotationslinie eine Funktion der Laufzahl J und des Trägheitsmomentes Θ .

Nun ist aber das Wassermolekül, wie wir gesehen haben, kein starres hantelartiges zweiatomiges Molekül, sondern ein Dreiecksmolekül mit drei verschiedenen Trägheitsmomenten Θ_A , Θ_B und Θ_C , um die A-, B- und C-Achse. Die Entartung des Systems, die bei dem Hantelmodell darin bestand, daß zwei Trägheitsmomente einander gleich waren, das dritte aber verschwand, besteht hier nicht mehr. Wir haben den allgemeinsten Fall eines Rotators, den eines asymmetrischen Kreisels mit gleichzeitiger Rotation, Präzession und Nutation vor uns und bei dem die Zentrifugalkräfte eine Streckung des Moleküls, d. h. eine Vergrößerung des Valenzwinkels zur Folge haben.

Die Theorie des asymmetrischen Kreisels wurde von D. M. Dennison (4), H. A. Kramers und G. P. Ittmann (5) entwickelt. Dabei zeigte sich, daß jedem einzelnen Energienniveau nach Gleichung [1] des zweiatomigen Rotators beim asymmetrischen Kreisel eine Aufspaltung in $2J + 1$ Energieniveaus entspricht. Diese erhalten nach Dennison die Indizierung

$$J_r = J_{+J} \quad J_{+J-1} \dots \dots J_0 \dots \dots J_{-J+1} \quad J_{-J}$$

3.2. Auswahlregeln

Zwischen den einzelnen Energienniveaus sind nicht wahllos Übergänge möglich, sondern es bestehen gewisse Auswahlregeln. Das Korrespondenzprinzip liefert für einen Rotator — da die Kreisbewegung einer harmonischen Schwingung entspricht — die Vorschrift, daß J sich jeweils nur um eine Einheit ändern kann, also $\Delta J = \pm 1$. Außerdem ist in diesem Falle des asymmetrischen Rotators aber auch noch eine Änderung des Energiezustandes des Moleküls ohne Änderung des Gesamtimpulses möglich, was nach Gleichung [2] $\Delta J = 0$ bedeutet.

Geben wir jedem Energieniveau ein Symbol, das sich aus der Symmetriegruppe der betreffenden Term-Eigenfunktionen herleitet, so lauten die gesamten Auswahlregeln für die Rotationsübergänge des Wasserdampfes

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ und} \\ (+ +) &\leftrightarrow (- -) \text{ oder} \\ (+ -) &\leftrightarrow (- +). \end{aligned}$$

Aus diesen Auswahlregeln folgt, daß in Emission die gleichen Linien wie in Absorption auftreten.

3.3. Experimentelle Ergebnisse

Um die Rotationslinien des Wasserdampfes zu erhalten, ist es notwendig, die Energieterme zu bestimmen. Denn wenn man diese kennt, so kann man alle Rotationslinien ν_R mithin das gesamte Rotationspektrum unter Beachtung der Auswahlregeln für die erlaubten Übergänge nach Gleichung [3] als Differenz zweier Energieterme

$$W = \frac{E}{hc}$$

erhalten. Der Auffindung der Energieterme kommt daher eine überragende Bedeutung zu.

Nachdem bereits E. v. Bahr (6) und R. Mecke (7) aus der Analyse der Rotationsschwingungsbanden von H₂O recht genaue Daten für die Rotationsniveaus gewonnen hatten, erfolgte eine neue eingehende Untersuchung durch H. M. Randall, Dennison u. a. (8), deren Ergebnis die Tabelle 1 enthält. In der ersten Spalte ist die Symmetriegruppe, in der zweiten die Bezeichnung des Energieniveaus, in der dritten die Höhe des Energieterms W in cm^{-1} auf Grund der Beobachtungen aufgeführt, während die 4. Spalte die

Tab. 1
Die Rotationsniveaus des Wassermoleküls
(in cm⁻¹)

Symmet.	J _r	W	δW	Symmet.	J _r	W	δW	Symmet.	J _r	W	δW
++	0	0	0	--	7 ₆	1395,26	52,05	+-	10 ₇	2472,44	131,51
+-	1 ₁	42,30	0,01	+-	7 ₅	1216,63	27,20	++	10 ₆	2255,08	83,25
--	1 ₀	37,06	0,02	++	7 ₄	1216,63	27,20	+-	10 ₅	2255,08	83,25
-+	1 ₋₁	23,78	0,00	+-	7 ₃	1060,07	12,80	--	10 ₄	2055,04	50,25
				--	7 ₂	1059,88	12,80	+-	10 ₃	2055,04	50,25
++	2 ₂	136,10	0,16	+-	7 ₁	931,50	5,75	++	10 ₂	1876,16	29,79
-+	2 ₁	134,81	0,19	++	7 ₀	927,92	5,68	+-	10 ₁	1875,68	29,75
--	2 ₀	95,04	0,04	+-	7 ₋₁	842,65	4,00	--	10 ₀	1726,23	18,87
+-	2 ₋₁	79,38	0,04	--	7 ₋₂	816,78	3,06	+-	10 ₋₁	1719,75	18,56
++	2 ₋₂	70,03	0,05	+-	7 ₋₃	782,54	3,76	++	10 ₋₂	1614,43	20,53
				++	7 ₋₄	709,54	1,76	-+	10 ₋₃	1581,88	13,75
+-	3 ₃	285,45	1,38	+-	7 ₋₅	704,40	2,03	--	10 ₋₄	1538,65	16,70
--	3 ₂	285,26	1,37	--	7 ₋₆	586,53	0,82	+-	10 ₋₅	1446,68	9,67
-+	3 ₁	212,07	0,15	-+	7 ₋₇	586,32	0,84	++	10 ₋₆	1438,50	11,22
++	3 ₀	206,25	0,09					-+	10 ₋₇	1294,07	5,57
+-	3 ₋₁	173,33	0,01	++	8 ₈	1789,77	86,75	--	10 ₋₈	1293,49	5,73
--	3 ₋₂	142,17	0,05	+-	8 ₇	1789,77	86,75	+-	10 ₋₉	1114,91	3,00
-+	3 ₋₃	136,74	0,06	--	8 ₆	1591,47	50,12	++	10 ₋₁₀	1114,91	3,00
				+-	8 ₅	1591,47	50,12				
++	4 ₄	488,24	5,21	++	8 ₄	1411,89	27,07	+-	11 ₁₁	3218,55	279,19
-+	4 ₃	488,24	5,21	+-	8 ₃	1411,89	27,07	--	11 ₁₀	3218,55	279,19
--	4 ₂	383,90	1,21	--	8 ₂	1256,24	13,57	-+	11 ₉	2974,88	193,68
+-	4 ₁	382,49	1,29	+-	8 ₁	1255,45	13,59	++	11 ₈	2974,88	193,68
++	4 ₀	315,66	0,38	++	8 ₀	1132,10	7,89	+-	11 ₇	2741,42	130,06
-+	4 ₋₁	300,33	0,13	+-	8 ₋₁	1123,11	7,13	--	11 ₆	2741,42	130,06
--	4 ₋₂	275,21	0,52	--	8 ₋₂	1052,92	4,65	+-	11 ₅	2523,08	83,77
+-	4 ₋₃	224,74	0,12	+-	8 ₋₃	1006,38	4,52	++	11 ₄	2523,08	83,77
++	4 ₋₄	221,90	0,28	++	8 ₋₄	983,22	5,89	+-	11 ₃	2322,82	52,51
				-+	8 ₋₅	885,84	2,56	--	11 ₂	2322,77	52,47
+-	5 ₅	742,30	13,50	--	8 ₋₆	883,12	3,00	+-	11 ₁	2145,17	33,80
--	5 ₄	742,30	13,50	+-	8 ₋₇	744,31	1,32	++	11 ₀	2144,06	33,26
-+	5 ₃	610,42	4,92	++	8 ₋₈	744,24	1,32	+-	11 ₋₁	2000,71	25,74
++	5 ₂	610,21	4,89					--	11 ₋₂	1984,20	26,65
+-	5 ₁	508,86	1,45	+-	9 ₉	2226,41	134,90	+-	11 ₋₃	1898,56	27,38
--	5 ₀	503,94	1,45	--	9 ₈	2226,41	134,90	++	11 ₋₄	1840,14	22,39
-+	5 ₋₁	446,52	0,88	+-	9 ₇	2010,67	84,29	+-	11 ₋₅	1811,21	25,36
++	5 ₋₂	416,02	0,55	++	9 ₆	2010,67	84,29	--	11 ₋₆	1694,71	14,26
+-	5 ₋₃	399,45	0,73	+-	9 ₅	1811,18	49,64	+-	11 ₋₇	1691,13	14,64
--	5 ₋₄	326,49	0,32	--	9 ₄	1811,18	49,64	++	11 ₋₈	1525,65	7,68
-+	5 ₋₅	325,23	0,40	+-	9 ₃	1631,95	27,57	+-	11 ₋₉	1525,38	7,80
				++	9 ₂	1631,81	27,57	--	11 ₋₁₀	1327,58	4,33
++	6 ₆	1045,34	28,46	+-	9 ₁	1477,78	15,66	-+	11 ₋₁₁	1327,58	4,33
-+	6 ₅	1045,34	28,46	--	9 ₀	1475,46	15,47	--	12 ₆	3033,78	
--	6 ₄	888,89	12,83	+-	9 ₋₁	1360,85	11,65	+-	12 ₅	3033,78	
+-	6 ₃	898,85	12,83	++	9 ₋₂	1340,98	10,21	-+	12 ₋₉	1775,26	
++	6 ₂	757,84	5,05	+-	9 ₋₃	1283,29	11,40	--	12 ₋₁₀	1775,26	
-+	6 ₁	756,90	4,92	--	9 ₋₄	1216,62	6,79	+-	12 ₋₁₁	1558,42	
--	6 ₀	661,63	2,29	+-	9 ₋₅	1202,28	8,48	++	12 ₋₁₂	1558,42	
+-	6 ₋₁	649,11	1,80	++	9 ₋₆	1080,72	3,89				
++	6 ₋₂	602,78	2,08	+-	9 ₋₇	1079,41	4,20	++	13 ₋₁₀	2042,99	
-+	6 ₋₃	553,00	1,30	--	9 ₋₈	920,41	2,06	+-	13 ₋₁₁	2042,99	
--	6 ₋₄	542,80	1,50	-+	9 ₋₉	920,41	2,06	--	13 ₋₁₂	1807,36	
+-	6 ₋₅	447,20	0,51					+-	13 ₋₁₃	1807,36	
++	6 ₋₆	446,69	0,54	++	10 ₁₀	2703,28	198,44	+-	14 ₋₁₃	2074,30	
				+-	10 ₉	2703,28	198,44	++	14 ₋₁₄	2074,30	
+-	7 ₇	1395,26	52,05	--	10 ₈	2472,44	131,51				

Abweichungen δW zwischen berechneten und beobachteten Termen als Folge der Zentrifugalkräfte wiedergibt. (δW ist der Betrag, um den das beobachtete Niveau niedriger als das berechnete ist.) Wie man an den höheren J sieht, sind noch nicht alle Terme aufgefunden worden.

Die erste Klasse mit hohen τ-Werten in jeder J-Gruppe entspricht einer Rotation mit Präzession und Nutation um die Achse des kleinsten Trägheitsmomentes. Die zweite Klasse von Niveaus erstreckt sich von den niedrigsten τ-Werten aufwärts und entspricht Rotationen um die Achse des größten Trägheitsmomentes. Das Gebiet zwischen diesen beiden Klassen entspricht Rotationen um die Achse des mittleren Trägheitsmomentes.

Die Intensität einer Rotationslinie bei einem Übergang zwischen zwei Rotationstermen W berechnet sich aus der Verteilung der Moleküle auf die Rotationszustände zu

$$\left(\varepsilon \pi^3 \nu_R^* N_{J_r} / 3 h c \right) \times \left(1 - e^{-h \nu_R^* / kT} \right) \cdot \left(M_{J_r}^{J_r} \right)^2 \quad [4]$$

Hierin ist ν_R^{*} die Frequenz der Linie und N_{J_r} die Anzahl der Moleküle pro ccm im Anfangszustand. Es ist

$$N_{J_r} = \left(N_{g_{J_r}} e^{-W_{J_r}/kT} \right) / \sum g_{J_r} e^{-W_{J_r}/kT}$$

wo N die Gesamtzahl der Wassermoleküle und g_{J_r} das Gewicht des Zustandes, gleich (2J + 1) f ist. Der Faktor f — eine Folge des Wasserstoffkernspins — ist für ungerade τ gleich 3, für gerade gleich 1. M_{J_r}^{J_r}

ist das Matrix-Element des elektrischen Momentes, das mit dem Übergang verbunden ist. Die große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Energieniveaus — auch bei Berücksichtigung der Auswahlregeln — ergibt eine ungeheure Zahl von Rotationslinien, von denen in Tabelle 2 nur der in das Intervall von 18 bis 135 μ fallende Teil wiedergegeben ist (Abb. 4). Bei den älteren Messungen mit weniger

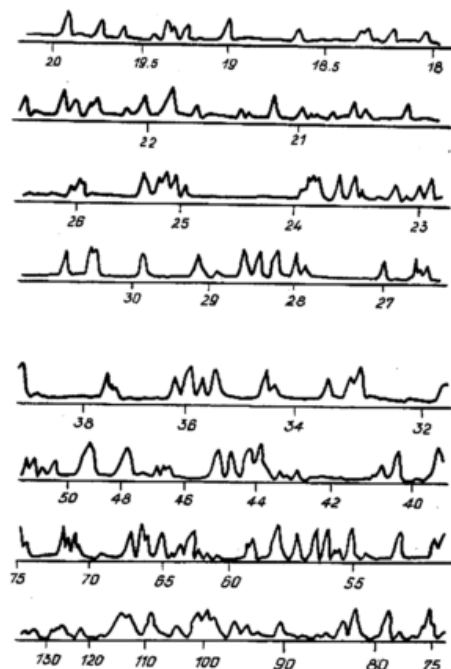


Abb. 4

Die beobachteten Rotationslinien des Wassermoleküls zwischen 18 und 135 μ .

Ordinate = Intensität. Die Intensitäten sind nur zwischen Linien des gleichen Frequenzbereiches miteinander vergleichbar

empfindlichen Apparaten wurden von ihnen nur die Enveloppen gemessen. Es seien hier vor allem die Arbeiten von G. Hettner (9), H. Rubens und Mitarbeitern (10—15), Kayser (16), J. Kühne (17), H. Witt (18) und A. Eucken (19) erwähnt, die bereits außerhalb des Intervalls 18 — 135 μ lückenhafte Vorstellungen von dem gesamten Rotationsspektrum des Wasserdampfes vermitteln. Als die z. Z. umfassendste Zusammenstellung der Rotationslinien hat die von G. Yamamoto und G. Onishi (26) zu gelten, die das von Randall und Mitarbeitern veröffentlichte Material zwischen 18 und 135 μ enthält und es auf der langwelligen Seite bis 1,35 cm, auf der kurzwelligen bis 10 μ erweitert. Es enthält von insgesamt 432 Rotationslinien die Frequenzen, die Bezeichnung der ursächlichen Rotationsübergänge und die berechneten Intensitäten bei 300°K und 220°K. Wenn auch die Absorption zwischen 18 und 135 μ als die für die Praxis bedeutendste zu gelten hat — die Strahlung eines schwarzen Körpers liegt bei einer Temperatur von 300°K zwischen 3 und 80 μ mit Maximum bei 10 μ , bei Stratosphären-Temperaturen von ca. 200°K zwischen 4 und 120 μ mit Maximum bei 15 μ — so galten sowohl dem langwelligen als auch dem kurzwelligen Ende zahlreiche Spezialuntersuchungen. Dem Rotationsübergang $5_{-1} \rightarrow 6_{-5} = 446,52 - 447,20 \text{ cm}^{-1}$ entspricht nach Tabelle 1 eine Wellenlänge $\lambda = 1,47 \text{ cm}$. Tatsächlich wurde die zu diesem Übergange gehörende Linie von S. Golden und Mitarbeitern (21) sowie C. H. Townes und F. R. Merritt (22) im Bereiche der Mikrowellen bei $\lambda = 1,35 \text{ cm} = 22235,22 \pm 0,05 \text{ MHz}$ beobachtet und von C. K. Jen (23) zur Messung der

Zeeman-Aufspaltung verwandt. Da diese Wellenlänge bereits in den Bereich der durch Schwingungskreise erzeugbaren elektromagnetischen Wellen fällt, so wurde auch von dieser Richtung her dieser Wasserdampflinie von R. H. Dicke und Mitarbeitern (24) und vor allem durch die Entwicklung einer Theorie der Absorption in diesem Mikrowellenbereich, in dem bei 1,63 und 0,94 mm die beiden nächsten kräftigen Linien folgen, durch J. H. van Vleck (25) besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Ob die 1,35-cm-Linie wirklich das langwellige Ende des Rotationsspektrums bezeichnet, kann so lange nicht mit Sicherheit gesagt werden, wie nicht alle Energieniveaus, wie Tabelle 1 zeigt, bekannt sind. Zahlreiche höhere Energieniveaus sind noch unbekannt. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Differenzen zwischen diesen hohen energiereichen Niveaus so klein sind, daß die zugehörige Linie oberhalb 1,35 cm liegt, ist wesentlich geringer, als bei den niedrigeren uns wohlbekannten Termen.

Noch größere Aufmerksamkeit verdient aber das kurzwellige Ende des Rotationsspektrums. Die älteren Untersuchungen mit Spektralapparaten geringer Auflösung und Empfindlichkeit vermitteln die Auffassung, daß das Rotationsspektrum von dem nach kürzeren Wellenlängen folgenden Rotationsschwingungsspektrum durch eine Lücke ohne Absorption bei 9,1 μ getrennt seien. Ist auch nach Randall und Mitarbeitern, Kayser sowie Adel und Lampland (26) die Absorption zwischen 15 und 9 μ so gering, daß selbst zweitrangige Linien von meßbarer Intensität bei normalen Versuchsbedingungen nicht auftreten, so kann man die Intensität nach Gleichung [4] dadurch verstärken, daß man die Temperatur oder den Wasserdampfgehalt erhöht. Daher gelang es W. S. Benedict, H. H. Claassen und Mitarbeitern (27—29) bei Temperaturen um 500° C durch eine Analyse der Linien unterhalb 25 μ die höheren Energieniveaus von $J = 13$ bis $J = 20$ aufzufinden. Damit war aber auch eine Zuordnung der allein in das Intervall von 13 bis 4,5 μ fallenden 571 Wasserdampflinien entweder zu einem Rotations- oder zu einem Rotationsschwingungsübergang möglich. Das zusammenfassende Ergebnis ist, daß alle Linien oberhalb 11,2 μ reine Rotationslinien sind. Von 11,2 bis 10 μ überwiegt noch die Zahl der Rotations- über die der Rotationsschwingungslinien, aber unterhalb 10 μ nimmt die Zahl und Intensität der Rotationsschwingungslinien rasch zu. Die Ausläufer von Rotations- und Rotationsschwingungsspektrum überschneiden sich also in einem Bereich äußerst geringer Absorption. Zu einer ersten Orientierung gibt die von G. Hettner (10) stammende Abb. 5 eine recht gute Vorstellung über diesen Bereich.

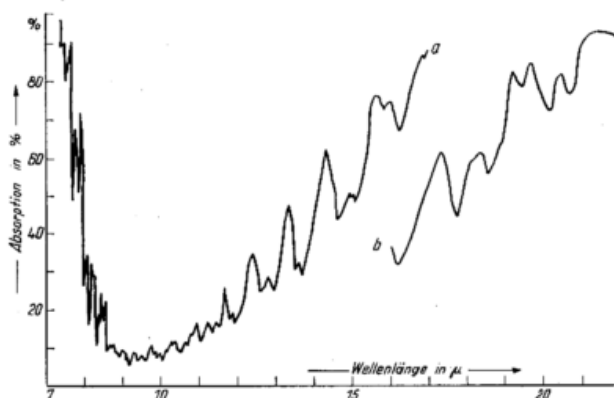


Abb. 5

Das Intervall, in dem sich Rotations- und Rotationsschwingungsspektrum überschneiden bei 125° C, Atmosphärendruck und einer Wasserdampfschicht von 104 cm (Kurve a) bzw. 32 cm (Kurve b) Länge

Tab. 2
Die beobachteten Rotationslinien des Wassermoleküls zwischen 18 und 135 μ .
(I = Intensität)

λ [μ]	ν_R^* [cm^{-1}]	I	Übergang	λ [μ]	ν_R^* [cm^{-1}]	I	Übergang
18,02	554,97	(0,24)?	7 ₄ — 6 ₀	26,03	384,21		
18,17	550,33			26,28	380,45		
18,25	548,04			26,41	378,60	?	8 ₋₁ — 8 ₋₇
18,29	546,65	0,12	11 ₋₄ — 10 ₋₈	26,56	376,57	12	9 ₃ — 8 ₁
18,32	545,70	(0,06)	11 ₋₂ — 10 ₋₆	26,63	375,54	3,9	9 ₂ — 8 ₂
18,64	536,48	(0,26)?	6 ₅ — 5 ₁	26,68	374,80	22	{ 8 ₆ — 7 ₄
19,00	526,23	0,79	10 ₋₅ — 9 ₋₉				{ 8 ₅ — 7 ₅
19,24	519,81			27,00	370,26	2,5	7 ₋₂ — 6 ₋₆
19,30	518,09	0,26	10 ₋₄ — 9 ₋₈	27,87	358,90	(6,2)	10 ₋₁ — 9 ₋₁
19,34	517,14	0,34	11 ₋₅ — 10 ₋₇	27,97	357,45	(10)	6 ₁ — 5 ₋₃
19,40	515,27	0,04	{ 11 ₁₁ — 10 ₉	28,19	354,67	18	9 ₁ — 8 ₋₁
			{ 11 ₁₀ — 10 ₁₀	28,21	354,47	(15)	9 ₋₁ — 8 ₋₅
19,58	510,70	0,07	{ 12 ₅ — 11 ₅	28,42	351,88	9	8 ₄ — 7 ₂
			{ 12 ₆ — 11 ₄				{ 7 ₇ — 6 ₅
19,72	507,10	?	7 ₃ — 6 ₋₃	28,58	349,92	44	{ 7 ₆ — 6 ₆
19,90	502,45	(0,7)?	10 ₋₃ — 9 ₋₇	28,89	346,06	?	4 ₄ — 3 ₋₂
20,31	492,22	(0,4)	9 ₀ — 8 ₋₄	29,12	343,38	(16)	8 ₋₂ — 7 ₋₄
20,56	486,34	0,24	{ 11 ₇ — 10 ₅	29,82	335,34	6,5	7 ₋₃ — 6 ₋₅
			{ 11 ₆ — 10 ₆	30,45	328,34	13	8 ₂ — 7 ₀
20,65	484,18			30,51	327,78	74	{ 7 ₅ — 6 ₃
20,78	481,28						{ 7 ₄ — 6 ₄
20,92	478,05			30,88	323,90	39	8 ₁ — 7 ₁
20,97	476,87	0,30	{ 10 ₁₀ — 9 ₈	31,71	315,32	19	8 ₀ — 7 ₋₂
			{ 10 ₉ — 9 ₉	32,78	305,00		
21,16	472,68	0,62	9 ₋₄ — 8 ₋₈	32,93	303,30	80	7 ₃ — 6 ₁
21,33	468,88			33,11	302,04	27	{ 6 ₆ — 5 ₄
21,37	468,04	0,56	{ 11 ₅ — 10 ₃				{ 6 ₅ — 5 ₅
			{ 11 ₄ — 10 ₄	33,48	298,61	(6)	10 ₋₃ — 9 ₋₃
21,66	461,77	0,75	{ 10 ₈ — 9 ₆	34,38	290,91		
			{ 10 ₇ — 9 ₇	34,64	289,65	140	7 ₋₁ — 6 ₋₃
21,83	458,05	1,78	9 ₋₅ — 8 ₋₇	35,40	282,45	102	7 ₁ — 6 ₋₁
22,03	453,96			35,65	280,46	42	8 ₋₁ — 7 ₋₁
22,13	451,88	0,30	11 ₋₃ — 10 ₋₅	35,91	278,55	47	6 ₄ — 5 ₂
22,37	447,14	0,84	11 ₃ — 10 ₁	36,19	276,29	(35)	6 ₋₂ — 5 ₋₄
22,39	446,61	0,28	11 ₂ — 10 ₂	37,35	267,73	1,5	{ 13 ₋₁₁ — 12 ₋₉
22,53	443,90	1,8	{ 10 ₆ — 9 ₄				{ 13 ₋₁₀ — 10 ₋₁₀
			{ 10 ₅ — 9 ₅	37,46	266,94	1,5	{ 14 ₋₁₄ — 13 ₋₁₂
22,61	442,24	(4,0)?	6 ₃ — 5 ₋₁				{ 11 ₋₁₃ — 13 ₋₁₃
22,90	436,64	2,0	{ 9 ₉ — 8 ₇	37,55	266,29	30	7 ₀ — 6 ₀
			{ 8 ₈ — 8 ₈	39,03	256,21	1,4	11 ₋₆ — 10 ₋₆
22,99	434,98			39,36	254,06	300	{ 5 ₅ — 4 ₃
23,18	431,35	?	6 ₂ — 5 ₋₄				{ 5 ₄ — 4 ₄
23,30	429,09	?	10 ₁ — 10 ₋₅	40,32	248,01	160	6 ₁ — 5 ₁
23,44	426,42	(0,1)?	5 ₄ — 4 ₀	40,70	245,65	(9)	4 ₁ — 3 ₋₃
23,50	425,42	1,5	11 ₁ — 10 ₋₁	40,90	244,46	11	10 ₋₅ — 9 ₋₅
23,63	423,14	3,4	{ 10 ₄ — 9 ₂	42,85	233,40	(6,5)	9 ₋₄ — 8 ₋₄
			{ 10 ₃ — 9 ₃	43,07	232,16	3	11 ₋₈ — 10 ₋₈
23,80	420,10	3,9	8 ₋₃ — 7 ₋₇	43,23	231,29	8	11 ₋₉ — 10 ₋₇
23,85	419,20	4,6	{ 9 ₇ — 8 ₅	43,32	230,84	11	{ 12 ₋₁₂ — 10 ₋₁₀
			{ 9 ₆ — 8 ₆				{ 12 ₋₁₁ — 11 ₋₁₁
23,89	419,68	(2,2)	8 ₋₁ — 7 ₋₅	43,87	227,93	250	5 ₃ — 4 ₁
23,93	417,88	0,5	11 ₀ — 10 ₀	44,16	226,38	83	5 ₂ — 4 ₂
24,96	400,70	1,5	10 ₂ — 9 ₀	44,68	223,82	(50)	8 ₋₃ — 7 ₋₃
25,04	399,29	9,1	{ 9 ₅ — 8 ₃	45,10	221,74	3	10 ₋₆ — 9 ₋₄
			{ 9 ₄ — 8 ₄	46,44	215,31	(1,4)?	3 ₂ — 2 ₋₂
25,14	397,81	4,4	10 ₁ — 9 ₁	46,57	214,70	18	10 ₋₇ — 9 ₋₇
25,20	396,79	1,2	8 ₋₄ — 7 ₋₆	46,73	214,00	23	7 ₋₂ — 6 ₋₂
25,35	394,51	11	{ 8 ₈ — 7 ₆	47,02	212,68	6	10 ₋₈ — 9 ₋₆
			{ 8 ₇ — 7 ₇	47,96	208,53	260	5 ₁ — 4 ₋₁
25,94	385,58	?	5 ₃ — 4 ₋₃	49,23	203,12	110	4 ₄ — 3 ₂
25,96	385,17	(1,6)	10 ₀ — 9 ₋₂	49,31	202,79	330	4 ₃ — 3 ₃

Tab. 2 (Fortsetzung)
Die beobachteten Rotationslinien des Wassermoleküls zwischen 18 und 135 μ .
(I = Intensität)

λ [μ]	ν_R^* [cm^{-1}]	I	Übergang	λ [μ]	ν_R^* [cm^{-1}]	I	Übergang
49,38	202,55	(140)	6 ₋₁ — 5 ₋₁	70,67	141,50	5,4	8 ₋₅ — 8 ₋₇
49,88	200,44	0,05	{ 10 ₆ — 10 ₄	71,02	140,81	65	5 ₋₂ — 4 ₋₂
			{ 10 ₅ — 10 ₃	71,50	139,84	50	7 ₋₆ — 6 ₋₆
50,17	199,31	0,1	{ 9 ₇ — 9 ₅	71,89	139,09	150	7 ₋₇ — 6 ₋₅
			{ 9 ₆ — 9 ₄	72,41	138,09	0,4	10 ₋₁ — 10 ₋₃
50,60	197,62	0,9	11 ₋₉ — 11 ₋₁₁	74,93	133,45	(20)	7 ₋₃ — 6 ₋₁
51,05	195,88	(9)	9 ₋₅ — 8 ₋₃	75,35	132,69	(150)	3 ₁ — 2 ₋₁
51,41	194,47	50	{ 10 ₋₉ — 9 ₋₉	75,81	131,89	1,6	7 ₂ — 7 ₀
			{ 10 ₋₁₀ — 9 ₋₈	76,39	130,90	2,6	6 ₄ — 6 ₂
51,67	193,57	35	9 ₋₇ — 8 ₋₅	77,75	128,64	4,6	7 ₃ — 7 ₁
53,11	188,28	68	5 ₀ — 4 ₀	78,77	126,96	(160)	4 ₋₁ — 3 ₋₁
54,47	183,58	?	5 ₁ — 5 ₋₅	78,94	126,61	35	6 ₋₄ — 5 ₋₂
55,10	181,46	67	8 ₋₅ — 7 ₋₅	81,34	122,95	3	7 ₋₄ — 7 ₋₆
55,82	179,12	1,3	10 ₋₇ — 10 ₋₉	81,99	121,97	180	6 ₋₅ — 5 ₋₅
			{ 7 ₇ — 7 ₅	83,19	120,20	60	6 ₋₆ — 5 ₋₄
55,98	178,62	1	{ 7 ₆ — 7 ₄	84,68	118,08	8	7 ₋₅ — 7 ₋₇
56,29	177,65	100	4 ₂ — 3 ₀	85,65	116,74	4	8 ₋₁ — 8 ₋₃
56,78	176,12	90	{ 9 ₋₈ — 8 ₋₈	89,92	111,21	51	3 ₀ — 2 ₀
			{ 9 ₋₉ — 8 ₋₇	92,66	107,92	13	6 ₁ — 6 ₋₁
57,63	173,50	20	8 ₋₆ — 7 ₋₄	93,19	107,30	2,4	7 ₋₂ — 7 ₋₄
58,68	170,40	270	4 ₁ — 3 ₁	94,53	105,78	13	6 ₋₃ — 6 ₋₅
58,96	169,56	0,1	11 ₋₆ — 11 ₋₅	95,60	104,59	60	5 ₋₄ — 4 ₋₄
59,97	166,78	35	7 ₋₄ — 6 ₋₄	98,56	101,46	16	5 ₃ — 5 ₁
60,12	166,32	(7)	8 ₋₄ — 7 ₋₂	99,42	100,59	180	5 ₋₅ — 4 ₋₅
61,76	161,90	?	4 ₂ — 4 ₋₄	100,97	99,04	96	5 ₋₃ — 4 ₋₁
62,42	160,21	0,9	9 ₋₆ — 9 ₋₈	104,03	96,12	(17)	6 ₋₁ — 6 ₋₃
62,91	158,96	2,7	9 ₋₇ — 9 ₋₉	108,09	92,51	124	2 ₁ — 1 ₁
63,29	158,00	107	8 ₋₇ — 7 ₋₇	111,69	89,53	6	5 ₋₂ — 5 ₋₄
63,41	157,70	36	8 ₋₈ — 7 ₋₆	113,09	88,42	5	7 ₁ — 7 ₋₁
			{ 6 ₈ — 6 ₄	113,64	88,00	165	4 ₋₃ — 3 ₋₃
63,90	156,49	4	{ 6 ₅ — 6 ₃	116,79	85,62	(3)	7 ₋₁ — 6 ₁
64,26	155,62	0,2	10 ₁ — 10 ₋₁	121,71	82,16	30	4 ₁ — 4 ₋₁
65,12	153,55	(130)	6 ₋₃ — 5 ₋₃	125,64	79,59	45	4 ₋₄ — 3 ₋₂
65,55	152,55	0,8	10 ₋₅ — 10 ₋₇	126,55	79,02	8	3 ₂ — 3 ₀
66,06	151,37	88	7 ₋₅ — 6 ₋₃	127,77	78,26	4	7 ₋₃ — 7 ₋₅
66,39	150,62	290	3 ₃ — 2 ₁	132,29	75,59	20	4 ₋₁ — 4 ₋₃
67,04	149,15	95	3 ₂ — 2 ₂	134,73	74,22	13	5 ₋₃ — 5 ₋₅
69,06	144,81	0,3	10 ₋₆ — 10 ₋₈				

Messungen von M. Sohm (30) des Rotationsspektrums von flüssigem H₂O und D₂O bis 27 μ aufwärts ergaben ein Gebiet äquidistanter Absorptionslinien für H₂O von 14 μ , für D₂O von 19 μ an. Damit scheinen sich die Absorptionslinien im Rotationsspektrum mit abnehmendem Abstand zwischen den Molekülen nach längeren Wellen zu verschieben. Es ist dies auf die intermolekularen Kräfte zurückzuführen, die in Gestalt einer gegenseitigen Behinderung eine Verlangsamung der Molekülrotationen bewirken.

4. Das Rotationsschwingungsspektrum

4.1. Theorie

Wie wir eingangs gesehen haben, sind die Atome im H₂O-Molekül in der Lage, dreierlei verschiedene Schwingungen gegeneinander auszuführen (Abb. 2). Zu ihrer theoretischen Behandlung gehen wir von der Schrödingerschen Gleichung für den harmonischen linearen Oszillator aus:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_s - 2\pi^2 \nu^2 m x^2) \psi = 0$$

mit E_s = Gesamtenergie, ν = Frequenz der Schwingung und x = der Verrückung aus der Ruhelage. Bei Verwendung der Abkürzungen

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_s = a \quad \frac{4\pi^2 m \nu^2}{h^2} = b$$

$$x \sqrt{b} = \xi$$

erhält man

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = b \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}$$

oder

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \left(\frac{a}{b} - \xi^2 \right) \psi = 0$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung sind

$$\frac{a}{b} = 2v + 1$$

Damit wird die Gesamtenergie

$$E_s = \left(2v + 1 \right) \frac{h \nu_s}{2} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_s \quad [5]$$

mit $v = 0, 1, 2 \dots$

Die Schwingungen eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators, wie er durch die in der Molekülebene schwingenden Kerne des H₂O-Moleküls gebildet wird, lassen sich als Überlagerung zweier linearer harmonischer Schwingungen (Lissajousche Figuren) auffassen, so daß die obige Gleichung [5] für die Schwingungsquanten jeder Partialschwingung ihre Bedeutung beibehält. Für $v = 0$ wird

$$E_s = \frac{1}{2} h \nu_s$$

Dieses ist die Energie der Nullpunktschwingung. Es existiert für das Molekül somit kein schwingungsloser Zustand.

Bei Absorption oder Emission von Strahlung erhöht bzw. verringert sich die Schwingungsenergie, wobei sich für den harmonischen Oszillator die Schwingungsquantenzahl um eine Einheit ändert:

$$\Delta E_s = h \nu_s \text{ für } \Delta v = 1.$$

Es ist dies eine Folge des Korrespondenzprinzips. Bei einem harmonischen Oszillator tritt also für jede Schwingungsart nur eine Linie, die der Grundschwingung ν_s [sec⁻¹] oder ν_s^* [cm⁻¹] auf.

Beim H₂O-Molekül ist das harmonische Kraftgesetz für die drei Schwingungen nicht erfüllt, was unharmonische Schwingungen zur Folge hat. Nach dem Korrespondenzprinzip treten daher neben den drei Grundschwingungen $\nu(\pi)$, $\delta(\pi)$ und $\nu(\sigma)$ noch ihre Oberschwingungen auf. Da das Molekül auch mehrere Schwingungen gleichzeitig ausführen kann, kommen auch noch Kombinationstöne vor. Jede Rotationschwingungsbande läßt sich durch ein die zugehörigen Quantenzahlen enthaltendes Zahlentriple ($\nu_1 \nu_2 \nu_3$) festlegen. Diese Schwingungsfrequenzen — sie sind in Tabelle 3 aufgeführt — bilden das Gerüst des Rotationsschwingungsspektrums.

Gleichzeitig mit einer Änderung der Schwingungsenergie vermag das Molekül seine Rotationsenergie in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise zu ändern. Da die Änderung des Rotationszustandes energieschwächer als eine Änderung des Schwingungszustandes ist, kann ein Schwingungsübergang nicht nur mit einer Zunahme der Rotationsenergie, sondern auch mit einer Abnahme verbunden sein, so daß

$$\nu^* = \nu_s^* \pm \nu_R^*$$

wird. Es ist bemerkenswert, daß in Umkehrung dieses Vorganges bei der Emission eine Verminderung der Schwingungsenergie nicht nur mit einer Abnahme, sondern auch mit einer Zunahme der Rotationsenergie einher gehen kann. Es schließt sich also an die Nulllinie — beim H₂O fällt diese aus, da es seine Schwingungsenergie nur mit einem gleichzeitigen Rotationsübergang ändert — nach rechts und links eine Folge von Rotationslinien an. Alle diese zum gleichen Schwingungsübergang gehörenden Rotationslinien bilden eine Bande. Die Struktur einer solchen Bande wird durch die sogenannte „Regenbande“ — in Wirklichkeit eine Doppelbande mit den Nullstellen bei λ 595,2 und 592,4 Å wiedergegeben (Abb. 6).

Sämtliche Linien einer Bande lassen sich in eine von drei großen Gruppen einteilen. Der P-Zweig enthält Linien des Schwingungsüberganges bei gleichzeitiger Verminderung der Rotationsenergie entsprechend $\Delta J = -1$. Der R-Zweig umfaßt alle Linien des Schwingungsüberganges bei gleichzeitiger Vermehrung der Rotationsenergie entsprechend $\Delta J = +1$. Für $\Delta J = 0$ tritt zwar keine Änderung des Gesamtimpulses ein, doch sind, da wir es mit einem asymmetrischen Kreisel zu tun haben, damit Änderungen der Rotationsenergie verträglich. Sie bewirken die Linien des Q-Zweiges jeder Bande.

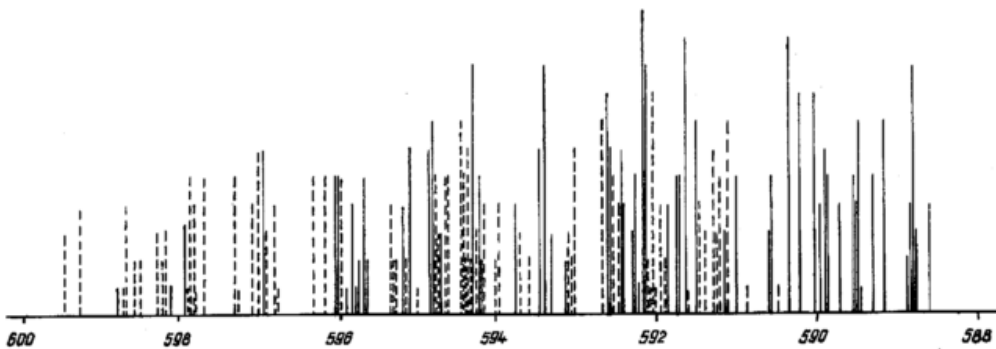


Abb. 6
Die „Regenbande“ λ 595,2 m μ (---) und λ 592,4 m μ (—)

4.2. Auswahlregeln

Wie erwähnt treten beim H₂O auch die Oberschwingungen auf, da das harmonische Kraftgesetz nicht erfüllt ist. Daher heißen die Auswahlregeln für die Quantenzahlen nach dem Korrespondenzprinzip für

$$\begin{aligned} \nu(\pi) &: \Delta \nu_1 = 1, 2, 3, \dots \\ \nu(\sigma) &: \Delta \nu_3 = 1, 2, 3, \dots \\ \delta(\pi) &: \Delta \nu_2 = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Die Auswahlregeln für die Rotationsübergänge einer π -Schwingung sind andere als die einer σ -Schwingung. Während sie für die π -Schwingung die gleichen wie für das reine Rotationsspektrum

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

und

$$(+ +) \leftrightarrow (---)$$

oder

$$(+ -) \leftrightarrow (- +)$$

sind, lauten sie für eine σ -Schwingung

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

und

$$(+ +) \leftrightarrow (- +)$$

oder

$$(- -) \leftrightarrow (+ -)$$

Wie man sieht, können alle diese Übergänge sowohl in Absorption wie in Emission auftreten.

4.3. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen nun, was die Theorie des zweidimensionalen anharmonischen Oszillators erwarten läßt. Die Analyse der zwischen

9 und 0,5 μ auftretenden zahllosen Wasserdampflinien hat bisher zur Erkennung von 44 Schwingungsübergängen (statt der im Handbuch der Physik [31] erwähnten 19) geführt, deren Nullstellen in Tabelle 3 mitsamt den Bandentypen und Intensitäten aufgeführt

Tab. 3
Die Rotationsschwingungsbanden von Wasserdampf.
(Nach O. C. Mohler, W. S. Benedict, R. C. Nelson (37, 38), Landolt-Börnstein (44) und Kuiper 45)

s.st. = sehr stark, st. = stark, m = mittel, s. = schwach, s.s. = sehr schwach

Nullstellen		Schwingungsübergang						Banden- typ	Deutung	Intensität	
Wellen- länge λ in μ	Wellen- zahl ν^* in cm^{-1}	ν_1	ν_2	ν_3	\rightarrow	ν_1	ν_2				ν_3
6,427	1556	0	1	0		0	2	0		m.	
6,269	1595,0	0	0	0		0	1	0	π	δ	s.st.
4,861	2057	0	1	0		1	0	0			m.
4,628	2161	0	1	0		0	0	1			st.
3,168	3151,4	0	0	0		0	2	0	π	2δ	m.
2,8	3651,7	0	0	0		1	0	0	π	ν	st.
2,663	3755,8	0	0	0		0	0	1	σ	ν	s.st.
2,142	4666,7	0	0	0		0	3	0	π	3δ	s.s.
1,910	5235,0	0	0	0		1	1	0	π	$\nu + \delta$	s.s.
1,875	5332,0	0	0	0		0	1	1	σ	$\nu + \delta$	m.
1,476	6775,0	0	0	0		1	2	0	π	$\nu + 2\delta$	s.s.
1,457	6874,0	0	0	0		0	2	1	σ	$\nu + 2\delta$	s.
1,388	7201,4	0	0	0		2	0	0	π	2ν	s.
1,379	7251,6	0	0	0		1	0	1	σ	2ν	m.
1,343	7445	0	0	0		0	0	2	π	2ν	st.
1,208	8273,9	0	0	0		1	3	0	π	$\nu + 3\delta$	s.
1,195	8373,9	0	0	0		0	3	1	σ	$\nu + 3\delta$	m.
1,142	8761,5	0	0	0		2	1	0	π	$2\nu + \delta$	m.
1,135	8807,1	0	0	0		1	1	1	σ	$2\nu + \delta$	st.
1,111	9000,1	0	0	0		0	1	2	π	$2\nu + \delta$	st.
1,017	9834,9	0	0	0		0	4	1	σ	$\nu + 4\delta$	s.
0,9724	10284	0	0	0		2	2	0	π	$2\nu + 2\delta$	s.
0,968	10328,9	0	0	0		1	2	1	σ	$2\nu + 2\delta$	st.
0,9434	10600	0	0	0		3	0	0	π	3ν	m.
0,942	10613,1	0	0	0		2	0	1	σ	3ν	st.
0,920	10867,8	0	0	0		1	0	2	π	3ν	st.
0,906	11032,4	0	0	0		0	0	3	σ	3ν	m.
0,846	11813,4	0	0	0		1	3	1	σ	$2\nu + 3\delta$	s.
0,8237	12140	0	0	0		3	1	0	π	$3\nu + \delta$	s.
0,823	12151,2	0	0	0		2	1	1	σ	$3\nu + \delta$	m.
0,806	12407,7	0	0	0		1	1	2	π	$3\nu + \delta$	s.s.
0,796	12565,0	0	0	0		0	1	3	σ	$3\nu + \delta$	s.s.
0,738	13562,7	0	0	0		2	2	1	σ	$3\nu + 2\delta$	s.s.
0,7232	13828	0	0	0		2	0	2	π	4ν	s.
0,723	13830,9	0	0	0		3	0	1	σ	4ν	s.
0,7032	14221	0	0	0		4	0	0	π	4ν	s.
0,699	14318,8	0	0	0		1	0	3	σ	4ν	s.
0,652	15347,9	0	0	0		3	1	1	σ	$4\nu + \delta$	s.s.
0,632	15832,5	0	0	0		1	1	3	σ	$4\nu + \delta$	s.s.
0,595	16821,6	0	0	0		3	2	1	σ	$4\nu + 2\delta$	s.s.
0,592	16899,0	0	0	0		4	0	1	σ	5ν	s.s.
0,5918	16898	0	0	0		3	0	2	π	5ν	s.
0,573	17495,5	0	0	0		2	0	3	σ	5ν	s.s.
0,5436	18394	0	0	0		4	1	1	σ	$5\nu + \delta$	s.

sind. Während man lange Zeit geglaubt hatte, daß Schwingungsübergänge nur vom Grundzustande (000) aus auftreten würden, hat die Auffindung der Banden λ 6,43; 4,87 und 4,63 μ die Erkenntnis vermittelt, daß

auch Schwingungsübergänge von einem angeregten Schwingungszustande zu einem anderen vorkommen, allerdings auch hier immer unter Befolgung des Korrespondenzprinzips. Abb. 7.

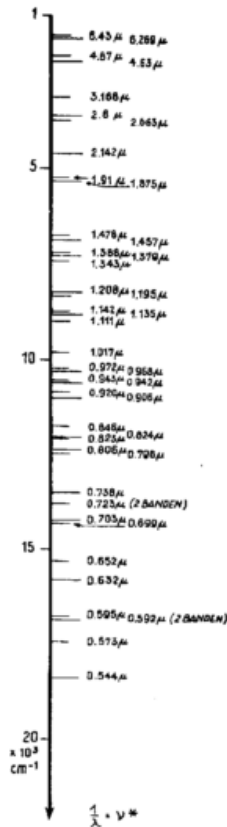


Abb. 7
Die Nullstellen der Banden des Rotationschwingungsspektrums

Die Ermittlung der eine Bande ebenso wie der Übergang charakterisierenden Nullstelle ging natürlich eine Analyse der Rotationsstruktur voraus. Bahnbrechend waren hierbei die Untersuchungen von R. Mecke, W. Baumann und K. Freudenberg (7, 32, 33), die allein 16 Banden mit den Nullstellen λ 6,27; 3,17; 2,663, 1,875; 1,379; 1,135; 0,942; 0,906; 0,8227; 0,7957; 0,7227; 0,6994; 0,6524; 0,5952; 0,5924 und 0,5722 μ anhand des Beobachtungsmaterials von Rowland (34) — ein Auszug hiervon befindet sich in den Smithsonian Meteorological Tables (35) und die hieraus wichtigsten Linien bei Linke (36) — auf ihre Rotationsstruktur hin analysierten, sie in ihre einzelnen Zweige auflösten und dabei auch die Rotationschwingungsterme fanden. Es folgten weitere Analysen von teils den gleichen, teils anderen Banden, von denen hier nur die von O. C. Mohler, W. S.

Benedict und R. C. Nelson (37, 38) teilweise bis $J = 8$ durchgeführte der Banden 2,50; 1,97; 1,42 und 1,34 μ , die von W. S. Benedict und E. K. Plyler (39) der 2,8 und 2,663 μ -Banden und die von G. Yamamoto und G. Onishi (40) der 6,269 μ -Bande erwähnt seien. Besondere Beachtung verdienen dabei die der drei letzteren Banden, da es sich bei ihnen um die zu den Quantenzahlen (1 0 0), (0 1 0) und (0 0 1) gehörenden 3 Grundsicherungen ν_1 , ν_2 und ν_3 handelt. Von der (0 1 0)-Bande wurden durch Vergleich der berechneten und beobachteten Frequenzen 275 Rotationschwingungslinien nach ihren Rotationsübergängen identifiziert und von den (1 0 0)- und (0 0 1)-Banden 450 Linien auf die gleiche Weise geordnet. Wegen der größeren Intensität ist die Analyse der (0 0 1)-Bande nahezu vollständig und die ihrer Energieniveaus bis $J = 13$ geglückt, weniger vollständig die der etwas schwächeren (1 0 0)-Bande. Bei ihnen läßt sich eine Störung der ν_1 - durch die ν_3 -Schwingung auf Grund der zwischen Schwingung und Rotation wirkenden Corioloskräfte nachweisen.

Es sei hier nochmals auf die oben im Zusammenhang mit dem reinen Rotationspektrum erwähnte eingehende Untersuchung von W. S. Benedict, H. H. Claassen und Mitarbeitern verwiesen, die sich von langen Wellen kommend in das Rotationschwingungsspektrum bis 4,5 μ erstreckte. Das Rotationschwingungsspektrum des Wasserdampfes überschneidet sich danach mit den Ausläufern des reinen Rotationspektrums. Mit dem anderen Ende reicht es bis in den gelben Bereich des sichtbaren Spektrums.

J. H. Shaw und Mitarbeiter (41), die das Sonnenspektrum zwischen 3,0 und 5,2 μ analysierten, identifizierten durch Vergleich mit Laboratoriumsmessungen eine ganze Anzahl von Wasserdampflinien. Es gelang ihnen auch innerhalb dieses Intervalls, von den Wasserdampfisotopen in der Atmosphäre durch Absorption das HDO nachzuweisen.

Ob das Rotationschwingungsspektrum des Wasserdampfes noch unter 0,544 μ hinunter reicht, ist fraglich. Bei Eder und Valenta (42) sind Banden bei 0,3471; 0,3428; 0,3064; 0,2811 und 0,2608 μ verzeichnet, die in der Flamme des Bunsenbrenners bei der Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit dem Luftsauerstoff zu H_2O (Swansches Spektrum) in Emission beobachtet wurden. Von Bonhoeffer und Haber (43) wurde dagegen zumindest die Bande 0,3064 μ als dem OH und nicht dem H_2O zugehörig erkannt. Die intensivsten Banden sind die mit den Nullstellen bei 6,27 und 2,66 μ , während die Banden mit höheren Schwingungsquantenzahlen abnehmende Intensitäten zeigen. Innerhalb der Banden ist die Intensitätsverteilung auf

Tab. 4
Vergleich einiger Nullstellen von Rotationschwingungsbanden des Wassermoleküls in den drei Aggregatzuständen.

Dampf		Flüssigkeit		Eis		Zuordnung		
λ [μ]	ν^* [cm^{-1}]	λ [μ]	ν^* [cm^{-1}]	λ [μ]	ν^* [cm^{-1}]	ν_1	ν_2	ν_3
6,27	1595,0	6,10	1640	6,08	1644	0	1	0
—	—	4,78	2092	4,50	2222	0	1	0
Ra	3651,7	Ra	3448	Ra	3166	1	0	0
2,66	3755,8	3,10	3453	3,07	3266	0	0	1
1,87	5332,0	1,94	5155	—	—	0	1	1
1,38	7251,6	1,43	6993	—	—	1	0	1
1,13	8807,0	1,17	8547	1,26 — 1,29	7900	1	1	1
0,942	10613,1	0,970	10309	1,02 — 1,06	9600	2	0	1
0,823	12151,2	0,844	11834	0,89 — 0,92	11000	2	1	1
0,723	13830,9	0,740	13514	0,79 — 0,81	12500	3	0	1

Ra = Raman-aktiv

die einzelnen Linien ebenso wie beim Rotationspektrum eine Folge der statistischen Energieverteilung auf die einzelnen Rotationsterme und damit eine Funktion der Temperatur.

Der Zusammenschluß der H₂O-Moleküle in der flüssigen und festen Phase verursacht wie beim Rotationspektrum auch eine Beeinflussung der inneren Schwingungen des Moleküls. Der Vergleich analoger Schwingungsübergänge in den drei Phasen zeigt daher gewisse Verschiebungen in der Lage der Nullstellen der Banden (Tab. 4). Eine derartige Untersuchung der Wellenlängenverschiebung als Funktion der drei Aggregatzustände — bei Wasser für 95° C und 15° C — stammt von E. Ganz (46) für das Intervall von 20 μ bis ca. 560 mμ, die er mit einer Darstellung des Verlaufs des Absorptionskoeffizienten zwischen 8 μ und 200 mμ verbindet. Das Maximum dieser Kurve liegt bei 3 μ, das Minimum bei 500 mμ. Von J. R. Collins (47, 48) wurde bei 1,79 μ eine Bande gefunden und bei Temperaturen von 4° C bis 137° C auf etwaige Änderungen untersucht. Eine weitere Bande fand er bei 2,52 μ, deren Auftreten von Ellis nur für den flüssigen, nicht für den dampfförmigen Aggregatzustand vorhergesagt worden war. Eine Untersuchung über die Verteilung der Absorptionsintensität in der Bande bei 1,94 μ wurde von Badger, Zumwalt und Giguère (49) durchgeführt. Aber auch unterhalb von 740 mμ wurden von Lange und Schusterius (50) und McLennan, R. Ruedy und A. C. Burton (51) weitere Absorptionsmaxima gefunden. Diese liegen bei 720 mμ, von 670 bis 656 mμ, von 635 bis 599 mμ, und bei 555 und 515 mμ. Ferner wurde von 500 bis 400 mμ zunehmende Absorption festgestellt. Nimmt man an, daß auch im Bereiche dieser Wellenlängen die intermolekularen Kräfte eine Vergrößerung der Wellenlänge bewirken, so wäre wahrscheinlich der „Reigenbande“ mit den Quantenzahlen (3 2 1) und (4 0 1) beim flüssigen Wasser die Bande von 635 bis 599 mμ zuzuordnen.

5. Das Elektronenbandenspektrum

5.1. Theorie

Neben der Änderung seiner Rotations- und Schwingungsenergie vermag das H₂O-Molekül noch auf eine dritte Art seine Energie zu ändern. Denn stellen wir uns für einen Moment alle Kernmassen des einzelnen H₂O-Moleküls in seinem Schwerpunkt zusammen gezogen vor, so haben wir das Modell eines von Elektronen umgebenen Atomkerns vor uns. Wie ein Atom seine Energie ändert ist bekannt: Durch Aufnahme bzw. Abgabe von Strahlungsenergie in Quanten der Größe

$$\Delta E_{el} = h \nu_{el}$$

gehen die Elektronen von einem zum anderen Energieniveau über. Schon beim H-Atom mit nur einem Elektron sind eine ganze Reihe von Energieniveaus und Spektrallinien vorhanden. Um so mehr gilt das für unser vereinfachtes Modell des H₂O-Moleküle mit seinen 4 Elektronen in der gemeinsamen Elektronenhülle.

Entsprechend den bei Elektronenübergängen auftretenden Energien liegen die entsprechenden Spektrallinien im ultravioletten Bereich. Lassen wir jetzt die modellmäßige Einschränkung fallen, so kann zu jedem Elektronenübergang eine Unzahl von Rotations-schwingungsübergängen hinzutreten. Der einzelnen Spektrallinie des Atoms entspricht also beim H₂O-Molekül ein ganzes Rotations-schwingungsspektrum der im vorigen Abschnitt beschriebenen Art. Wir nennen es auch ein Bandensystem. Wir haben also im Ultravioletten eine ganze Reihe von Bandensystemen zu

erwarten. Jedes System besteht aus einer Reihe von Banden, jede Bande aus Rotationslinien.

Zur quantitativen Behandlung beschränken wir uns auf den Fall des symmetrischen Rotators, der bereits alle wesentlichen Züge für den vorliegenden Fall enthält. Eine jede Linie des Bandensystems entsteht durch einen Übergang ΔE zwischen zwei Energieniveaus E_1 und E_2 , so daß

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_s + \Delta E_{rot}$$

ist, wobei die Änderungen der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie durch ΔE_{el} , ΔE_s und ΔE_{rot} bezeichnet sind.

Setzen wir für

$$\Delta E_s = h \nu_s$$

und nach Gleichung [1]

$$\Delta E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2\Theta_2} J_2(J_2+1) - \frac{h^2}{8\pi^2\Theta_1} J_1(J_1+1),$$

so wird

$$\nu = \nu_{el} + \nu_s + \frac{h}{8\pi^2\Theta_2} J_2(J_2+1) - \frac{h}{8\pi^2\Theta_1} J_1(J_1+1),$$

und mit der Abkürzung

$$\frac{h}{8\pi^2\Theta} = Bc$$

$$\nu = \nu_{el} + \nu_s + B_2 c J_2(J_2+1) - B_1 c J_1(J_1+1)$$

oder, ausgedrückt in der Wellenzahl $\nu^* = \frac{\nu}{c}$ [cm⁻¹],

$$\nu^* = \nu_{el}^* + \nu_s^* + B_2 J_2(J_2+1) - B_1 J_1(J_1+1). \quad [6]$$

Außer den beiden Möglichkeiten

$$\Delta J = J_2 - J_1 = \pm 1,$$

die wir bereits vom reinen Rotationspektrum des symmetrischen Rotators her kennen, besteht hier beim Elektronenbandenspektrum des symmetrischen Rotators noch die Möglichkeit, wenn die Elektronenkonfiguration einen Drehimpuls besitzt, von

$$\Delta J = 0$$

(Hierbei ist zu beachten, daß erst der Gesamtdrehimpulsvektor als Summe von Elektronenspinvektor plus Kerndrehimpulsvektor gequantelt ist.) Es lassen sich dann die Linien einer Bande in 3 Zweige einordnen, die wie beim reinen Rotations-schwingungsspektrum für

$\Delta J = +1$	P-Zweig
$\Delta J = 0$	Q-Zweig u.
$\Delta J = -1$	R-Zweig

heißen und deren Linien aus den sich aus Gleichung [6] ergebenden folgenden Formeln bestimmt werden: für

$$\begin{aligned} \Delta J = +1: \nu^* &= \nu_{el}^* + \nu_s^* + (B_2 - B_1) J^2 - (B_2 + B_1) J \\ \Delta J = 0: \nu^* &= \nu_{el}^* + \nu_s^* + (B_2 - B_1) J^2 + (B_2 - B_1) J \\ \Delta J = -1: \nu^* &= \nu_{el}^* + \nu_s^* + (B_2 + B_1) (J+1) \\ &\quad + (B_2 - B_1) (J+1)^2 \end{aligned}$$

Die Formeln für die drei Zweige liefern Parabeln, die sich in einem Fortrat-Diagramm darstellen lassen.

So wie sich Rotation und Schwingung wechselseitig beeinflussen, so ist auch eine Änderung der Elektronenenergie, mit der der Zusammenhalt der einzelnen Bausteine des Moleküls eng gekoppelt ist, mit innermolekularen Änderungen verbunden. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied zwischen dem reinen Rotations-schwingungsspektrum und einem Bandensystem innerhalb des Elektronenbandenspektrums. So kann bei starken Änderungen der Elektronenenergie durch Absorption von Strahlung der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Teilen ganz aufgehoben werden,

Tab. 5
Jonisierungsenergien von H₂O

	Kritisches Potential	
	eV	Å
H ₂ O → H ₂ O ⁺ + e	12,56	980
— (?)	16,0 ± 0,5	769
AP (O ⁺)	18,5 ± 2	665
H ₂ O → OH + H ⁺ + e	18,9 ± 0,5	651
H ₂ O → OH ⁺ + H + e	18,9 ± 0,5	651
AP (OH ⁻)	20,0 ± 5	615
AP (O ⁻)	22 ± 3	559
H ₂ O → H ₂ ⁺ + O ⁺ + 2e	33,5 ± 1	367

AP = appearance potential

was die Dissoziation des H₂O-Moleküls zur Folge hat. Dieses äußert sich dann darin, daß das Molekül nicht mehr nur die Energie in gewissen Schwingungsquanten ändern, sondern bei Überschreiten der Dissoziationsarbeit kontinuierlich absorbieren kann. Im Spektrum erkennt man das daran, daß an das Gebiet der Banden ein Bereich kontinuierlicher Absorption, also ohne einzelne Linien anschließt. Umgekehrt läßt sich aus dem Beginn der kontinuierlichen Absorption die Energie bestimmen, die zur Zerlegung des Moleküls in seine einzelnen Bausteine notwendig ist. Ähnlich lassen sich die Energien ermitteln, die zur Ionisierung des Moleküls erforderlich sind. Tabelle 5 gibt ihre Größe für H₂O in Elektronenvolt bzw. in Å der zugehörigen Wellenlänge wieder.

5.2. Auswahlregeln

Auch für die gleichzeitigen Schwingungs- und Elektronenquantensprünge gibt es eine Art Auswahlregel, nach der gewisse Übergangswahrscheinlichkeiten und damit in der Intensität bestimmte Übergänge stark bevorzugt werden. Sie bilden den Inhalt des Franck-Condon'schen Prinzips.

5.3. Experimentelle Ergebnisse

Vom Rotationsschwingungsspektrum ist bekannt, daß ν_0^* die Frequenz der Nulllinie einer Bande liefert. Berücksichtigt man in Gl. [6] auf der rechten Seite nur die beiden ersten Summanden, so ergibt sich für jedes ν_{el}^* , also Bandensystem, eine ganze Reihe von Nullstellen von Banden (an die sich nach rechts und links die jeweiligen durch die beiden letzten Summanden der rechten Seite gegebenen Rotationslinien anschließen). Die experimentelle Erforschung des Elektronenbandenspektrums galt nun in erster Linie der Ermittlung der Lage der einzelnen Banden. Die Erforschung der Rotationsstruktur trat demgegenüber in den Hintergrund, weshalb auch nicht die Nulllinien der Banden zu ihrer Vermessung, sondern entweder ihre beiden Enden oder ihre Mitten festgelegt wurden (Abb. 8).

Untersuchungen des Elektronenbandenspektrums in Absorption von Wasserdampf stammen vor allem von Henning (52), Rathenau (53), Hopfield (54, 55), Johannin-Gilles und Vodar (56) sowie Wilkinson und Johnston (57). Es seien hier vor allem die Ergebnisse von Rathenau wiedergegeben, die am ausführlichsten sind und durch die Messungen von Hopfield ihre Bestätigung gefunden haben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine beachtliche Druckabhängigkeit sowohl für das Auftreten als auch für die Breite der Banden vorhanden ist, was bei einem Vergleich der Beobachtungen verschiedener

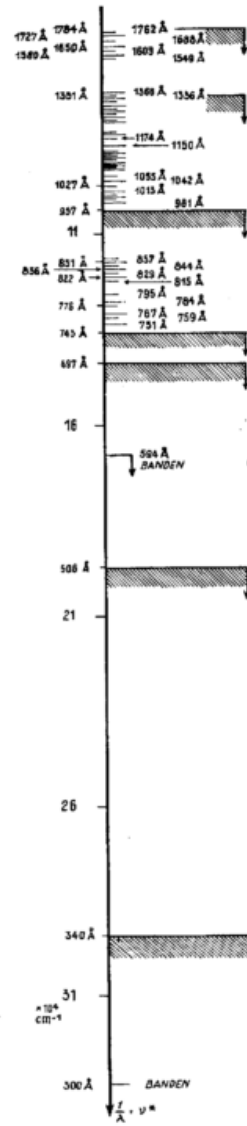


Abb. 8
Bandenmitten und Beginn der Kontinua des Elektronenbandenspektrums

Autoren zu beachten ist. Die Abhängigkeit besteht darin, daß vorhandene Banden breiter werden, andere neu in Erscheinung treten und Kontinua sich ausdehnen.

Tabelle 6 enthält sämtliche Banden vom langwelligen Ende des Elektronenbandenspektrums bei 1770,5 Å (bei Hopfield 1830 Å) bis 995,9 Å. Die Einzelwerte geben die Bandenmitten — also hier nicht die Nulllinien — an. Durch Klammern verbundene Wellenlängen bezeichnen die äußeren Grenzen einer Bande. Johannin-Gilles und Vodar, die im Temperaturbereich 20° C bis 900° C maßen, stellten in diesem Spektralgebiet bei steigender Temperatur eine rasche Verstärkung der Absorption fest.

Unterhalb von 995,9 Å liegt bei 957 Å der Beginn einer kontinuierlichen Absorption, die sich bei höheren Drucken langwellig bis 1034 Å, nach kurzen Wellenlängen bis 745 Å ausweitet.

Bei niedrigen Drucken wurden von Henning in dem Bereiche von 856,8—750,8 Å diskrete Banden gefunden, wobei die Bandenmitten bei folgenden Wellenlängen liegen

Bei 743 Å beginnt ein neues Gebiet kontinuierlicher Absorption, dem ein weiteres bei 697 Å nach kurzen

Tab. 6

Bandengrenzen (durch Klammern verbunden) und Bandenmitten im Elektronenbandenspektrum des Wassermoleküls zwischen 1771 und 981 Å.

λ [Å]	ν^* [cm ⁻¹]	λ [Å]	ν^* [cm ⁻¹]	λ [Å]	ν^* [cm ⁻¹]
1770,5	56480	1283,9	77890	1112,7	89870
1754,6	57000	1279,0	78180	1111,8	89940
1739,2	57500	1270,8	78690	1098,4	91040
1715,3	58300	1267,1	78920	1095,1	91320
1694,8	58980	1256,9	79560	1091,1	91630
1680,5	59510	1253,1	79810	1088,3	91880
1658,5	60300	1244,1	80380	1086,3	92050
1642,1	60900	1242,8	80470	1083,9	92260
1619,4	61750	1240,7	80600	1077,7	92800
1598,6	62560	1238,1	80770	1074,4	93080
1587,1	63010	1224,0	81700	1059,9	94410
1573,6	63560	1214,1	82370	1050,0	95240
1555,0	64310	1193,4	83800	1043,0	95880
1542,2	64850	1191,4	83940	1040,9	96080
		1197,7	83490	1027,7	97310
1372,2	72880	1190,2	84020	1013,3	98690
1361,0	73470	1176,9	84980	1005,0	99500
1356,7	73710	1170,1	85470	999,6	100040
1346,2	74290	1152,0	86810	998,4	100170
1340,6	74590	1148,6	87070	996,8	100400
1332,2	75060	1133,4	88230	993,8	100620
1324,2	75540	1129,3	88550	991,7	100830
1317,7	75890	1127,0	88730	981,1	101930
1309,3	76380	1123,6	89000		
1306,3	76560	1120,4	89250		
1297,3	77080	1116,4	89580		
1291,0	77460	1113,8	89790		

Tab. 7

Bandenmitten im Elektronenbandenspektrum des Wassermoleküls zwischen 857 und 750 Å.

λ [Å]	ν^* [cm ⁻¹]
856,8	116760
850,6	117560
843,7	118530
835,9	119630
829,3	120580
821,8	121680
814,9	122710
794,8	125820
784,1	127530
775,6	128930
766,7	130430
758,8	131790
750,8	133190

Wellen zu folgt. Starke Absorption in diskreten Banden und nicht im Kontinuum wurde unterhalb von 594 Å gefunden und bei 506 Å schließt sich wieder ein Bereich kontinuierlicher Absorption an. Schließlich wurde bei 300 Å eine Serie diffuser Banden beobachtet, die einer bei 340 Å beginnenden kontinuierlichen Absorption überlagert war.

Eine Reihe von Banden des Elektronenbandenspektrums zeigt diffuse Struktur. Dieses ist als Prädis-

soziation zu deuten, d. h. der Termwert eines höher angeregten Zustandes des H₂O-Moleküls besitzt das gleiche Energieniveau wie das Kontinuum eines schwächer angeregten Zustandes. Es erfolgt dann ein strahlungsloser Übergang, d. h. ein Zerfall des H₂O-Moleküls ohne Absorption von Strahlung.

Das Kontinuum bei 1784,4 Å verdankt seine Entstehung der Dissoziation H₂O → OH + H. Das nächste Kontinuum bei 1340,5 Å entsteht durch Dissoziation

des H_2O -Moleküls in ein angeregtes OH-Molekül und ein H-Atom, also $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}$. Das Kontinuum bei 1000 Å wird nach Hennig durch die Ionisation $\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e$ und das bei 743 Å durch eine zweite noch nicht näher geklärte Ionisationsstufe gedeutet.

In den einzelnen Bandenserien lassen sich teilweise Schwingungsfrequenzbeziehungen aufstellen. So werden die Bandenabstände in den Bereichen 1770,5 bis 1542,2 Å und 1218—1132 Å der Grundschiwingung (0 1 0) $\nu^* = 1600 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Auch die Bandenabstände des Frequenzbereiches 1365—1243 Å lassen sich der gleichen Grundschiwingung zuschreiben, wobei der geringere Frequenzunterschied von $\Delta \nu^* = 800 \text{ cm}^{-1}$ eine Lockerung der Bindung zwischen den Kernmassen des Moleküls durch die Elektronenanregung beweist.

Eine Analyse der Rotationsstruktur der Banden des Elektronenbandenspektrums ist nicht erfolgt.

Die gleiche Verschiebung nach größeren Wellenlängen beim Übergang von der dampfförmigen zur flüssigen Phase scheint auch beim Elektronenbandenspektrum wie beim Rotations- und Rotations-schwingungsspektrum vorzukommen. Ley und Arends (58) fanden bei 1895, 1885, 1875, 1868, 1860, 1853, 1847, 1835, 1830 und 1824 Å starke Absorption, also in einem Bereiche, in dem Wasserdampf noch nicht absorbiert.

6. Folgerungen

Die obigen Ausführungen beschrieben und erklären das gesamte Wasserdampf-Absorptionsspektrum von 1,35 cm bis 300 Å abwärts und zeigen, daß die bisher in der meteorologischen Literatur beschriebene Absorption von ca. 100 μ bis 0,5 μ nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum darstellt. Auch bezüglich der Feinstruktur des Rotationsspektrums wurden entscheidende Fortschritte erzielt, indem zahlreiche Enveloppen sowohl experimentell wie auch durch Berechnung in einzelne Linien aufgelöst werden konnten. Vor allem gestatten die Auswahlregeln, über das Emissionsspektrum, das der Messung nur sehr schwer zugänglich ist, sehr detaillierte Aussagen zu machen.

Die physikalischen Entstehungsbedingungen des Spektrums gewinnen an Bedeutung, wenn wir uns die Frage vorlegen, was mit der absorbierten Strahlungsenergie geschieht. Es handelt sich somit um die Frage, wie die Verwandlung von Strahlungs- in thermische Energie und umgekehrt vor sich geht, denn es genügt nicht nur die Feststellung, daß eine Energiemenge infolge Absorption beim Meßinstrument nicht ankommt, sondern auch, was mit dieser Energie geschieht. An dieser Energieübertragung sind die je drei Freiheitsgrade der Rotation und der Schwingung des H_2O -Moleküls beteiligt. Nun hat das H_2O -Molekül aber noch drei Freiheitsgrade der translatorischen Bewegung, womit wir insgesamt auf 9 kommen, auf die die thermische Energie des Wasserdampfes nach dem Liouvilleschen Satze gleichmäßig verteilt sein müßte. Im Gegensatz dazu zeigt aber die Dulong-Petitsche Regel der spezifischen Wärmen, daß Wasserdampf bei einem Verhältnis der spezifischen Wärmen von 1,33 — bei 10°C ist $c_p = 0,445$, $c_v = 0,335$ — nur 6 Freiheitsgrade, nämlich die der Rotation und Translation haben kann, da die Schwingungszustände bei einer kritischen Temperatur von 2280°K für die (0 1 0)-Schwingung, von 5150°K für die (1 0 0)-Schwingung und von 5360°K für die (0 0 1)-Schwingung bei unseren normalen irdischen Temperaturen gar nicht angeregt sein dürften. Der hierin liegende scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung ist für die Anwendung sehr bedeutungsvoll und erklärt sich folgendermaßen:

Schwingungsquantensprünge können durch Übertragung von thermischer und von Strahlungsenergie angeregt werden. Während die Einstrahlungsenergie intensiv genug ist, um den Übergang vom niedrigen zum höheren Energieniveau zu vollziehen, reicht die thermische Energieübertragung hierzu nicht aus. Folglich kann bei unseren normalen Temperaturen das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes nur in Absorption aber nicht in Emission auftreten oder mit anderen Worten: es kann in seinem Bereiche der Energieübergang nur in einer Richtung vor sich gehen. Im Intervall von 9 μ bis 550 m μ wird durch das Wasserdampfmolekül wohl Strahlung in Wärme aber nicht umgekehrt Wärme in Strahlung umgesetzt. Das folgt zwingend experimentell aus dem Verhältnis der spez. Wärmen, theoretisch aus dem Verlauf der Einsteinschen Funktion für Wasserdampf. Die Absorptionslinien oberhalb und unterhalb von 9 μ unterscheiden sich demnach nicht nur ihrer Entstehung nach, sondern auch durch ihre Auswirkungen ganz wesentlich von einander.

Die Auswahlregeln für das Rotationsschwingungsspektrum, die zunächst Übergänge in beiden Richtungen gleich behandeln, bedürfen also einer Einschränkung. Das gilt auch für die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes. Wasserdampf kann im Bereiche normaler irdischer Temperaturen durch Emission überhaupt nur Energie durch Rotationsquantensprünge, also im Bereiche des Rotationsspektrums, d. h. zwischen 1,35 cm und 9 μ abgeben. Absorbiert der Wasserdampf also im nahen Ultrarot und soll er konstante Temperatur behalten, so muß und kann er nur im fernen Ultrarot emittieren, wenn wir einen Wärmeübergang durch Leitung ausschließen. Innerhalb des Rotationsspektrums ist dann die Verteilung der Intensität auf die Wellenlänge durch das Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz festgelegt.

Betrachten wir das Rotationsschwingungsspektrum genauer, so sehen wir, daß mit Schwingungsübergängen, die mit Rotationsübergängen verbunden sind, nur im Falle einer einzelnen Linie auch eine Änderung der Rotationsenergie verknüpft ist. Wenn wir jedoch ein Wellenlängenintervall von der Größe einer ganzen Bande nehmen, so entspricht jedem Übergange mit Abnahme der Rotationsenergie (P-Zweig) ein anderer Übergang mit Zunahme der Rotationsenergie (R-Zweig), d. h. bei Summierung über die ganze Bande ergeben die Rotationsanteile keine thermische Änderung des Wasserdampfes.

Die ältere auf Fraunhofer zurückgehende und auch von Hettner, Linke und Hann-Süring (59) verwandte Bezeichnung $\phi, \psi, \Omega, X \dots$ für die Banden des Rotationsschwingungsspektrums müssen als überholt gelten, da sie nicht den physikalischen Vorgang erkennen lassen, der Begriff der Banden damit verwischt wird und viele Banden so ineinander verschachtelt sind, daß sie nur durch ihre Nulllinien bzw. die Schwingungsquantenzahlen ($\nu_1 \nu_2 \nu_3$) bezeichnet werden können. Einen Begriff hiervon gibt die sogenannte „Regenbande“, die in Wirklichkeit eine Doppelbande (3 2 1) und (4 0 1) ist. Tabelle 8 gibt eine Zuordnung der Wasserdampfbanden in der heutigen Bezeichnungsweise zu der von Fraunhofer.

Die im Elektronenbandenspektrum absorbierte Energie ist Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie. Für die beiden letzteren Anteile gilt das beim Rotationsschwingungsspektrum Gesagte, d. h. auch im ultravioletten Bereich erfolgt eine Umsetzung von Strahlungs- über Schwingungs- in thermische Energie. Die Elektronenenergie bildet dabei keinen besonderen Freiheitsgrad mehr. Ihr Vorhandensein äußert sich nur

Tab. 8
Zuordnung von Wasserdampfbanden

Bezeichnung v. Fraunhofer	Schwingungsquantenzahl (v_1 v_2 v_3)	Wellenlänge der Nulllinie
a	3 0 1 2 0 2	0,723 0,7232
$\rho\sigma\tau$	1 0 2 2 0 1 3 0 0 1 2 1 2 2 0	0,920 0,942 0,9434 0,968 0,9724
ϕ	0 1 2 1 1 1 2 1 0	1,111 1,135 1,142
ψ	0 0 2 1 0 1 2 0 0 0 2 1 1 2 0	1,343 1,379 1,388 1,457 1,476
Ω	0 1 1 1 1 0	1,875 1,910
X	0 0 1 1 0 0	2,663 2,8

darin, daß die Schwingungswärme eine Korrektur erfährt.

Da das Sonnenspektrum am Erdboden nach kurzen Wellen hin bei $300 \text{ m}\mu$ abbricht, ist das Elektronenbandenspektrum für die untere Atmosphäre ohne Einfluß. Für die hohe Atmosphäre oberhalb der Ozonschicht hat es für Konstitution und Wärmehaushalt aber sicherlich Bedeutung. Denn auf Grund der Wogenform in den leuchtenden Nachtwolken muß nach Dobson (60) auf das Vorhandensein von Wasserdampf in 80 km Höhe geschlossen werden. Man muß also daraus folgern, daß in diesen Höhen im Tagesgang ein Umsatz von Strahlungs- in Wärmeenergie, Jonisation und Dissoziation erfolgt.

Daß der Luftdruck bei gleichbleibendem Partialdruck des Wasserdampfes von Einfluß auch auf die Stärke der Absorption ist, wurde von Kühne (17) für das Intervall von 60 bis 43μ nachgewiesen, und zwar werden die Absorptionsmaxima als Folge einer Stoßverbreiterung der Linien markanter.

Die Ausläufer von Rotations- und Rotationsschwingungsspektrum überlappen sich etwas. Dadurch entsteht zwar zwischen beiden Spektralbereichen ein starkes Absorptionsminimum, doch keine eigentliche Lücke, da auch hier noch meßbare Absorption vorhanden ist. Die tiefste Stelle der Absorptionskurve wurde von Rubens und Hettner (10) bei $9,1 \mu$ gefunden. Im Bereiche dieses Absorptionsminimums nämlich von ca. 6 bis 13μ liegt die Ausstrahlung des festen Erdbodens, die also, wenn die Atmosphäre nicht wasserdampfreich ist, in den Weltenraum geht.

Infolge seines unsymmetrischen Aufbaus hat das H_2O -Molekül ein beachtliches elektrisches Moment. Es zeigt damit auch eine im Verhältnis zu anderen Molekülararten vergrößerte Bereitschaft zu Zusammenschlüssen mit seinesgleichen (Kondensation). Der Zusammenschluß erfolgt derart, daß entgegengesetzt geladene Enden des elektrischen Dipols sich aneinander anlagern. Hierfür gibt es beim H_2O -Molekül mehrere Möglichkeiten, z. B. (Abb. 9). Da bei Jonisation (durch Elektronenstoß oder durch kurzwellige Strahlung) der elektrische Aufbau des H_2O -Moleküls verändert wird, wird damit auch die Kondensationsfähigkeit beein-

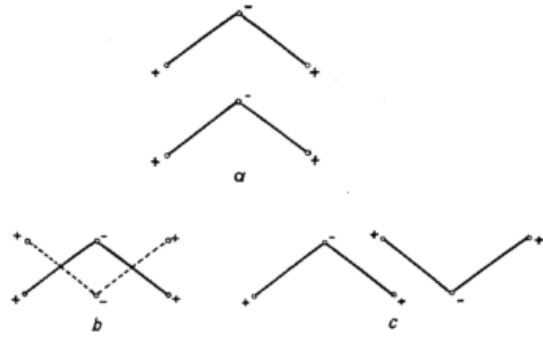


Abb. 9
Anlagerungsmöglichkeiten zweier Wassermoleküle

flußt, und zwar wie der Versuch in der Wilsonschen Nebelkammer zeigt in Richtung einer Vergrößerung.

Die besondere Bedeutung der Spektroskopie des Wasserdampfes für die Meteorologie ergibt sich im Zusammenhang mit Fragen von Strahlung und Gegenstrahlung. Der Wasserdampf hat kein kontinuierliches Absorptionsspektrum — wenn man vom Ultravioletten absieht — wie es die mit wenig empfindlichen Instrumenten gewonnenen Absorptionskurven vermuten lassen. Er absorbiert und emittiert selektiv. Der Wasserdampf kann also nur die Strahlung von solchen Körpern absorbieren, deren Spektrum sich mit seinem eigenen mindestens in einer Linie genau deckt. Schon ein geringer Unterschied zwischen der einfallenden und der Eigenfrequenz hindert das Wassermolekül an dem für die Energieaufnahme erforderlichen Quantensprung. Inwieweit dieses Gesetz durch den Raman-Effekt hier und da eine Modifikation erfahren kann, bedarf jedenfalls immer erst einer besonderen Untersuchung. Sicher ist aber, daß die Grundschwingung (1 0 0) mit der Nullstelle bei $\lambda = 2,8 \mu$ ramanaktiv ist.

Als Partner für eine Wasserdampfschicht, der mit ihr in Strahlungsaustausch treten kann, kommt natürlich sofort eine andere Wasserdampfschicht in Frage. In allen anderen Fällen muß erst genau untersucht werden, ob und in welchem Ausmaße — wegen der Intensität der Absorption — eine genaue Übereinstimmung der Frequenzen wirklich vorhanden ist. Es kann also beispielsweise die Ausstrahlung eines Körpers mit der Wellenlänge $\lambda = 48,50 \mu$ vom Wasserdampf nicht absorbiert werden, obgleich die Wellenlänge in einem Bereich starker Wasserdampfaborption liegt (s. Tab. 2). Es reicht also nicht als physikalische Begründung, daß dieses oder jenes Gas „in dem gleichen Bereich wie Wasserdampf emittiert“, um daraus schon einen Strahlungsaustausch zu folgern.

Die Frage des Nebelmaximums konnte nicht geklärt werden. Seine enge zeitliche Verknüpfung mit dem ersten einfallenden Tageslicht läßt auf einen ursächlichen Zusammenhang schließen, so paradox das auf den ersten Blick erscheinen mag. Die Lösung dieser Frage ist möglicherweise auf folgendem Wege zu suchen. Bei gleichbleibender Temperatur befindet sich die mit Wasserdampf bis nahe dem Sättigungspunkt angereicherte Luft während der Nacht im Strahlungsgleichgewicht mit dem darunter liegenden Erdboden und den über ihr liegenden Luftschichten. Unter letzteren wird hier die obere Stratosphäre verstanden. Von ihr wird das neuerdings genauer untersuchte Nachthimmels- und Dämmerungslicht emittiert (45). Dieses ist wiederum gekoppelt mit photochemischen Prozessen, auf die die kurzwellige Sonnenstrahlung durch Dissoziation und Ionisation einen wesentlichen Einfluß hat. Nach Bates und Nicolet (61) erfolgt in der hohen Stratosphäre bei etwa 70 km — es ist dies gerade die Höhe, die der Rand des Erdschattens

etwa eine halbe Stunde vor Sonnenaufgang passiert — durch Sonnenstrahlung unterhalb 2400 Å mit einer maximalen Ausbeute bei 1650 Å die Dissoziation



während die Rückbildung



mit zunehmender Höhe behindert ist. Abgesehen davon, daß auf diese Weise ständig Wasserstoff von der Erde in den interplanetarischen Raum entweicht, bildet das Hydroxyl, das auch noch durch den Prozeß



gebildet wird, die Ursache für die Emission in den Meinel-Banden. Diese liegen aber von 640 m μ bis mindestens 1,16 μ , wobei ihr langwelliges Ende noch nicht ermittelt ist, also gerade in dem Bereich, in dem Wasserdampf stark absorbiert. Auch andere Spurengase wie das N₂O, die nachweislich in der hohen Atmosphäre vorhanden sind und im Ultraroten starke Banden zeigen, kommen als Ursache für das nächtliche Strahlungsgleichgewicht in Frage. Dieses Strahlungsgleichgewicht der Nacht wird in der hohen Atmosphäre während der Dämmerung durch photochemische Prozesse gestört. Ein Analogon hierzu bilden die bekannten Dämmerungserscheinungen beim Kurzwellenempfang. Auch hier verschwindet die „Gegenstrahlung“ beim ersten Morgenlicht. Der Unterschied zur Nachthimmelsstrahlung ist nur die verschiedene Wellenlänge.

Die ultrarote Absorption des Wasserdampfes läßt sich zur Konstruktion eines nahezu trägeheitslos arbeitenden Hygrographen verwenden. Dazu ist notwendig, beispielsweise die Reststrahlen von Steinsalz oder Sylvin nach Durchlaufen der Meßstrecke in einer Thermozelle aufzufangen und die entstehenden Ströme mit Hilfe eines Verstärkers und Galvanometers zu registrieren. Diese optische Methode der Feuchtemessung wurde z. B. von D. M. G a t e s (62) in dem Wellenlängenintervall 0,85 bis 2,5 μ und von L. W. F o s k e t t und N. B. F o s t e r (63) in den Bereichen 1,25 μ und 1,38 μ angewandt und von Letzteren mit gleichzeitigen Psychrometermessungen verglichen, wobei in den meisten Fällen sich die spektroskopische Methode als repräsentativ erwies.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. F l o h n und Herrn Prof. M ö l l e r für einige wertvolle Anregungen und Literaturhinweise meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Literatur

- (1) Spöner, H.: Molekülspektren. Berlin 1935
- (2) Mullikan, R. S.: Electronic structure of polyatomic molecules and valence. Phys. Rev. **40**, 55 (1932)
- (3) Pople, J. A.: Electronic structure and polarity of the water molecule. J. chem. Phys. **21**, 2234 (1953)
- (4) Dennison, D. M.: Rev. mod. Phys. **8**, 280 (1931)
- (5) Kramers, H. A. u. Ittmann, G. P.: Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. Z. Phys. **53**, 553 (1929)
- (6) v. Bahr, E.: Das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Verh. Dt. Phys. Ges. **15**, 731 (1913)
- (7) Mecke, R.: Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes I. Z. Phys. **81**, 313 (1933)
- (8) Randall, H. M., Dennison, Ginsburg and Weber: The far infrared spectrum of water vapor. Phys. Rev. **52**, 160 (1937)
- (9) Hettner, G.: Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Ann. Phys. **25**, 476 (1918)

- (10) Rubens, H. u. Hettner, G.: Das Rotationsspektrum des Wasserdampfes. Verh. Dt. Phys. Ges. **18**, 154 (1916)
- (11) Rubens, H.: Über die Absorption des Wasserdampfes und über neue Reststrahlengruppen im Gebiete der großen Wellenlängen. Sitz.-Ber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. **1913**, **1**, 513
- (12) Rubens, H. u. Aschkinas, E.: Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **65**, 241 (1898)
- (13) Rubens, H. u. Hollnagel, H.: Messungen im langwelligem Spektrum. Sitz.-Ber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. **1910**, **1**, 26
- (14) Rubens, H. u. Schwarzschild, K.: Sind im Sonnenspektrum Wärmestrahlen von großer Wellenlänge vorhanden? Sitz.-Ber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. **1914**, **1**, 702
- (15) Rubens, H. u. v. Baeyer, O.: Über den Einfluß der selektiven Absorption d. Wasserdampfes auf d. Energieverteilung d. langwelligem Quecksilberdampfstrahlung. Sitz.-Ber. Königl. Preuß. Akad. Wiss. **1913**, **2**, 802
- (16) Kayser: Handbuch der Spektroskopie. Leipzig 1900
- (17) Kühne, J.: Messungen im Rotationsspektrum des Wasserdampfes. Z. Phys. **84**, 722 (1933)
- (18) Witt, H.: Über Serien im Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Z. Phys. **28**, 249 (1924)
- (19) Eucken, A.: Über die Anwendung der Quantentheorie auf d. ultrarote Absorptionsspektrum d. Wasserdampfes. Verh. Dt. Phys. Ges. **15**, 1159 (1913)
- (20) Yamamoto, G. and Onishi, G.: Appendix to our paper on absorption coefficient of water vapour in the far infrared region. Sci. Rep. Tohoku Univ. (5) **3**, 73 (1951)
- (21) Golden, S., Wentrick, Hillger and Strandberg: Stark spectrum of H₂O. Phys. Rev. **73**, 92 (1948)
- (22) Townes, C. H. and Merritt, F. R.: Water spectrum near one-centimeter wave-length. Phys. Rev. **70**, 558 (1946)
- (23) Jen, C. K.: Rotational magnetic moments for H₂O and D₂O. Phys. Rev. **76**, 471 (1949)
- (24) Dicke, R. H., Beringer, R., Kyhl, R. L. and Vane, A. B.: Atmospheric absorption measurements with a microwave radiometer. Phys. Rev. **70**, 340 (1946)
- (25) van Vleck, J. H.: The absorption of microwaves by uncondensed water vapor. Phys. Rev. **71**, 425 (1947)
- (26) Adel, A. and Lampland, C. O.: Atmospheric absorption of infrared solar radiation at the Lowell Observatory. Astrophys. J. **91**, 1, 481 (1940)
- (27) Taylor, J. H., Benedict, W. S. and Strong, J.: Infrared spectra of H₂O and CO₂ at 500° C. J. chem. Phys. **20**, 1884 (1952)
- (28) Shaw, J. H. and Claassen, H. H.: Water vapor absorption lines in the solar spectrum between 8 μ and 13 μ . Phys. Rev. **82**, 559 (1951)
- (29) Benedict, W. S., Claassen, H. H. and Shaw, J. H.: Absorption spectrum of water vapor between 4,5 and 13 microns. J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 91 (1952)
- (30) Sohm, M.: Über die Absorption von flüssigem H₂O und D₂O im ultravioletten Spektralgebiet zwischen 5 μ und 27 μ . Z. Phys. **116**, 34 (1940)
- (31) Möller, F.: Strahlung i. d. unteren Atmosphäre. In: Handb. d. Phys. Hrsg. v. S. Flügge. **48** (1957) Geophys. II, 155—253

- (32) Baumann, W. u. Mecke, R.: Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes II. Z. Phys. **81**, 445 (1933)
- (33) Freudenberg, K. u. Mecke, R.: Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes III. Z. Phys. **81**, 465 (1933)
- (34) St. John, Moore, Adams and Babcock: Revision of Rowlands preliminary tables of solar spectrum wavelengths. Carnegie Inst. of Washington 1928
- (35) Smithsonian Meteorological Tables. Washington 1951
- (36) Linkes Meteorologisches Taschenbuch. Neue Ausgabe **2**. Leipzig 1953
- (37) Mohler, O. C. and Benedict, W. S.: Atmospheric absorption of water vapor between $1,42 \mu$ and $2,50 \mu$. Phys. Rev. **74**, 702 (1948)
- (38) Nelson, R. C. and Benedict, W. S.: Absorption of water vapor between $1,34 \mu$ and $1,97 \mu$. Phys. Rev. **74**, 703 (1948)
- (39) Benedict, W. S. and Plyler, E. K.: Absorption spectra of water vapor and carbon dioxide in the region of 2,7 microns. J. Res. Nat. Bur. Stand **46**, 246 (1951)
- (40) Yamamoto, G. and Onishi, G.: Absorption coefficient of water vapour in the far infra-red region. Sci. Rep. Tohoku Univ. (5) **1**, 5 (1949)
- (41) Shaw, J. H., Chapman, R. M., Howard, J. N. and Oxholm, M. L.: A grating map of the solar spectrum from 3,0 to 5,2 microns. Astrophys. J. **113**, 268 (1951)
- (42) Eder u. Valenta: Atlas typischer Spektren. Wien 1924
- (43) Bonhoeffer, K. F. u. Haber, F.: Bandenspektroskopie und Flammvorgänge. Z. phys. Chem. A **137**, 263 (1928)
- (44) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie ... 1. Bd. 2. Teil I. Berlin 1951
- (45) Kuiper, G. P.: The solar system. Vol. II. The earth as a planet. Chicago 1954
- (46) Ganz, E.: Über das Absorptionsspektrum von H_2O . Ann. Phys. **26**, 331 (1936)
- (47) Collins, J. R.: The near infrared absorption band of liquid water at $1,79 \mu$. Phys. Rev. **52**, 88 (1937)
- (48) Collins, J. R.: A new infrared absorption band of liquid water at $2,52 \mu$. Phys. Rev. **55**, 470 (1939)
- (49) Badger, Zumwalt et Giguère: A vacuum spectrograph for the infrared. Rev. Sci. Instr. **19**, 861 (1948)
- (50) Lange u. Schusterius: Die Absorption des Wassers im sichtbaren Spektralgebiet. Z. phys. Chem. A. **159**, 303 (1932)
- (51) Mc Lennan, J. C., Ruedy, R., Burton, A. C.: An investigation of the absorption spectra of water and ice with reference to the spectra of the major planets. Proc. Roy. Soc. A **120**, 296 (1928)
- (52) Henning, H. J.: Die Absorptionsspektren von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Wasserdampf im Gebiet von $600-900 \text{ \AA}$. Ann. Phys. **13**, 599 (1932)
- (53) Rathenau, G.: Untersuchungen am Absorptionsspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 \AA . Z. Phys. **87**, 32 (1934)
- (54) Hopfield, J. J.: The absorption spectrum of water vapor between 900 and 2000 \AA . Phys. Rev. **77**, 560 (1950)
- (55) Hopfield, J. J.: New absorption bands of water vapor in the extreme ultraviolet. Phys. Rev. **53**, 931 (1938)
- (56) Johannin-Gilles, A. et Vodar, M. B.: Sur le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schuman. J. Phys. et Rad. **15**, 223 (1954)
- (57) Wilkinson, Ph. G. and Johnston: The absorption spectra of methane, carbon dioxide, water vapor and ethylene in the vacuum ultraviolet. J. chem. Phys. **18**, 192 (1950)
- (58) Ley, H. u. Arends, B.: Die Ultravioletabsorption des Hydroxylions. Z. phys. Chem. B **6**, 240 (1929)
- (59) Hann - Süring: Lehrbuch der Meteorologie, **1**, Leipzig 1939
- (60) Dobson, G. M. B.: Luminous night clouds. Meteor. Mag. **79**, 87 (1950)
- (61) Bates, D. R. and Nicolet, M.: The photochemistry of water vapor. J. geophys. Res. **55**, 301 (1950)
- (62) Gates, D. R.: Infrared determination of precipitable water vapor in a vertical column of the earth's atmosphere. J. Meteor. **13**, 369 (1956)
- (63) Foskett, L. W. and Foster, N. B.: A spectroscopic hygrometer. Bull. Amer. Meteor. Soc. **24**, 146 (1943)

$$1 \text{ cm} = 10^4 \mu = 10^7 \text{ m}\mu = 10^8 \text{ \AA}$$

$$\text{Plancksches Wirkungsquantum } h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$$

	e-Volt	ν^* [cm^{-1}]	λ [cm]	ν [sec^{-1}]
e Volt	1	$8,11 \cdot 10^8$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{14}$
ν^* [cm^{-1}]	$1,23 \cdot 10^{-4}$	1	$\frac{1}{n}$	$3,00 \cdot 10^{10}$
λ [cm]	$\frac{1,23 \cdot 10^{-4}}{n}$	$\frac{1}{n}$	1	$\frac{3,00 \cdot 10^{10}}{n}$
ν [sec^{-1}]	$4,11 \cdot 10^{15}$	$3,33 \cdot 10^{11}$	$\frac{3 \cdot 10^{10}}{n}$	1

