

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

Physikalisches Institut der Universität Rostock

Untersuchungen zu  
Resonanzwellenlängen verschiedener  
atmosphärischer Spurengase und ihrer  
Eignung für Lidarmessungen

Bachelorarbeit

eingereicht von: Martin Mohrmann  
eingereicht am: 29.08.2012  
Betreuer: Prof. Dr. F.-J. Lübken (Universität Rostock)  
Dr. M. Gerding (IAP Kühlungsborn)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Die Mesosphäre und untere Thermosphäre . . . . .	1
1.2	Motivation und Übersicht . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Lidar-Laser Funktionsprinzip der Messungen . . . . .	4
2.2	Untersuchte Teilchen . . . . .	5
2.2.1	Atome . . . . .	5
2.2.2	Moleküle . . . . .	5
2.3	Streuung . . . . .	6
2.3.1	Rayleigh-Streuung . . . . .	6
2.3.2	Resonanzstreuung . . . . .	7
2.4	Anregungszustand der Teilchen (Boltzmann-Statistik) . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>10</b>
3.1	Berücksichtigte beeinflussende Faktoren . . . . .	11
3.1.1	Untersuchte Stoffe und ihre Häufigkeit . . . . .	11
3.1.2	Höhenabhängige Dichteverteilung . . . . .	11
3.1.3	Dichteschwankungen der Stoffe . . . . .	14
3.1.4	Temperatur . . . . .	14
3.1.5	Einfluss der Wellenlänge . . . . .	14
3.1.6	Übergangswahrscheinlichkeiten von Energieniveaus . . . . .	14
3.2	Vernachlässigte/Vereinfachte Faktoren . . . . .	15
3.2.1	Absorption bei Hin- und Rückweg des Lichtstrahls . . . . .	15
3.2.2	Untergrund durch andere Streuquellen . . . . .	15
3.2.3	Messapparateabhängige Parameter . . . . .	15
3.2.4	Rückstreuquerschnittssymmetrie . . . . .	15
3.2.5	Andere Arten der Rückstreuung . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Ergebnis - Gewichtete Rückstreuquerschnitte</b>	<b>18</b>
4.1	Sauerstoff ( <i>O</i> ) . . . . .	19
4.2	Eisen ( <i>Fe</i> ) . . . . .	20
4.3	Nickel ( <i>Ni</i> ) . . . . .	20
4.4	Mangan ( <i>Mn</i> ) . . . . .	21
4.5	Chrom ( <i>Cr</i> ) . . . . .	22
4.6	Phosphor ( <i>P</i> ) . . . . .	23
4.7	Hydroxyl-Radikal ( <i>OH</i> ) . . . . .	24
4.8	Wasserstoff ( <i>H<sub>2</sub></i> ) . . . . .	24
4.9	Wasser ( <i>H<sub>2</sub>O</i> ) . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>26</b>



# 1 Einleitung

Die Erdatmosphäre ist ein komplexes System miteinander gekoppelter Luftschichten. Obwohl sich das Wettergeschehen der Erde hauptsächlich in der Troposphäre abspielt, sind die vielfältigen Wechselwirkungen der atmosphärischen Schichten entscheidend für das Verständnis der Atmosphäre. In der mittleren Atmosphäre brechen die in der Troposphäre gebildeten Schwerewellen. Aufgrund der geringeren Dichte zeigen sich Trends und Wellen hier viel deutlicher als in der Troposphäre.

## 1.1 Die Mesosphäre und untere Thermosphäre

Von der Troposphäre bis in die Mesosphäre fallen Temperatur (Abb. 1) und Luftdruck (Abb. 2) rapide ab. In den Sommermonaten werden in der oberen Mesosphäre besonders niedrige Temperaturen gemessen. In mittleren Breiten erlauben Temperaturen von 145K in dieser Zeit die Existenz von Eisteilchen, welche als Noctilucent Clouds beobachtet werden.

Der vielleicht zunächst unerwartete Temperaturunterschied von niedrigen Temperaturen im Sommer und höheren Temperaturen im Winter ist einer Luftzirkulation in der Mesosphäre vom Sommerpol zum Winterpol geschuldet. Dabei steigen tieferliegende Luftmassen auf der Sommerseite der Erde auf und kühlen sich dabei adiabatisch ab - ein Vorgang der in den Sommermonaten zur Entstehung der geringen Temperaturen der Mesosphäre in mittleren Breiten führt.

Oberhalb der Mesopause befindet sich die Thermosphäre, hier steigt die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder an. Die einfallende Strahlung von der Sonne sorgt für einen zunehmenden Dissoziationsgrad der Gase mit der Höhe.

Die Dichte der Erdatmosphäre nimmt dagegen mit der Höhe exponentiell ab, das ist der Grund, weshalb die Mesosphäre für Flugzeuge und Messballons unerreichbar bleibt. Die geringe Dichte bietet zu wenig Auftrieb. Die Zusammensetzung der Atmosphäre ist nicht homogen, so dass die Massendichten einzelner Spezies in bestimmten Höhen besonders groß sind. Ein Beispiel hierfür ist die sogenannte Metallschicht in der Mesosphäre, oder die Zunahme von atomarem Sauerstoff in der Mesosphäre und Thermosphäre aufgrund verstärkter Ionisation in der Höhe.

## 1.2 Motivation und Übersicht

Die Erforschung der mittleren und oberen Atmosphäre ist einer der Forschungsschwerpunkte am Leibniz-Institut für Atmosphärenphysik in Kühlungsborn. Durch die Verwendung von LIDARs (Light Detection and Ranging) können vielfältige Informationen der Erdatmosphäre gewonnen und deren zeitliche Entwicklung beobachtet werden.

Die LIDAR-Messung basiert auf der Verwendung gepulster Laser, deren Licht in die Atmosphäre geschossen wird. Ein Teil dieses ausgesendeten Lichts wird in der Atmosphäre gestreut und kann über Teleskopspiegel am Boden gemessen werden.

Die Messung der Laufzeit des gepulsten Laserlichts ermöglicht es, die genaue Höhe der erhobenen Messdaten festzustellen, eine Auswertung von Frequenz und Intensität des zurück gestreuten Lichtes liefert wertvolle Informationen über die Temperatur, Dichte und Zusammensetzung der Atmosphäre.

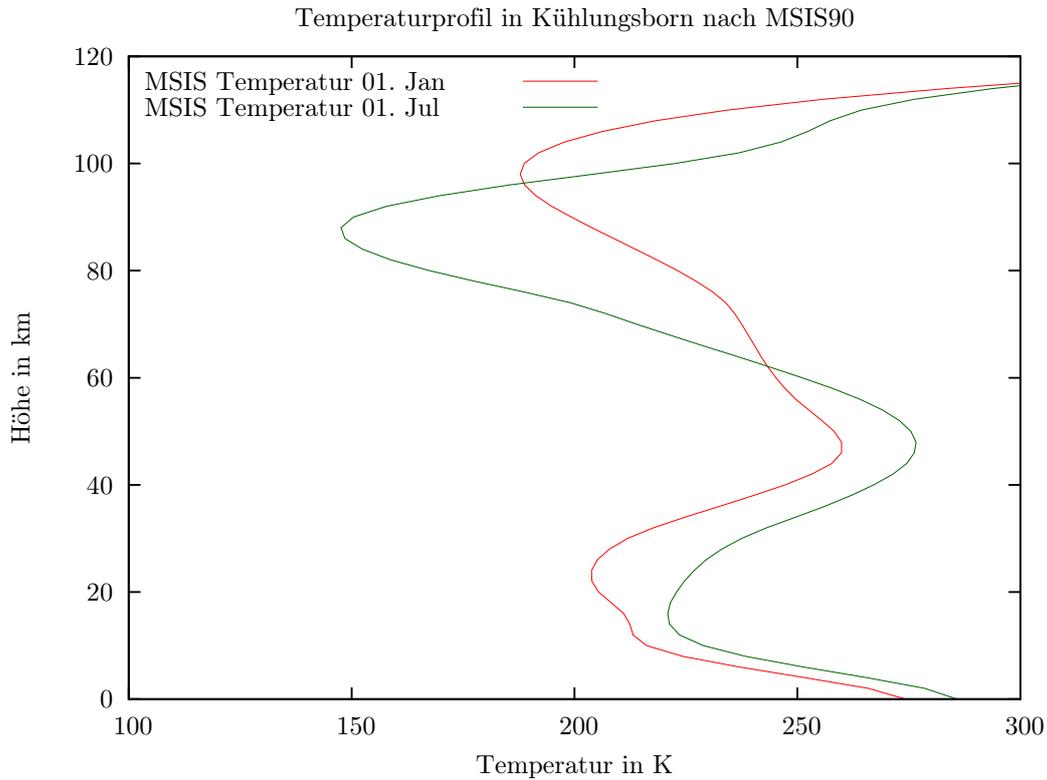


Abbildung 1: Temperaturverlauf der Atmosphäre nach der MSIS90-Referenzatmosphäre[Hedin, 1991] mit den Koordinaten des IAP Kühlungsborn. Diese Temperaturdaten dienen als Anhaltspunkt der Berechnungen, welche für die Temperaturen von 150K, 200K und 250K durchgeführt werden. Auf die Verwendung genauerer Messdaten des IAP [z.B. M. Gerding, 2008] wird hier verzichtet, um eine Konsistenz mit den ebenfalls aus MSIS entnommenen Dichteprofilen zu wahren.

In der Atmosphäre geschieht die Streuung des Lichtes auf unterschiedliche Weise. Die Rayleighstreuung geschieht an allen Molekülen und Atomen, bei Betrachtung der Linienverbreiterung durch den Dopplereffekt kann ein Temperaturprofil der Atmosphäre erstellt werden. Die Rückstreuung hängt nicht direkt von der Spezies ab, sondern ist als geometrische Streuung nur von den Dimensionen des Moleküls und der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Durch Messung der Rückstreuintensität aus bestimmten Höhen kann also ein Dichteprofil der Erdatmosphäre erstellt werden. Bei der Ramanstreuung kommt es bei der Rückstreuung zu einer spezifischen Frequenzverschiebung, so dass die streuende Spezies festgestellt werden kann. Problematisch ist bei der Messung aber der relativ kleine Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung, so dass nur häufige Bestandteile der Atmosphäre so vermessen werden können.

Die Resonanzrückstreuung liefert dagegen einen erheblich größeren Wirkungsquerschnitt. Ihre Verwendung gestattet daher die Messung von Spurengasen in der At-

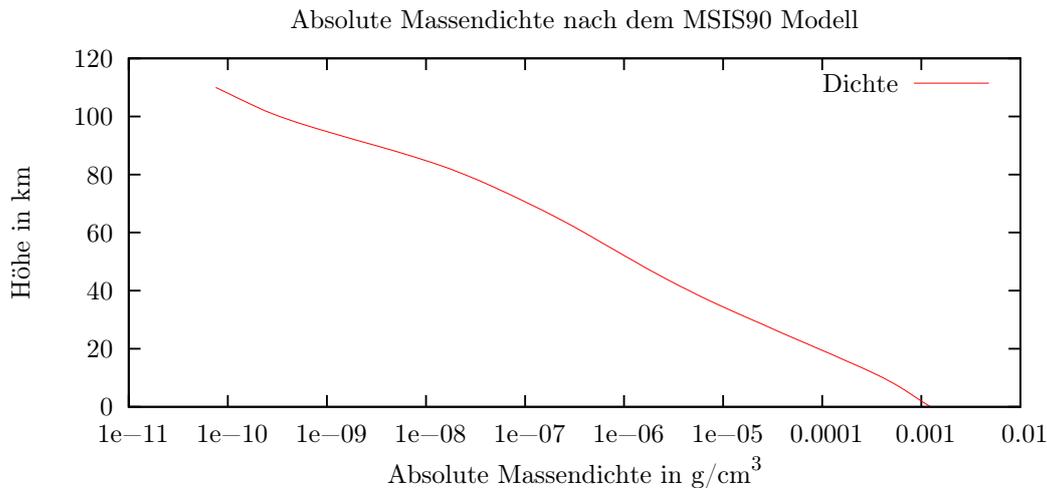


Abbildung 2: Verlauf der totalen Massendichte in der Atmosphäre. MSIS90-Daten mit den Koordinaten des LIDAR-Standpunktes Kühlungsborn [Hedin, 1991]. In Höhen von mehr als 80km ist die Luftdichte ungefähr fünf Größenordnungen geringer als auf Meereshöhe. Damit wird auch das Streusignal in dieser Höhe geringer, so dass eine Messung der meisten Gase mit zunehmender Höhe immer schwieriger wird.

mosphäre. Die Untersuchung verschiedener Spezies auf ihre Eignung zu Messungen unter Verwendung der Resonanzrückstreuung bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Untersuchung von Spurengasen kann darüber Aufschluss geben, welche chemischen Prozesse in der Atmosphäre ablaufen oder in welchen Mengen kosmischer Staub in die Atmosphäre gelangt.

In dieser Arbeit wird die Resonanzrückstreuung der folgenden Spezies untersucht:

- Nickel (Ni)
- Chrom (Cr)
- Mangan (Mn)
- Phosphor (P)
- Sauerstoff (O)
- Wasserstoff (H<sub>2</sub>)
- Wasser (H<sub>2</sub>O)
- Hydroxyl-Radikal (OH)

Nach dieser Einleitung folgen im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen. Es werden zunächst die interessanten Spezies der Atmosphäre vorgestellt und ihre Häufigkeiten aufgeführt. Eine qualitative Erklärung der verschiedenen Streumechanismen und die Berechnung ihrer Wirkungsquerschnitte wird präsentiert.

Im dritten Kapitel wird die Methodik der Berechnung der Rückstreuquerschnitte unter Berücksichtigung von Häufigkeit und Temperatur vorgestellt. Diese Methode wird dann zur Berechnung von gewichteten Rückstreuquerschnitten verwendet (Kapitel 4).

Diese Berechnungen werden sowohl für neue, als auch für bereits bekannte und zur LIDAR-Messung verwendete Spezies verwendet und verglichen. Eine Zusammenfassung liefert schließlich die Ergebnisse auf einen Blick und lässt eine Einschätzung der Eignung verschiedener Spezies für LIDAR-Messungen zu.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Lidar-Laser Funktionsprinzip der Messungen

Am Institut für Atmosphärenphysik in Kühlungsborn werden Messungen mit einem LIDAR (Light Detection and Ranging) vorgenommen. Das Laserlicht wird in der Atmosphäre durch unterschiedliche Prozesse gestreut. Der Anteil des Streulichtes, der nahezu senkrecht zurück gestreut wird, wird mit einem optischen Teleskop aufgefangen und in eine Glasfaser eingekoppelt. Insbesondere tagsüber stellt sich das Problem eines großen Störsignals durch das Sonnenlicht. Dieses Störsignal kann durch schmalbandige optische Filter unterdrückt werden, so dass Messungen auch tagsüber möglich sind.

Prinzipiell interessant ist für die LIDAR-Messungen der Wellenlängenbereich zwischen 300nm und 800nm. Im kurzwelligeren Bereich wird das Licht bereits in der tiefer liegenden Ozonschicht absorbiert, bei längeren Wellenlängen werden die Detektoren sehr unempfindlich.

Das Resonanzlidar erfordert in der Regel durchstimmbare Laser, welche auf eine Resonanzfrequenz der zu untersuchenden Spezies eingestellt werden können.

Die Verwendung von Festkörperlasern liefert eine recht hohe Leistung, der Wellenlängenbereich liegt meist über 600nm. Festkörperlaser lassen sich aber nicht auf beliebige Frequenzen einstellen, die Durchstimbarkeit beträgt im Allgemeinen nur wenige 10nm.

Farbstofflaser decken dagegen abhängig vom verwendeten Farbstoff und Pumplaser einen weiten Frequenzbereich ab. Am IAP Kühlungsborn stehen Farbstofflaser zur Verfügung, die prinzipiell auf jede Wellenlänge von 300nm-800nm eingestellt werden können.

Farbstofflaser können auf eine Resonanzwellenlänge der anzuregenden Teilchen eingestellt werden. Zur Erzeugung dieser Wellenlängen werden verschiedene Farbstoffe, meist durch "optisches Pumpen" angeregt und emittieren bevorzugt auf ihrer Resonanzwellenlänge. Allerdings ist die erreichbare Effizienz des Lasers nicht für jeden Farbstoff gleich. Je schmalbandiger der verwendete Laser ist, desto effektiver kann eine bestimmte Resonanzfrequenz angeregt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Energieübergänge sollten sich also im Rahmen der erreichbaren Frequenzen für verschiedene geeignete Lasertypen befinden, und die Absorption bestimmter Wellenlängen in unteren Schichten der Atmosphäre beachten. Bei Wellenlängenbereichen von weniger als 300nm wird das Laserlicht stark von bestimmten Spezies absorbiert, so dass Messungen hier schwierig werden. Ab 800nm Wellenlänge werden die meisten Sensoren zur Detektion der gestreuten Photonen recht unempfindlich. Das ist der Grund, warum sich diese Arbeit auf den Wellenlängenbereich von 300nm-800nm konzentriert.

## 2.2 Untersuchte Teilchen

In dieser Arbeit werden verschiedene, für das Verständnis der Atmosphäre wichtige Gase untersucht. Atome weisen bei Resonanzrückstreuung meist einen größeren Wirkungsquerschnitt auf und werden daher bevorzugt.

### 2.2.1 Atome

In der Mesosphäre gibt es aufgrund des Eintrages von kosmischer Staub und Meteoroiden eine Metallschicht, in welcher verschiedene Metalle in atomarer und molekularer Form vorkommen. Die Zusammensetzung dieses Staubs wird ähnlich der Zusammensetzung von Meteoritenfunden angenommen. Diese bestehen unter anderem aus Eisen, Magnesium, Natrium, Calcium, Kalium und Aluminium [Alpers, 1993].

Im Gegensatz zu Molekülen haben Atome aufgrund ihrer geringen Ausdehnung keine messbare Rotations- oder Schwingungsenergie. Ihre Energiespektren sind diskret, was für die einzelnen Linien wiederum hohe Übergangswahrscheinlichkeiten zur Folge hat. Atome nehmen Energie durch die Anregung äußerer Hüllenelektronen auf. Diese können mit der Resonanzanregung im Bohrschen Atommodell auf diskrete Energien (reelle Energieniveaus) angehoben werden und gehen unter Aussendung von Photonen in den Grundzustand zurück.

Erfolgreiche Messungen wurden in Kühlungsborn bereits an Kalium [V. ESKA, 1998], Eisen [Gerding, 2000], Calcium [Gerding, 2000] und Natrium [Gerding, 2000] durchgeführt.

### 2.2.2 Moleküle

Außer den Metallatomen werden in dieser Arbeit molekulare Gase betrachtet. Die Hauptbestandteile der Mesosphäre sind Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Außerdem gibt es verschiedene Spurengase in einer Konzentration von unter 0,038% bzw. 380ppm.

Die chemischen Prozesse in der Mesosphäre sind noch nicht bis ins Detail erfasst, so dass man über die Häufigkeit vorkommender Moleküle und Ionen teils nur spekulieren kann.

Moleküle können die Energie des Lasers durch unterschiedliche Anregungsarten aufnehmen. Sie können sowohl elektronisch als auch zu Rotation oder Schwingungen (Vibration) angeregt werden. Dabei ergeben sich unterschiedlich aussehende Spektren, je nach Anzahl der Freiheitsgrade dieser Anregungsmoden.

Zweiatomige Moleküle haben zum Beispiel nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, da eine Rotation um ihre Längsachse keinen nennenswerten Energiebeitrag liefert. Dreiatomige, nicht linear aufgebaute Moleküle (z.B.  $H_2O$ ) haben dagegen drei Rotationsfreiheitsgrade und eine Vielzahl an Schwingungsfreiheitsgraden.

Der Energieübergang bei Molekülen ist oft kein reiner Elektronenanregungs-, Vibrations- oder Rotationsübergang, sondern eine Mischung aus diesen (siehe Abb. 3). Die eigentlich diskreten Elektronenübergänge verlaufen so aufgrund der Kombinationsmöglichkeiten mit Vibrations- und Rotationsübergängen zu Bandenspektren, bei welchen die Anregungsenergie breitbandig wieder abgegeben wird. Die einzelnen Energieübergänge

sind daher unwahrscheinlicher und somit schwächer. Größere Moleküle haben zudem im Allgemeinen ihren größten Absorptionsquerschnitt bei Vibrations-Rotationsanregung im Infrarotbereich und sind im sichtbaren Spektralbereich kaum anregbar.

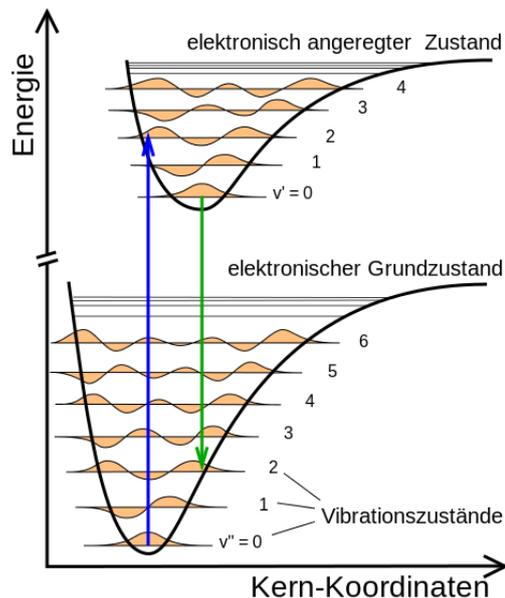


Abbildung 3: Abbildung eines elektronischen Übergangs in der Mischung mit Vibrationsenergien [Gabriel, 2007]. Die Frequenzen der elektronischen Übergänge mittelgroßer Luftmoleküle wie  $O_2$  und  $N_2$  liegen im Ultraviolettbereich ( $<200\text{nm}$ ) [Bäuerle, 2012]. Die in dieser Arbeit betrachteten Übergänge der Moleküle sind Schwingungs- und Rotationsübergänge, welche eine kleinere Übergangsenergie aufweisen. Aufgrund der Vielzahl dieser Übergänge sind aber deren Oszillatorstärken erheblich geringer als bei den Atomen.

Die Absorptionsfrequenzen elektronischer Anregungen von Molekülen im Grundzustand liegen im Allgemeinen im Ultraviolettbereich außerhalb des betrachteten Wellenlängenbereichs. Im untersuchten Frequenzbereich liegen nur Vibrations- und Rotationsübergänge mit kleinerem Wirkungsquerschnitt. Mit zunehmender Masse der einzelnen Atome liegen die ersten erreichbaren Energieniveaus immer weiter auseinander, die Anregungsenergien werden also immer größer (siehe Abb. 4).

## 2.3 Streuung

### 2.3.1 Rayleigh-Streuung

Den überwiegenden Anteil der Rayleighstreuung macht die Cabannesstreuung aus. Bei dieser Streuung wird ein Elektron durch das einfallende Photon auf ein höher liegendes virtuelles Energieniveau angehoben und relaxiert nach kurzer Zeit zurück in den Grundzustand. Der Rückstreuquerschnitt liegt bei atmosphärischen Bedingungen bei etwa  $4 \cdot 10^{-31} \text{m}^2/\text{sr}$  [Raute, 2008]. Diese Streuung setzt sich aus allen in

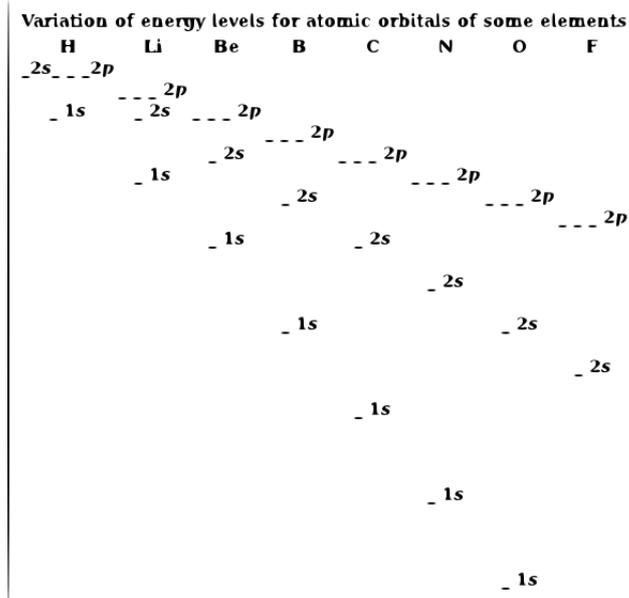


Abbildung 4: Mit steigender Ordnungszahl werden die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen erlaubten Zuständen immer größer, daher verschiebt sich das Spektrum der Elektronenanregung immer weiter ins Ultraviolette. Dies gilt auch für die elektronischen Übergänge von Molekülen, welche meist im Ultraviolettbereich liegen. Die Vibrations- Rotation-übergänge befinden sich dagegen im Allgemeinen im IR-Bereich.

der Atmosphäre vorhandenen Molekülen und Atomen zusammen.

Diese Streuung stellt auch das Mindestmaß an “Untergrundsignal” dar, d.h. der unabhängig von der Resonanzstreuung empfangenen Photonen. Eine Untersuchung eines Spurengases mit einem Resonanzrückstreuquerschnitt unterhalb dieses Rayleigh-Streuquerschnitts ist also prinzipiell nicht möglich, wenn die Resonanzrückstreuung des Spurengases viel geringer als die Rayleighstreuung der Summe der Moleküle ist.

### 2.3.2 Resonanzstreuung

Diese Bachelorarbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Resonanzrückstreuung. Bei dieser Streuungsart wird ein Elektron durch einfallende, monochromatische Strahlung des LIDAR-Lasers auf ein höheres reelles Energieniveau angeregt und relaxiert nach kurzer Zeit zurück in den Grundzustand. Dabei sind die Rückstreuquerschnitte oft erheblich höher als bei der Rayleighstreuung. Daher werden aktuelle Messungen an Spezies durchgeführt, deren Resonanzrückstreuungsfrequenzen mit dem LIDAR-Laser angeregt werden können.

Nach [Fricke, 1985] gilt für die Berechnung der Rückstreuquerschnitte:

$$\sigma(\lambda, \Omega) = \lambda_0^2 q(\Omega) f_0 \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m_e c^2} \sqrt{\frac{D}{\pi T}} e^{-D(\lambda - \lambda_0)^2 / T} \quad (1)$$

Hierbei ist die Größe  $D$  :

$$D = \frac{c^2 m_{\text{Teilchen}}}{2k} \quad (2)$$

Folgende Größen fließen in die Berechnung mit ein:

Symbol	Erklärung	Zahlwert
$\sigma$	differentieller Rückstreuquerschnitt	$[\frac{m^2}{sr}]$
$e$	Elementarladung	$1.6021829 \cdot 10^{-19} [C]$
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons	$9.109534 \cdot 10^{-31} [kg]$
$k$	Boltzmann-Konstante	$1.380622 \cdot 10^{-23} [J/K]$
$c$	Lichtgeschwindigkeit	$2.997925 \cdot 10^8 [\frac{m}{s}]$
$\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante	$8.8541878 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$
$\Omega$	Streuwinkel	$180^\circ$
$f_0$	Oszillatorstärke	Datenbanken
$T$	Temperatur[K]	150K, 200K, 250K
$q(\Omega)$	Geometrischer Faktor der Abstrahlung	(=1)
$\lambda_0$	Zentralwellenlänge des Übergangs [nm]	Datenbanken

Eine eventuelle Linienverbreiterung aufgrund des Dopplereffekts, der Energieunschärfe oder einer Hyperfeinstruktur muss erst bei der technischen Realisierung der Messung beachtet werden und hängt dann von der Temperatur, Wellenlänge und Entartung ab. Für den Vergleich der Rückstreuquerschnitte spielt dies noch keine große Rolle, sind doch im Allgemeinen ähnliche Werte für die untersuchten Spezies zu erwarten.

Es wird hier nur das Maximum der Rückstreuung verglichen, also statt eines Gauß-Profiles der Fall  $\lambda = \lambda_0 \Rightarrow e^{-D(\lambda - \lambda_0)^2/T} = 1$  betrachtet.

$q(\Omega)$  ist der geometrische Faktor der Abstrahlung. Dieser stellt eine Richtungsabhängigkeit des emittierten Signals von der Anrichtungsrichtung dar. Bei großen Molekülen aus vielen Atomen weicht dieser Faktor erheblich von 1 ab, bei den hier betrachteten Atomen und Molekülen ist eine Abweichung von ungefähr  $\pm 20\%$  zu erwarten. Da der Einfluss auf die Größenordnung des Rückstreusignals also gering ist, wird der geometrische Faktor der Abstrahlung hier vereinfacht  $q(\Omega) = 1$  gesetzt.

## 2.4 Anregungszustand der Teilchen (Boltzmann-Statistik)

Um eine Resonanzanregung zu erzeugen, muss zuerst einmal der aktuelle elektronische Zustand des Teilchens und die Energiedifferenz zu einem anderen Zustand bekannt sein. Diese Daten lassen sich aus atomphysikalischen oder molekülphysikalischen Modellen berechnen und sind in Datenbanken vom National Institute of Standards and Technology [NIST, 2011] oder der high-resolution transmission molecular absorption database [HITRAN, 2008] zu finden.

Der Anregungszustand von Teilchen ist von der Temperatur abhängig und kann aus der Boltzmann-Statistik ermittelt werden. Demnach ist der wahrscheinlichste Zustand für Atome immer jener mit der geringsten Energie.

Für Atome ist die einzige mögliche energetische Anregung die elektronische Anregung. Daher sind die Rückstreuquerschnitte der Resonanzanregung im allgemeinen auch höher als bei Molekülen, die Abstrahlung von Energie erfolgt auf wenige diskrete Energieniveaus (Abb. 5).

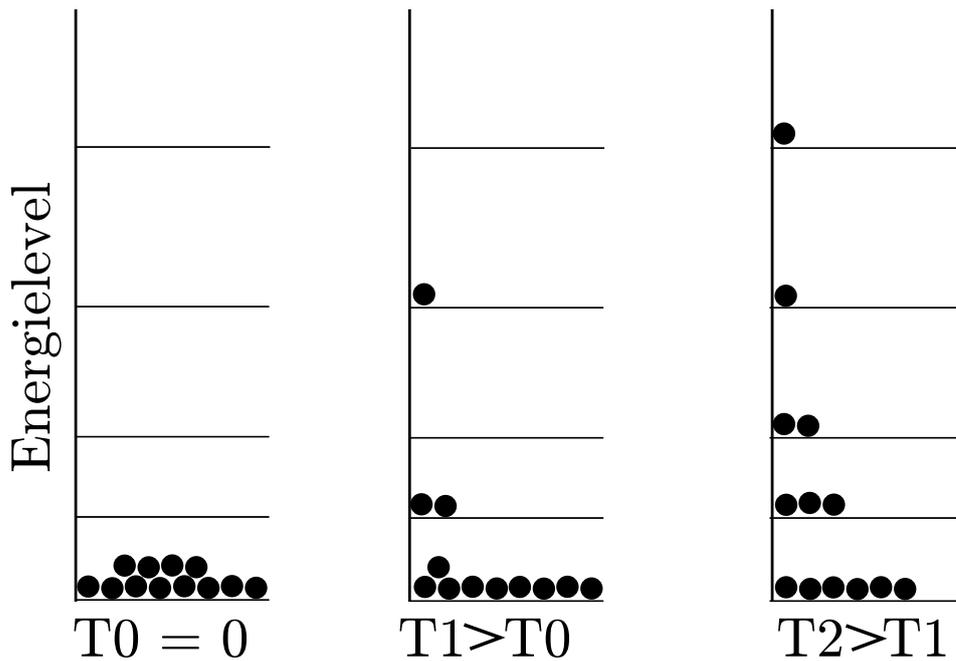


Abbildung 5: Boltzmann-Funktion der Energieniveaus eines Atoms

Nach der Boltzmann-Statistik gilt für das Verhältnis der Teilchenzahlen in unterschiedlichen Anregungszuständen  $E$ :

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right) \quad (3)$$

Um nun die Gesamtwahrscheinlichkeit eines einzelnen Teilchenanregungszustands herauszufinden, muss durch die Zustandssumme geteilt werden. Diese Summe setzt sich aus allen besetzbaren Energiezuständen zusammen und hat hier die Funktion eines Normierungsfaktors für die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Der nachfolgende Faktor ist also direkt als Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes  $E_i$  bei der Temperatur  $T$  zu interpretieren.

$$P(E_i) = \frac{N(E_i)}{N_{ges}} = \frac{1}{\sum g_l e^{-E_l/kT}} \cdot g_i \cdot e^{-E_i/kT} \quad (4)$$

Die Zustandssumme lautet:

$$Z = \sum_l g_l e^{-E_l/kT} \quad (5)$$

Prinzipiell müssten nun alle Energieniveaus in diese Berechnung mit einfließen. Für Atome ergibt sich aufgrund der begrenzten Anzahl an Anregungszuständen und der raschen Abnahme der e-Funktion aber schon eine gute Näherungsgenauigkeit der Zustandssumme, wenn nur die niederenergetischsten Zustände aufsummiert werden. Für Moleküle sind die temperaturabhängigen Zustandssummen aus numerischer Summation aller Energieniveaus z.B. aus der HITRAN-Datenbank zu entnehmen (siehe Abb. 6). Letztlich geht aus dieser Statistik wieder eine weitere Aufteilung der Teilchenmenge in Teilchen mit verschiedenen Anregungsniveaus hervor.

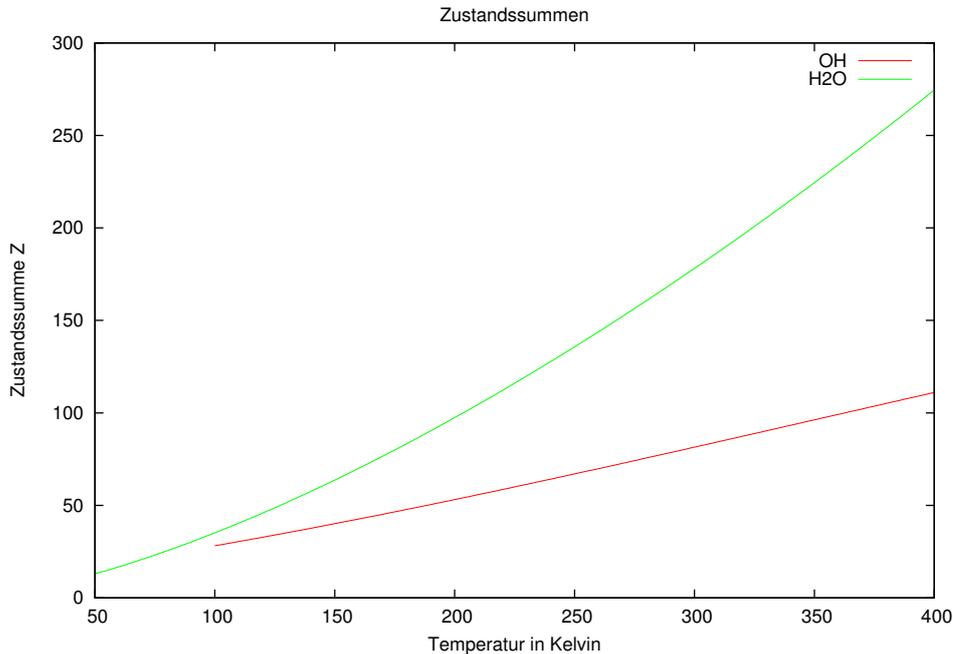


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme, mit Daten aus [HITRAN-Datenbank, 2008]. Mit steigender Temperatur wird die Besetzungswahrscheinlichkeit höherer Energieniveaus immer größer, das heißt immer mehr Teilchen sind nicht im Grundzustand, sondern angeregt. Die Zustandssumme wird mit der Temperatur größer.

Resonante Anregung kann aufgrund der monochromatischen Natur des Lasers immer nur mit den Teilchen eines bestimmten Anregungszustandes einer bestimmten Spezies erzielt werden. Daher wird der Rückstreuquerschnitt für eine verbesserte Vergleichbarkeit der Intensität mit der Wahrscheinlichkeit des elektronischen Teilchenzustandes multipliziert:

$$P_i = \frac{N(E_i)}{N_{ges}}$$

Mit der Boltzmann-Statistik kommt eine starke Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten ins Spiel, so dass sich die Berechnung der Rückstreuung nicht mehr nur nach der maximalen Dichte, sondern als zweitem Faktor auch nach dem Temperaturverlauf der Atmosphäre zu richten hat.

### 3 Methodik

Die Voraussage der Eignung bestimmter Spezies zur LIDAR-Untersuchung erfordert die Berücksichtigung vieler verschiedener Faktoren. In diesem Extremwertproblem mit vielen Unbekannten wurden die wichtigsten Faktoren betrachtet (siehe 3.1), aufgrund der Vielzahl an ausgewerteten Daten müssen bei der Berechnung aber auch einige wohlbegründete Näherungen oder Vereinfachungen gemacht werden (siehe 3.2).

### 3.1 Berücksichtigte beeinflussende Faktoren

Folgende Faktoren werden in der Berechnung der gewichteten Rückstreuquerschnitte berücksichtigt.

#### 3.1.1 Untersuchte Stoffe und ihre Häufigkeit

In ca. 90 km Höhe in der Atmosphäre befindet sich eine sogenannte Metallschicht, eine Luftschicht in der vermehrt Metallatome zu finden sind.

An atomaren Metallen wie Kalium und Eisen werden bereits erfolgreich LIDAR-Messungen in der Mesosphäre durchgeführt. Daher sind in der Liste der untersuchten Stoffe weitere, häufige Metalle zu finden. Die genaue Konzentration verschiedener Metalle in der Mesosphäre ist bislang unbekannt. Es wird angenommen, dass Metalle hauptsächlich durch den Eintrag von kosmischen Staub in die Mesosphäre gelangen. Über den aus bisherigen Messungen bekannten Anteil an Eisen und Kalium in der Metallschicht der Mesosphäre und der bekannten Zusammensetzung von Staub und verschiedenen Meteoroiden kann auf die Häufigkeit dieser Metallatome geschlossen werden.

Neben diesen Metallatomen sind Moleküle und Atome interessant, welche natürliche Bestandteile der Atmosphäre darstellen oder durch chemische Reaktionen kurzfristig gebildet werden. Der Anteil an atomarem Sauerstoff nimmt mit der Höhe zu, seine höchste Absolutdichte ist in einer Höhe von ca. 95km erreicht. Das intensive Leuchten der Sauerstoffatome während des Auftretens einer Aurora legt eine Anregbarkeit im optischen Spektralbereich nahe.

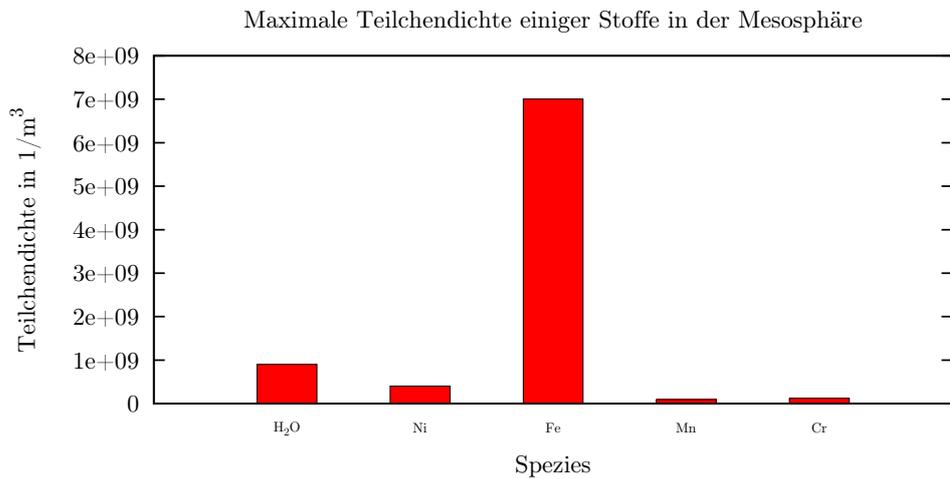
Wasser findet sich noch in Höhenbereichen von rund 83km und kann bei extremen Temperaturen im Sommer ( $\sim 145\text{K}$ ) in der Mesosphäre die Beobachtung von Noctilucent Clouds ermöglichen. Die Antikorrelation der NLCs mit der Metalldichte und die empfindliche Reaktion der NLC auf Temperatur- und Wasserdampfänderungen machen diese Beobachtungen interessant.

Das Radikal OH tritt bei einer Vielzahl von chemischen Reaktionen in der Atmosphäre auf, eine direkte Messung mit dem LIDAR könnte also interessante Einblicke in die Prozesse der Mesosphäre geben.

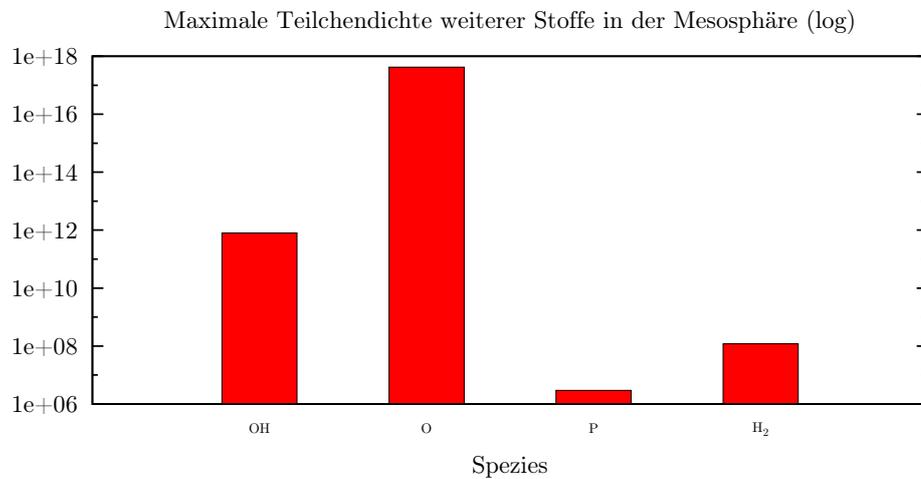
Für eine Übersicht der Untersuchten Stoffe und ihrer Häufigkeiten siehe Abb. 7.

#### 3.1.2 Höhenabhängige Dichteverteilung

Die Dichte der Erdatmosphäre nimmt mit der Höhe exponentiell ab. Die absoluten Teilchendichten bestimmter Spezies weisen jedoch einige Besonderheiten auf. Der Verlauf der Teilchendichten mit der Höhe ist in Abbildung 8 dargestellt.



Maximale Teilchendichten von Wassermolekülen, Nickelatomen, Eisenatomen, Manganatomen und Chromatomen in der Mesosphäre.



Absolute Teilchenhäufigkeiten von Hydroxyl-Radikal, atomarem Sauerstoff, Phosphor und Wasserstoffmolekülen mit logarithmischer y-Achse.

Abbildung 7: Balkendiagramme der Maximalhäufigkeiten verschiedener Stoffe in der Mesosphäre

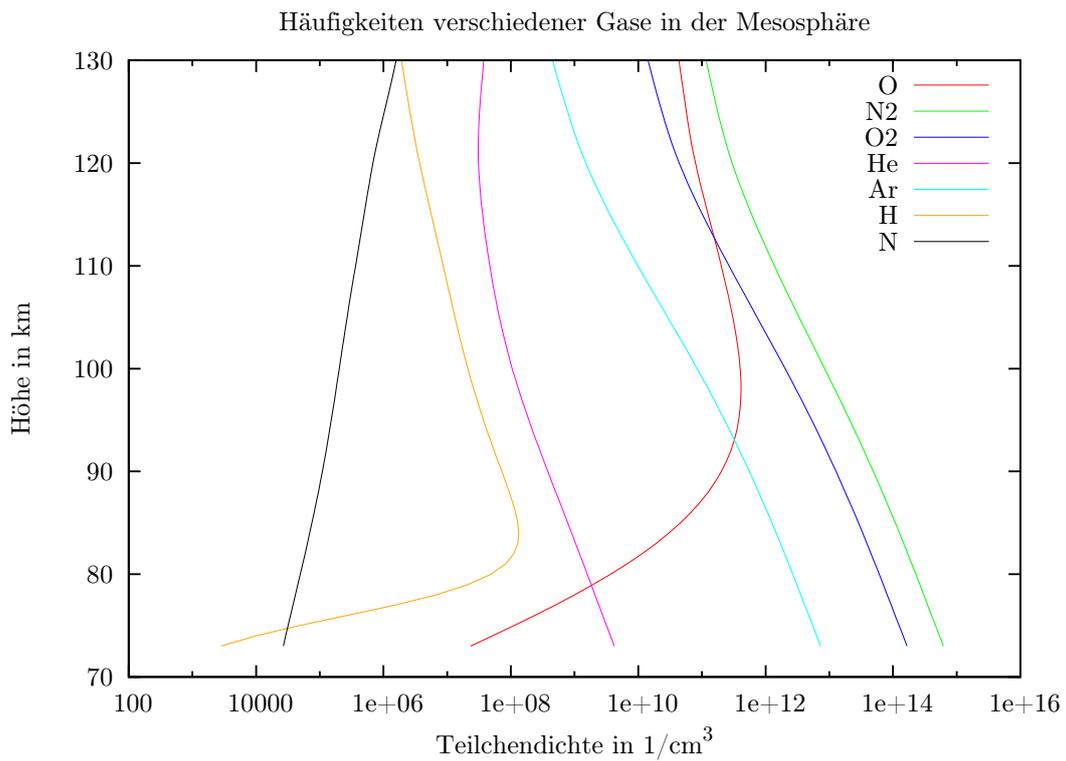


Abbildung 8: Dichteprofil unterschiedlicher Stoffe mit der Höhe nach [Hedin, 1991]. Die absolute Massendichte der Stoffe und die absolute Teilchendichte nehmen mit der Höhe ab. Aufgrund des zunehmenden Ionisierungsgrades der Gase in der Höhe findet man in Höhen oberhalb von 80km vermehrt atomar vorliegende Gase wie atomaren Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff.

Stoff	Maximaldichte in $\frac{1}{m^3}$	Höhe der Maximaldichte
<i>OH</i>	$8 \cdot 10^{11}$ [Brinksma, 1998]	~78km
<i>H<sub>2</sub>O</i>	$9 \cdot 10^8$ [Fricke, 1985]	~
<i>Ni</i>	$4 \cdot 10^8$ [Alpers, 1993]	~93km
<i>Fe</i>	$7 \cdot 10^9$ [Alpers, 1993]	~93km
<i>O</i>	$4.226 \cdot 10^{17}$ [Fricke, 1985]	~95km
<i>Mn</i>	$9.1 \cdot 10^7$ [Alpers, 1993]	~93km
<i>Cr</i>	$1.2 \cdot 10^8$ [Alpers, 1993]	~93km
<i>H<sub>2</sub></i>	$1.2 \cdot 10^8$ [Fricke, 1985]	~83km
<i>P</i>	$29.7 \cdot 10^5$ [Wolf, 2001]	~93km

### 3.1.3 Dichteschwankungen der Stoffe

Die Dichte der Atmosphäre ist in ständigem Wandel. Sowohl kurzskalige Änderungen wie das Wetter, Schwerewellen oder der Tag/Nachtrhythmus als auch eine langfristige Änderung mit den Jahreszeiten bestimmt das Auftreten verschiedener Moleküle und Atome. So wurden mit LIDARs bereits auf Verdampfungsspuren von Meteoriden geschlossen [Höffner J., 2004], oder es kann das Auftreten von OH nur bei einem ganz bestimmten Sonnenstand beobachtet werden [E.J. Brinksma, 1998].

### 3.1.4 Temperatur

Die Temperatur nimmt auf verschiedene Weise Einfluss auf die gewichteten Rückstreuquerschnitte.

Sowohl die angegebene Formel des Rückstreuquerschnittes (1), als auch die Besetzung der Zustände nach der Boltzmann-Statistik ist direkt temperaturabhängig. Um den Schwankungen der Temperatur mit den Jahreszeiten und der Messhöhe innerhalb der Mesosphäre gerecht zu werden, werden die Ergebnisse bei Temperaturen von 150K, 200K, 250K angegeben. Niedrige Temperaturen im Bereich von 150K werden in den Sommermonaten in der Mesosphäre erreicht. Höhere Temperaturen wie 250K sind in der Mesosphäre häufiger im Winterhalbjahr zu erwarten.

Temperaturabhängig ist also das Anregungsniveau der Stoffe nach Boltzmann, aber auch die Reaktionsrate zwischen Stoffen. Ebenso ist die Temperatur z.B. ausschlaggebend für den Aggregatzustand des Wassers in der Atmosphäre.

### 3.1.5 Einfluss der Wellenlänge

Die Wellenlänge muss aufgrund der Energiequantelung picometergenau auf die Energieniveaus der anzuregenden Atome oder Moleküle passen. Die Formel zur Berechnung der Rückstreuquerschnitte (1) ist Abhängig von der Wellenlänge. Außerdem wird die Wellenlänge so gewählt, dass sie möglichst wenig durch andere Stoffe absorbiert wird.

### 3.1.6 Übergangswahrscheinlichkeiten von Energieniveaus

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energieniveaus ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Suche nach geeigneten Anregungsfrequenzen. Sie ist propor-

tional zur Oszillatorstärke. Anschaulich gibt diese an, wie oft das Molekül in einer Zeitspanne angeregt werden kann, und die aufgenommene Energie wieder abstrahlt. Je größer dieser Wert, desto größere Rückstreuung ist grundsätzlich zu erwarten.

Beim Elektronenübergang gibt es sowohl bei Molekülen als auch bei Atomen die gleichen quantenmechanischen Auswahlregeln für den Übergang zwischen zwei Energieniveaus. Grundsätzlich sind Atome aufgrund der diskreten, starken Spektrallinien zur Resonanzanregung aber besser geeignet (siehe Abb. 9).

## 3.2 Vernachlässigte/Vereinfachte Faktoren

Aufgrund der Komplexität der Rechnungen und des geringen Einflusses auf das Endergebnis wurden einige Faktoren vernachlässigt. Nach der Auswahl eines bestimmten Energieübergangs zur Lidarmessung kann es aber lohnend sein, auch diese Faktoren zur genaueren Abschätzung der Intensität zu betrachten.

### 3.2.1 Absorption bei Hin- und Rückweg des Lichtstrahls

Die Absorption des Lasers in den tieferen Atmosphärenschichten wird nur dadurch beachtet, dass die hier vorliegenden Untersuchungen den Wellenlängenbereich von 300-800nm abdecken. In diesem Bereich ist die Absorption durch Rayleigh-Streuung in der Atmosphäre recht gering (siehe Abb. 10), allerdings ist auf den Resonanzfrequenzen von häufigen Stoffen große Absorption zu erwarten.

### 3.2.2 Untergrund durch andere Streuquellen

Vor allem am Tage ist durch das Sonnenlicht eine ständige Untergrundstrahlung vorhanden. Durch Verwendung von sehr schmalbandigen Filtern und hohen Laserintensitäten kann das Signal bestmöglich vom Untergrund getrennt werden. Bei zu geringen Rückstreuintensitäten ist dies allerdings nicht mehr möglich. Messungen mit kleinem Rückstreuquerschnitt werden bevorzugt nachts durchgeführt. Durch die Integration der Messungen über eine lange Zeit können auch noch kleine Konzentrationen gemessen werden.

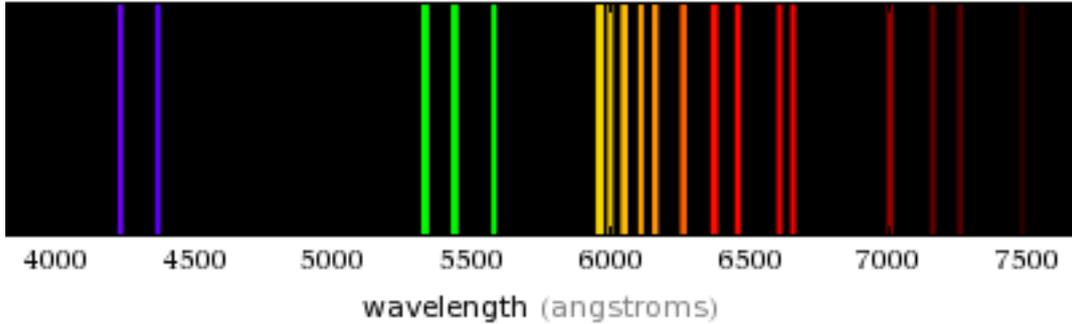
### 3.2.3 Messapparateabhängige Parameter

Hochenergetische, kurzwellige Strahlung ist prinzipiell einfacher mit Messensoren zu detektieren als langwelligere, niederenergetische Strahlung. Außerdem sind sowohl die meisten Laser als auch die Detektoren im IR-Bereich ineffizienter als im UV/VIS-Bereich (siehe Abb. 11).

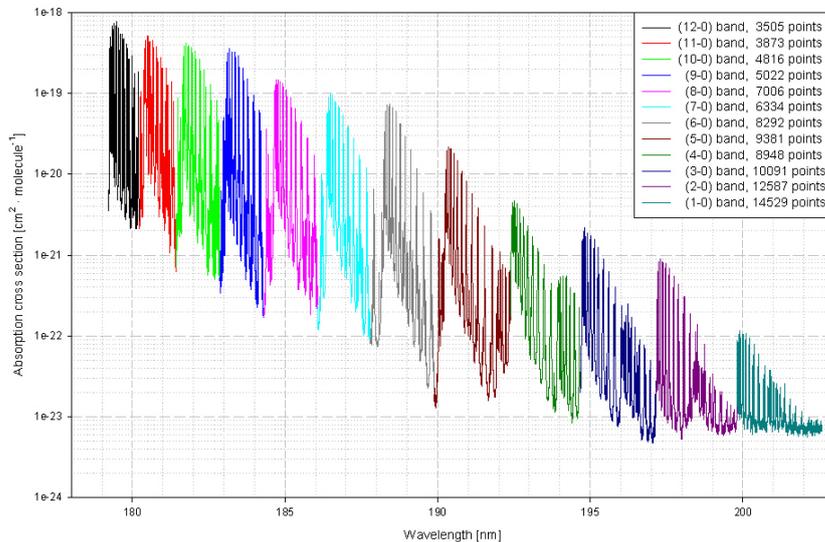
### 3.2.4 Rückstreuquerschnittssymmetrie

Bei Bestrahlung der Stoffe von einer Raumrichtung, ist keine vollkommen gleichverteilte Streuung in alle Raumrichtungen gegeben. Insbesondere bei kurzen Halbwertzeiten der Anregung  $\tau_s$ , ist die Aussendung eines Photons in der gleichen Richtung wie der eingehende Laserstrahl (also gen Himmel) wahrscheinlicher als eine Rückstreuung zum Empfangsgerät. Dies macht beispielsweise bei Eisen einen Faktor von max.

## 1. Diskretes Spektrum des atomaren Sauerstoffes



## 2. Bandenspektrum des molekularen Sauerstoffes



Absorption cross sections in the Schumann-Runge region of oxygen  $\text{O}_2$  at 300 K,  
Yoshino et al., Planet. Space Sci. 40 (1992) 185

Abbildung 9: typisches Rückstreuungsspektrum von Molekülen und Atomen im Vergleich. Während atomarer Sauerstoff einzelne klare Linien aufweist [Ralchenko, 2012], ist das Molekülspektrum in einzelne Banden aufgeteilt. In den verschiedenen Farben markiert sind hier die Elektronenübergänge. Diese weisen viele Maxima auf, da jeder Elektronenübergang auch mit dem Übergang in einen anderen Vibrationszustand einhergehen kann. Die hier gezeigten elektronischen Übergänge sind zudem zu kurzweilig für die Lidarmessung, es kommen also bei der Resonanzrückstreuung ausschließlich reine Rotations-Vibrationsübergänge in Betracht. Das gilt auch für die anderen untersuchten Moleküle.

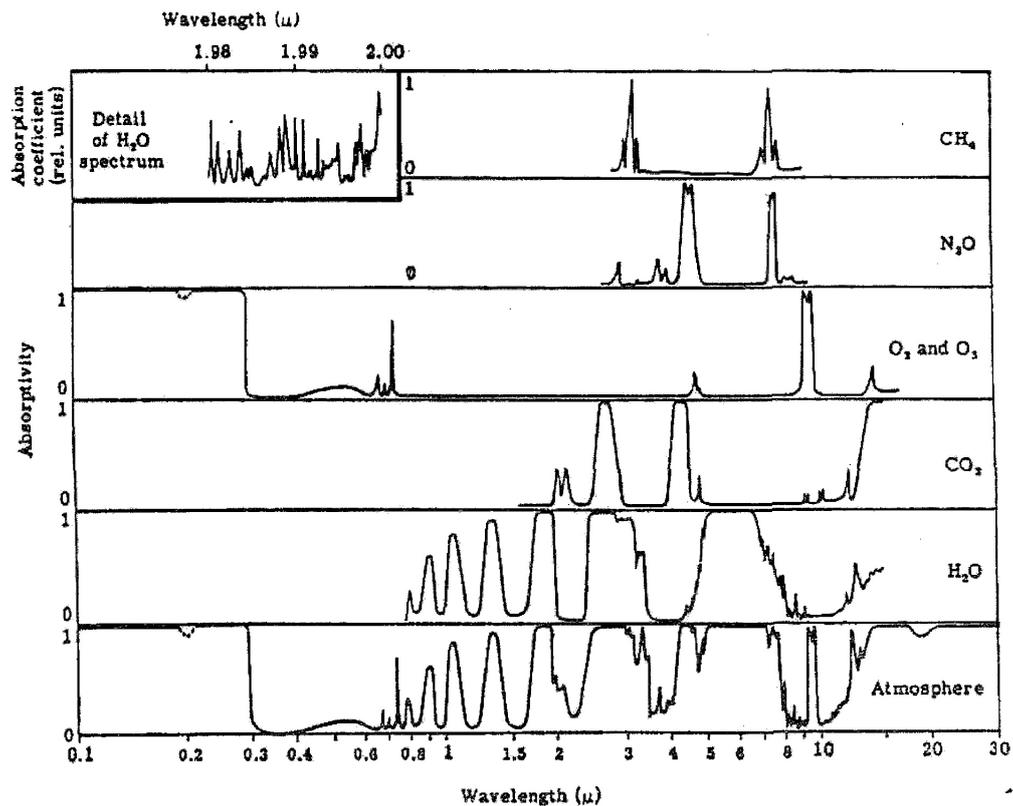


Abbildung 10: [Abb. Klaus, 2001] Den Wellenlängenbereich von 300nm-800nm nennt man auch "Atmosphärisches Fenster", da das Licht dieser Wellenlängen wird nur wenig von den atmosphärischen Gasen absorbiert wird. Einzig die Chappuis-Bänder, ein diffuses Liniensystem des Ozons absorbiert schwach zwischen 375nm und 650nm Wellenlänge.

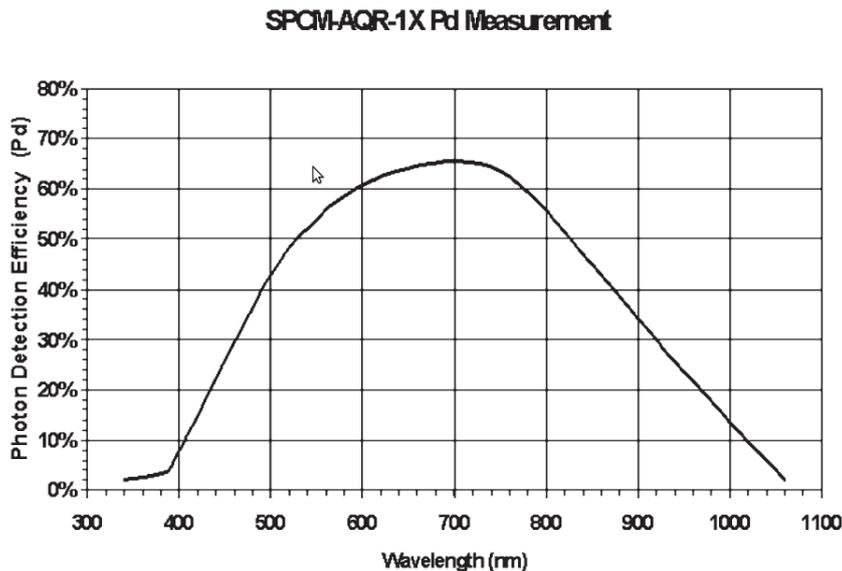


Abbildung 11: Photonendetektierungseffizienz über Die Wellenlänge aufgetragen. Aus einem technischen Datenblatt eines Photonendetektors [Optoelectronics].

1.2 aus. Die Berechnung dieser Symmetrie erfordert für jeden quantenmechanischen Zustand eines Moleküls eine recht langwierige und komplizierte Berechnung, welche auf die Größenordnung des Ergebnisses aber nur einen begrenzten Einfluss hat. Bei größerer Halbwertsdauer der Anregung wird dieser Faktor geringer. Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe mit einer längeren mittleren Lebensdauer der Anregung als Eisen ist der Fehler der berechneten Rückstreuquerschnitte geringer als 20%.

### 3.2.5 Andere Arten der Rückstreuung

Neben der untersuchten Resonanzrückstreuung gibt es noch weitere Rückstreuungsarten. Diese tragen zum Untergrund des Messsignals bei. Die Stärke der Rayleighstreuung ist im Allgemeinen einige Größenordnungen kleiner als die Stärke der Resonanzrückstreuung. Allerdings ist die Rayleighstreuung weitgehend frequenzunabhängig und daher tragen alle Moleküle bei. Bei der Messung seltener Spezies in der Atmosphäre kann die Rayleighstreuung das Signal also durchaus überdecken.

## 4 Ergebnis - Gewichtete Rückstreuquerschnitte

Für einen aussagekräftigen Vergleich der Rückstreuquerschnitte werden diese nun in folgender Weise berechnet:

$$\sigma_g = \sigma \cdot \rho \cdot P(E_i) \cdot I_{Isotop} \quad (6)$$

mit den folgenden Größen:

$\sigma_g(m, T, f, \rho, P, I)$	gewichteter Rückstreuquerschnitt
$\sigma(m, T, f)$	Rückstreuquerschnitt eines bestimmte Übergangs
$\rho$	absolute Teilchendichte der anregbaren Teilchen
$P(E_i)$	Wahrschkt. Teilchen im mit $f_{res}$ anregbaren Zustand anzutreffen
$I_{Isotop}$	Anteil des anregbaren Isotopes in der Massendichte $\rho$

Damit wird das zu erwartende Signal verschiedener Spezies mit unterschiedlichen Rückstreuquerschnitten und Häufigkeiten vergleichbar. Die den Übergängen zugeordneten Wellenlängen sind jeweils in Luft angegeben ( $\lambda = \lambda_{Air}$ ).

Das Verfahren für die Berechnung wird im folgenden einmal am Beispiel von atomarem Sauerstoff ausführlich dargestellt. Danach wird Eisen als Referenz für die gewichteten Rückstreuquerschnitte der anderen Stoffe behandelt, denn Eisenatome wurden schon erfolgreich in LIDAR Messungen verwendet. Es folgt die Betrachtung weiterer Metallatome und schließlich einiger Moleküle.

#### 4.1 Sauerstoff (O)

Atomarer Sauerstoff hat die Elektronenkonfiguration:

$$1s^2 2s^2 2p^4$$

Besetzung der Schalen nach dem Pauli-Ausschlussprinzip und den Hundschen Regeln:

$$1s^2 \boxed{\uparrow\downarrow} 2s^2 \boxed{\uparrow\downarrow} 2p^4 \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$$

Damit ergibt sich für die Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl	$n = 2$
Drehimpulsquantenzahl	$L = \sum l_i = 1$
Spinquantenzahl	$S = \sum s_i = 1$
Gesamtdrehimpuls	$J =  L + S  = 2$
Spinmultiplizität	$2s + 1 = 3$

Für das Termsymbol nach dem Schema  $n^{2s+1}L_J$  ergibt sich damit:  $2^3P_2$

Nun kann der Gesamtdrehimpuls  $J$  aber die Werte  $J = 0, 1, 2$  annehmen, also spaltet dieses Energieniveau auf (Spin-Bahn-Kopplung) in die Unterstruktur  $2^3P_0$ ,  $2^3P_1$ , und  $2^3P_2$ .

Desweiteren kann das Sauerstoffatom angeregt werden, zum Beispiel durch ein Photon passender Wellenlänge. Die energetisch erste Anregung wäre die Verschiebung eines Elektrons ins  $3S$  Orbital, so dass die Elektronenkonfiguration nun folgendermaßen aussehen müsste.

1. Möglichkeit:  $1s^2 2s^2 3p^3 3s^1$  mit Drehimpulsaddition, also im Zustand  $3s^5S$
2. Möglichkeit:  $1s^2 2s^2 3p^3 3s^1$  mit Drehimpulsabstraktion, also im Zustand  $3s^3S$

Vergleichbare Möglichkeiten gibt es auch für die nächsthöhere 3p-Schale, also die  $3p^3P$  und  $3p^5P$  Zustände.

Auswahlregeln	
Bahndrehimpuls L	$\Delta L = \pm 1$
Spinquantenzahl S	$\Delta S = 0$
Magnetquantenzahl M	$\Delta M = 0, \pm 1$

Nach dem MSIS90-Modell befindet sich die größte Sauerstoffdichte bei 98km mit  $4.226e11cm^{-3}$ , bei einer Temperatur von 240K ist die Besetzung der elektronischen Zustände nach Boltzmann (4) folgendermaßen gegeben:

Zustand	Wahrscheinlichkeit
${}^3P_0$	0.0401
${}^3P_1$	0.1817
${}^3P_2$	0.7781

In der NIST Atomic Spectra Database wurden mit der Hilfe eines Computerskriptes die Übergänge auf die relevanten Energieniveaus herausgefiltert.

Der einzige Übergang auf einen dieser Zustände (mit passender Übergangswellenlänge von ungefähr 300nm-800nm) liegt bei 297.229 nm.

Wellenlänge	g_i	g_k	f	E_i	E_k
297.229nm	8	8	$3.33 \cdot 10^{-11}$	$2s^22p^4({}^3P_1)$	$2s^22p^4({}^1S_0)$

Für die gewichtete Rückstreuung ergibt sich hier:

$P(E_i) \cdot \rho(O) \cdot \sigma(\Omega) = (0.1817) \cdot (4.116 \cdot 10^{17} m^{-3}) \cdot (1.7233 \cdot 10^{-27} \frac{m^2}{sr}) = 1.289 \cdot 10^{-10} \frac{1}{m \cdot sr}$   
mit einer Zustandssumme von  $Z=6.7$  in guter Übereinstimmung eigener Rechnung nach (5) und der HITRAN-Datenbank.

Wellenlänge	Temperatur	gewichteter Rückstreuquerschnitt
297.229nm	150K	$1.80 \cdot 10^{-10} \frac{1}{m \cdot sr}$
	200K	$1.56 \cdot 10^{-10} \frac{1}{m \cdot sr}$
	250K	$1.40 \cdot 10^{-10} \frac{1}{m \cdot sr}$

## 4.2 Eisen (Fe)

Der Rückstreukoeffizient des Übergangs  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5D_4$  ist zu  $3.88 \cdot 10^{-18} \frac{m^2}{sr}$  [Alpers, 1993] bekannt. Der Grundzustand ist  $3d^64s^2$ . Die niedrigsten Energieniveaus von atomarem Eisen sind  ${}^5D_4$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_0$ . Die Besetzung dieser Niveaus ist nach der Boltzmann-Statistik:

Zustand	Energie in Wellenzahlen	Wahrscheinlichkeit
${}^5D_4$	$0.00cm^{-1}$	93.077%
${}^5D_3$	$415.933cm^{-1}$	5.983%
${}^5D_2$	$704.007cm^{-1}$	0.760%
${}^5D_1$	$888.132cm^{-1}$	0.151%
${}^5D_0$	$978.074cm^{-1}$	0.029%

Die verwendete Temperatur beträgt hier 200K.

Als Eisendichte wird  $7000cm^{-3}$  verwendet [Alpers, 1993].

Für die gewichtete Rückstreuung ergibt sich hier:

$$P(E_i) \cdot \rho(O) \cdot \sigma(\Omega) = (0.9308) \cdot (7000 \cdot 10^6 m^{-3}) \cdot (3.88 \cdot 10^{-18} \frac{m^2}{sr}) = 2.53 \cdot 10^{-8} \frac{m}{sr}$$

Dieser Wert für eine bereits bei LIDAR-Messungen verwendeten Linie soll im folgenden als Vergleichsgröße für andere Spezies verwendet werden.

## 4.3 Nickel (Ni)

Nickel wurde mit einer Häufigkeit von 1.3% in chondritischen Meteoriten nachgewiesen.

68% des Nickels besteht aus dem Isotop ( $^{58}\text{Ni}$ ). Diese Betrachtung beschränkt sich auf dieses Isotop. Nickel besitzt recht niederenergetische elektronische Anregungen - nach der Boltzmann-Statistik ergeben sich die folgenden Wahrscheinlichkeiten für die Zustände:

Zustand	Energie in Wellenzahlen	Wahrscheinlichkeit
$^3D_2$	$879.9\text{cm}^{-1}$	0.23%
$^3D_3$	$204.79\text{cm}^{-1}$	18.52%
$^3F_4$	$0.0\text{cm}^{-1}$	81.25%

Die Betrachtung von Nickel beschränkt sich auf Übergänge auf diese (besonders häufig besetzten) Energieniveaus.

Es zeigt sich, dass alle Übergänge mit überdurchschnittlicher Oszillatorstärke den Grundzustand  $^3F_4$  beinhalten.

$$P(E_i) \cdot \rho(Ni) \cdot \sigma(\Omega) \cdot 0.68$$

$$\rho(Ni) = 4.8696 \cdot 10^{-4} \text{m}^{-3}$$

Wellenlänge	$g_i$	$g_k$	f	$E_i$	$E_k$
3232.96	9	11	0.014	$3d^8 4s^2(^3F_4)$	$3d^8 4s^1 4p^1(3G_5^0)$
3369.57	9	7	0.024	$3d^8 4s^2(^3F_4)$	$3d^9 4p^1(^{\circ})$
3391.05	9	9	0.011	$3d^8 4s^2(^3F_4)$	$3d^9 4^1(3F_4^0)$

Nach (1) gelten damit die folgenden gewichteten Rückstreuquerschnitte. Es sind die drei Linien mit maximaler gewichteter Rückstreuung bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen angegeben:

Wellenlänge in nm	Temperatur in K	gew. Rückstreuung in $\frac{1}{\text{m}\cdot\text{sr}}$
323.296	150	$7.17 \cdot 10^{-10}$
	200	$6.21 \cdot 10^{-10}$
	250	$5.56 \cdot 10^{-10}$
336.957	150	$1.33 \cdot 10^{-9}$
	200	$1.16 \cdot 10^{-9}$
	250	$1.03 \cdot 10^{-9}$
339.105	150	$6.19 \cdot 10^{-10}$
	200	$5.37 \cdot 10^{-10}$
	250	$4.80 \cdot 10^{-10}$

#### 4.4 Mangan ( $Mn$ )

Mangan hat in chondritischen Meteoriten einen Massenanteil von ungefähr 0.3% und ist vermutlich ebenfalls ein Bestandteil der Metallschicht der Mesosphäre.

Die erste elektronische Anregung von Mangan befindet sich bei einer Anregungsenergie von  $17052, 29\text{cm}^{-1}$ . Bei den hier behandelten Temperaturen ist der Anteil an angeregten Manganatomen nach der Boltzmann-Statistik verschwindend gering. Daher werden hier nur Übergänge vom Grundzustand betrachtet. Diese wurden aus der NIST-Datenbank [Linstrom, Mallard, 2011] entnommen.

Mangan zeigt im untersuchten Wellenlängenbereich folgende Rückstreuung:

Wellenlänge	g_i	g_k	f	E_i	E_k	A_ki
403.076	6	8	0.055	$[Ar]3d^5 4s^2 ({}^6S_{\frac{5}{2}})$	$3d^5 4s^1 4p^1 ({}^6P_{\frac{7}{2}}^0)$	$1.68 \cdot 10^7$
403.307	6	6	0.0403	$[Ar]3d^5 4s^2 ({}^6S_{\frac{5}{2}})$	$3d^5 4s^1 4p^1 ({}^6P_{\frac{5}{2}}^0)$	$1.65 \cdot 10^7$
403.449	6	4	0.0257	$[Ar]3d^5 4s^2 ({}^6S_{\frac{5}{2}})$	$3d^5 4s^1 4p^1 ({}^6P_{\frac{3}{2}}^0)$	$1.58 \cdot 10^7$

Bei Mangan handelt es sich hier um drei nur einige hundert Picometer voneinander entfernte Übergänge. Alle drei Übergänge erfolgen vom in der Gesamtdrehimpulsquantenzahl entarteten  $6P^0$  Zustand in den Grundzustand  $6S_{\frac{5}{2}}$ . Nach (1) und (6) werden für Mangan wiederum die gewichteten Rückstreuquerschnitte errechnet:

Wellenlänge in nm	Temperatur in K	gew. Rückstreuung in $\frac{1}{m \cdot sr}$
403.076	150	$1.21 \cdot 10^{-9}$
	200	$1.05 \cdot 10^{-9}$
	250	$9.35 \cdot 10^{-10}$
403.307	150	$8.86 \cdot 10^{-10}$
	200	$7.67 \cdot 10^{-10}$
	250	$6.86 \cdot 10^{-10}$
403.449	150	$5.65 \cdot 10^{-10}$
	200	$4.90 \cdot 10^{-10}$
	250	$4.38 \cdot 10^{-10}$

#### 4.5 Chrom (Cr)

Chrom ist mit rund 0.4% Massenanteil in chondritischen Meteoriten etwas häufiger vertreten als Mangan. Auch Chrom hat im untersuchten Bereich resonante Anregungsmöglichkeiten.

Das erste elektronische Anregungsniveau von Chrom befindet sich bei  $7593.16 cm^{-1}$ . Nach der Boltzmann-Statistik ist bei gegebenen Temperaturen in der Atmosphäre der Anteil der Atome in diesem Zustand verschwindend gering, daher werden nur Übergänge in den Grundzustand betrachtet.

Nach Filterung der Übergänge aus [NIST Chemistry Webbook, Linstrom, Mallard, 2011] nach Übergängen in den Grundzustand und möglichst großer Oszillatorstärke bieten sich folgende beiden Übergänge an.

Wellenlänge	g_i	g_k	f	E_i	E_k
425.435	7	9	0.11	$[Ar]3d^5 4s^1$	$3d^5 4p^1 ({}^7P_4^0)$
427.480	7	7	0.0842	$[Ar]3d^5 4s^1$	$3d^5 4p^1 ({}^7P_3^0)$

Für unterschiedliche Temperaturen ergibt sich damit nach (1) und (6):

Wellenlänge in nm	Temperatur in K	gew. Rückstreuung in $\frac{1}{m \cdot sr}$
425.435	150	$3.49 \cdot 10^{-9}$
	200	$3.02 \cdot 10^{-9}$
	250	$2.70 \cdot 10^{-9}$
427.480	150	$2.69 \cdot 10^{-9}$
	200	$2.33 \cdot 10^{-9}$
	250	$2.09 \cdot 10^{-9}$

Damit ist Chrom von den untersuchten Metallen das Metall mit dem größten gewichteten Rückstreuquerschnitt. Mit nur ca. 10 mal kleinerem gewichteten Rückstreuquer-

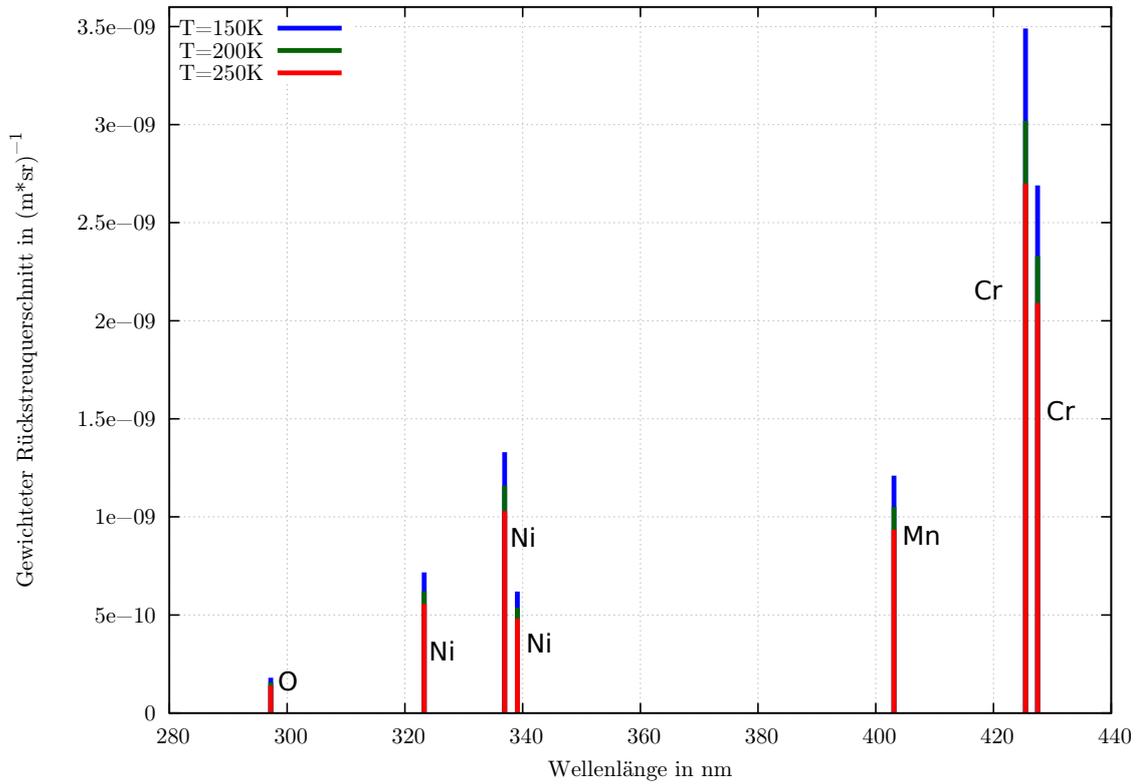


Abbildung 12: Streuquerschnittsmaxima von atomarem Sauerstoff, Nickel, Chrom und Mangan in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen

schnitt als Eisen sollte eine Messung von Chromatomen in der mesosphärischen Metallschicht also durchaus möglich sein. Abbildung 12 zeigt die gewichteten Rückstreuquerschnitte einiger Metalle im Vergleich.

#### 4.6 Phosphor ( $P$ )

Die Häufigkeit von Phosphor in chondritischen Meteoriten beträgt ca. 0.1%. Der erste elektronisch angeregte Zustand liegt bei  $11361\text{cm}^{-1}$ . Daher liegen (in Analogie zu den Rechnungen bei Chrom usw.) mehr als 99% der Atome im Grundzustand vor. Eine Analyse der Elektronenübergänge mit den Daten der [NIST-Datenbank, 2011] zeigt, dass es im angestrebten Wellenlängenbereich von 300nm-800nm nur wenige Übergänge auf energetisch tief liegende Zustände gibt.

Durch (im Vergleich zu anderen Phosphorübergängen) hohe Oszillatorstärken zeichnen sich hier folgende Übergänge aus.

Übergang	Wellenlänge	Oszillatorstärke	$g_i$	$g_k$
$^4S_{\frac{3}{2}}^0 \rightarrow ^2P_{\frac{3}{2}}^0$	533.242nm	$4.273 \cdot 10^{-9}$	4	4
$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$	466.924nm	$1.092 \cdot 10^{-9}$	3	1

Hier wird der erste Übergang betrachtet, welcher eine größere Oszillatorstärke und Wahrscheinlichkeit aufweist. Als Teilchendichte des Phosphors in der Mesosphäre

wird hier  $29.7 \cdot 10^5 \frac{1}{m^3}$  angenommen [Wolf, 2001].

Für den maximalen Rückstreuquerschnitt bei einer Temperatur von 200K ergibt sich damit aus Formel (1) und (6) :

$$\sigma_{gew} = 3.23 \cdot 10^{-16} \frac{1}{m \cdot sr}$$

Der gewichtete Rückstreuquerschnitt ist damit um 8 Größenordnungen kleiner als der von Eisen.

#### 4.7 Hydroxyl-Radikal ( $OH$ )

Das OH-Radikal ist eines der häufigsten Radikale in der Erdatmosphäre, seine Dichte wird mit bis zu  $8 \cdot 10^{11} \frac{1}{m^3}$  angegeben. Die Konzentration ist stark von der UV-Sonnenlichteinstrahlung und der Tageszeit abhängig [E. J. Brinksma, 1998].

Die gewichteten Resonanzrückstreuquerschnitte sind sechs Größenordnungen kleiner als die von Eisen. Für drei unterschiedliche betrachtete Temperaturen gilt nach der [HITRAN-Datenbank, 2008] für die Zustandssummen:

Temperatur	Zustandssumme
150K	40.1
200K	53.1
250K	67.0

Für die gewichteten Rückstreuquerschnitte ergeben sich damit nach (1) Werte, welche ungefähr sechs Größenordnungen kleiner als der gew. Rückstreuquerschnitt von Eisen sind. (Siehe auch Abb. 13)

Wellenlänge in nm	Temperatur in K	gew. Rückstreuquerschnitt $\frac{1}{m \cdot sr}$
697.281	150	$1.91 \cdot 10^{-15}$
	200	$1.25 \cdot 10^{-15}$
	250	$8.86 \cdot 10^{-16}$
721.851	150	$1.27 \cdot 10^{-14}$
	200	$8.29 \cdot 10^{-15}$
	250	$5.88 \cdot 10^{-15}$
794.398	150	$1.25 \cdot 10^{-15}$
	200	$8.17 \cdot 10^{-16}$
	250	$5.79 \cdot 10^{-16}$

#### 4.8 Wasserstoff ( $H_2$ )

Zweiatomige Wasserstoffmoleküle haben, im Gegensatz zu Wasserstoffatomen, keine nennenswerte Resonanzrückstreuung im untersuchten Wellenlängenbereich von 300nm-800nm. Die elektronischen Übergänge befinden sich bei  $H_2$  im Bereich von unter 200nm [Takezawa, 1970], die Vibrations- und Rotationsanregungsniveaus weisen nur kleine Wirkungsquerschnitte auf. Genaue Intensitätsangaben konnten für den UV-VIS Bereich für  $H_2$  nicht gefunden werden.

#### 4.9 Wasser ( $H_2O$ )

Wasser in der Mesosphäre wird am IAP Kühlungsborn schon seit geraumer Zeit in Form der Leuchtenden Nachtwolken [bspw. M. Gerding, 2006] beobachtet. Hierbei

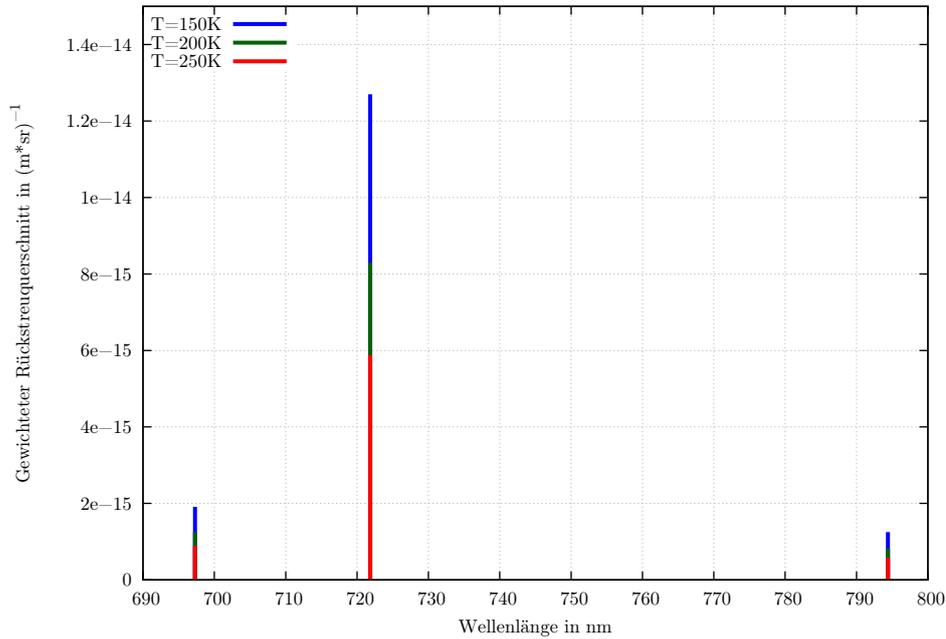


Abbildung 13: Gewichtete Rückstreuquerschnitte des Hydroxyl-Radikals

handelt es sich jedoch um Eiskristalle. Wasserdampf wird am IAP Kühlungsborn seit ca. drei Jahren mit einem sogenannten Radiometer gemessen [Gerding et al., 2012]. Eine Möglichkeit der Beobachtung von Wassermolekülen durch Resonanzrückstreuung eines LIDAR-Laser wäre hier eine weitere reizvolle Möglichkeit, das Vorkommen von Wasser in der Mesosphäre zu erforschen.

Bei Wassermolekülen steigt die Zustandssumme [HITRAN-Datenbank, 2008] mit der Temperatur stark an.

Temperatur	Zustandssumme
150K	63.7
200K	97.4
250K	135.7

Nach (1) und (6) ergibt sich somit auch eine starke Temperaturabhängigkeit des gewichteten Rückstreuquerschnitts. (Abb. 14)

Wellenlänge in nm	Temperatur in K	gew. Streuquerschnitt in $\frac{1}{m \cdot sr}$
699.116	150	$1.60 \cdot 10^{-16}$
	200	$9.81 \cdot 10^{-17}$
	250	$6.35 \cdot 10^{-17}$
735.268	150	$4.72 \cdot 10^{-16}$
	200	$2.89 \cdot 10^{-16}$
	250	$1.94 \cdot 10^{-16}$
735.414	150	$4.43 \cdot 10^{-16}$
	200	$2.75 \cdot 10^{-16}$
	250	$1.87 \cdot 10^{-16}$

Wassermoleküle haben im untersuchten Wellenlängenbereich Schwingungs- und Ro-

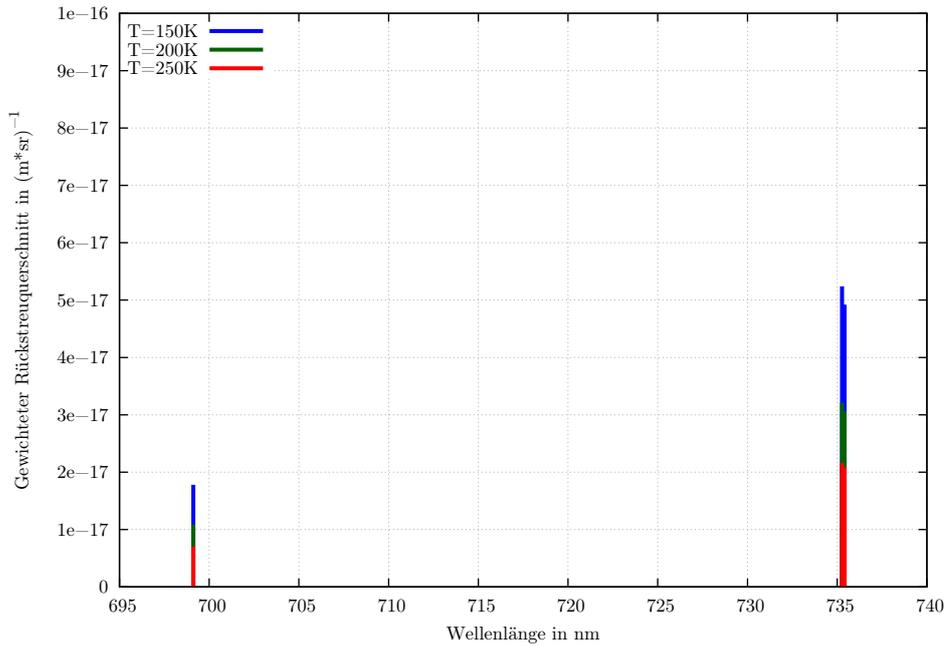


Abbildung 14: Die gewichteten Rückstreuquerschnitte von  $H_2O$

tationsübergänge. Die Oszillatorstärken und schließlich auch die gewichteten Rückstreuquerschnitte sind aber im Vergleich zur Resonanzrückstreuquerschnitten von OH-Molekülen um zwei Größenordnungen kleiner und um 8 Größenordnungen kleiner als vom Vergleichswert Eisen.

## 5 Diskussion und Zusammenfassung

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über bereits untersuchte Teilchen und Teilchen die in dieser Arbeit untersucht werden.

Spezies	Verw. für Lid.mess.	Masse [ $u$ ]	$\lambda$ [nm]	$\sigma \cdot \rho \cdot P(E_i) \cdot I_{Isotop}$ [ $\frac{1}{sr \cdot m}$ ]
Fe	Resonanz [Alpers, 1993]	55.85	372	$2.5 \cdot 10^{-8}$
Ni	[-]	58.69	336.96	$1.16 \cdot 10^{-9}$
Cr	[-]	51.99	425.435	$3.02 \cdot 10^{-9}$
O	Raman[Frey, 2002]	16.00	297.229	$1.56 \cdot 10^{-10}$
$H_2$	[-]	2.016	-	-
OH	[Brinksma, 1998]	17.00	721.851	$8.29 \cdot 10^{-15}$
$H_2O$	Raman[Frey, 2002]	18.01	735.268	$2.89 \cdot 10^{-16}$
P	[-]	30.97	533.242	$3.23 \cdot 10^{-16}$

Die Betrachtung von **Ni**, **Cr**, **Mn** aus der mesosphärischen Metallschicht zeigt, dass sich diese durchaus für spätere Messungen eignen. Chrom und Nickel wären sind wegen des recht großen Resonanzrückstreuquerschnitts erfolgversprechende Kandidaten, auch wenn die Rückstreuung um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei Eisen ausfällt.

Die Resonanzanregung von **Phosphor** scheint dagegen recht aussichtslos, die Häu-

figkeit und Oszillatorstärken dieser Atome sind im untersuchten Spektralbereich erheblich zu gering.

Bei **OH-Molekülen** ist der hier berechnete gewichtete Rückstreuquerschnitt bei 722nm um neun Größenordnungen kleiner als beispielsweise bei Eisen. Es muss aber beachtet werden, dass in dieser Arbeit nur die Resonanzrückstreuung untersucht wurde.

Es sind bereits Messungen von OH-Molekülen gemacht worden. In [E.J. Brinksma, 1998] wird von einer Absorption bei 308.15nm Wellenlänge und einer anschließenden spontanen Emission auf Wellenlängen von 307-311nm berichtet. Es handelt sich hierbei also um keine reine Resonanzanregung.

Die der HITRAN-Datenbank entnommenen Daten decken für OH nur einen Bereich bis zu einer kürzesten Wellenlänge von 519nm ab. Auch aus anderen Datenquellen standen keine Wirkungsquerschnitte der Anregung zur Verfügung. Daher können die Ergebnisse aus [Brinksma, 1998] hier nicht nachvollzogen und konkretisiert werden.

Für **Wassermoleküle** ist der gewichtete Rückstreuquerschnitt ebenso um 9 Zehnerpotenzen kleiner als für Eisen. Eine Messung mit dem LIDAR ist damit nach heutigen Maßstäben ausgeschlossen.

**Atomarer Sauerstoff** hat trotz seiner großen Häufigkeit in der oberen Mesosphäre einen gewichteten Streuquerschnitt, der ungefähr 200 mal kleiner als der der Referenzspezies Eisen ausfällt.

Zusammenfassend sind Nickel und Chrom die aussichtsreichsten Kandidaten für zukünftige Lidarmessungen in der Mesosphäre. Von den Molekülen eignet sich vermutlich vor allem OH, sofern auf reine Resonanzmessungen verzichtet wird und stattdessen ein breitbandiger Empfänger verwendet wird.

## Literatur

*Alpers Matthias.* Untersuchung der mesosphärischen Eisenschicht in polaren und niedrigen geographischen Breiten mittels Lidar. April 1993.

*Bäuerle Dieter.* Laser. Institut für Angewandte Physik Universität Linz: John Wiley & Sons, 2012. 214.

*Brinksma E.J. I.S. McDermid R.P. Cageao-J.B. Bergwerff-D.J. Swart W. Ubachs W.A. Matthews W. Hogervorst J.W. Hovenier Meijer.* First lidar observations of mesospheric hydroxyl // Geophysical Research Letters. 1998. 25. 51–54.

*Eska V. und U. v. Zahn J. Höffner.* Upper atmosphere potassium layer and its seasonal variations at 54 Grad N, // Journal of Geophysical Research. 1998. 103. 29207–29214.

*Frey Steffen.* Laser-Fernerkundung der planetaren Grenzschicht. April 2002.

*Fricke U. von Zahn K.H.* Mesopause temperatures derived from probing the hyperfine structure of the D2 resonance line of sodium by lidar // Atm. Terr. Phys. 1985. 14. 76.

*Gabriel Onno.* Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips. August 2007.

- Gerding M. J. Lautenbach M. Rauthe F.-J Lübken J. Höffner.* Seasonal variation of nocturnal temperatures between 1 and 150 km altitude at 54 Grad N observed by lidar. // Atmospheric Chemistry and Physics. 2008. 8. 7465–7482.
- Gerding M. M. Rauthe F.-J. Lübken J. Höffner.* Observations of noctilucent clouds and temperature structure from 1-105 km by co-located lidars at 54 Grad N // SPIE Digital Library. 2006. 6367.
- Gerding M. U. von Zahn-R.J. Rollason-J.M.C. Plane M. Alpers.* The atmospheric Ca and Ca+ layers: Mid- latitude observations and modeling // Journal of Geophysical Research. 2000. 105. 27131–27146.
- Extension of the MSIS thermosphere model into the middle and lower thermosphere. // . 1991. 96. 1159–1172.
- Höffner J. J.S. Friedman.* The mesospheric metal layer topside: A possible connection to meteoroids // Atmospheric Chemistry and Physics. 2004. 4. 801–808.
- Klaus Prof. Dr. Dieter.* Atmosphärische Fenster. Heidelberg, 2001.
- Linstrom P.J., Mallard W.G.* NIST Chemistry WebBook. 2011.
- Optoelectronics PerkinElmer.* SPCM-AQR, Single Photon Counting Module. www.optoelectronics.perkinelmer.com, 2005.
- Ralchenko .* NIST Atomic Spectra Database (Version 4.0.1). 2012.
- Raute Monika.* Lidarmessungen von Temperaturen und Schwerewellen zwischen 1-105 km über Kühlungsborn (54 Grad N, 12 Grad O). 2008.
- Takezawa Sanzo.* Absorption Spectrum of H2 in the Vacuum-UV Region. // The Journal of Chemical Physics. 1970. 52. 5793–5801.
- Various .* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. 2008.
- Wolf Dieter.* Die Bestimmung von solaren Häufigkeiten von Phosphor und Titan und die chemische Zusammensetzung von Stein-Meteoriten. 2001.