

Optische Eigenschaften und strukturelle Umwandlungen  
ausgewählter Silikate und Oxide als Analoga  
des kosmischen Staubes

D i s s e r t a t i o n

**zur Erlangung des akademischen Grades**

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

von Diplom-Physiker Dirk Fabian

geboren am 2. Oktober 1971 in Schmölln

Gutachter:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Henning  
*Astrophysikalisches Institut und  
Universitätssternwarte der Universität Jena*
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Franz Kerschbaum  
*Institut für Astronomie der Universität Wien*
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Wesch  
*Institut für Festkörperphysik der Universität Jena*

Tag des Rigorosums: 2. 10. 2002

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28. 11. 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Silikate und Oxide im kosmischen Staub</b>	<b>5</b>
2.1	Kristalline und amorphe Silikate . . . . .	6
2.1.1	AGB- und Post-AGB-Sterne . . . . .	6
2.1.2	Amorphe Silikate im interstellaren Medium . . . . .	7
2.1.3	Akkretionsscheiben um junge Sterne . . . . .	8
2.1.4	Sonnensystem: Meteorite . . . . .	9
2.1.5	Sonnensystem: Kometen und IDPs . . . . .	9
2.2	Spinell als ausgewähltes oxidisches Mineral . . . . .	11
2.2.1	Spinell als Träger einer Emissionsbande bei $13\ \mu\text{m}$ . . . . .	11
2.2.2	Präsolarer Spinell in meteoritischen Proben . . . . .	11
2.3	Rolle der Laboranaloge . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
3.1	Silikatmineralogie . . . . .	13
3.2	Kondensation von Silikaten . . . . .	15
3.2.1	Erzeugung amorpher Silikatpartikel durch Laserablation . . . . .	17
3.2.2	Bildung kristalliner Magnesiumsilikate aus der Gasphase . . . . .	18
3.3	Die Entwicklung kristalliner Strukturen in amorphen Silikaten . . . . .	19
3.3.1	Homogene Nukleation und Kristallwachstum . . . . .	19
3.3.2	Kristallisation in ungeordneten Festkörpern . . . . .	21
3.4	IR-Spektroskopie . . . . .	24
3.4.1	Kramers-Kronig-Analyse . . . . .	24
3.4.2	Schwingungsmoden von Silikaten . . . . .	26
3.4.3	Absorption im fernen Infrarot . . . . .	27
3.4.4	Spektroskopische Veränderungen durch Kristallisation . . . . .	29
3.4.5	Effektiv-Medien-Theorien . . . . .	30

---

3.4.6	Extinktion kleiner Partikel (Streu-Theorie)	31
3.4.7	Infrarotmessungen im Labor	34
3.5	Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie	34
3.6	Wechselwirkung schneller Ionen mit Festkörpern	35
3.6.1	Defekte und Amorphisierung	36
<b>4</b>	<b>Experimente</b>	<b>39</b>
4.1	Erzeugung von silikatischen Proben	39
4.1.1	Magnesiumsilikatglas ( $\text{MgSiO}_3$ )	39
4.1.2	Nanopartikel	39
4.1.3	Polykristallines $\text{MgSiO}_3$ für Ionenbestrahlung	41
4.2	Optische Eigenschaften laserablatierter Mg-Silikate	41
4.3	Temperung von Silikaten	42
4.3.1	Temperung von glasigem $\text{MgSiO}_3$ (Blättchen und Pulver)	42
4.3.2	Temperung von $\text{MgSiO}_3$ -Kondensaten	45
4.3.3	Temperung von $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensaten	46
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse der Temperung der $\text{MgSiO}_3$ - und $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - Partikel	49
4.3.5	Temperung amorpher $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel	50
4.3.6	Temperung amorpher $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Nanopartikel	51
4.4	Spinell-Untersuchungen	52
4.4.1	Stöchiometrischer und nicht-stöchiometrischer Spinell	52
4.4.2	Spinell-Schwingungsmoden	53
4.4.3	Synthetische und natürliche Spinellproben	54
4.4.4	Temperung natürlicher Spinelle	54
4.4.5	Präparation nicht-stöchiometrischer Spinelle	55
4.4.6	IR-Reflexionsspektren nicht-stöchiometrischer Spinelle	56
4.4.7	Optische Konstanten	58
4.5	Ionenbestrahlung	62
4.5.1	Durchführung	62
4.5.2	IR-Reflexionsspektroskopie	62
4.5.3	Auswertung der Ionenbestrahlungen	65
<b>5</b>	<b>Astrophysikalische Diskussion</b>	<b>67</b>
5.1	Kristallisation von Silikaten in AGB-Stern-Hüllen	67
5.1.1	Aktivierungsenergien	67

---

5.1.2	Glasige Partikel . . . . .	68
5.1.3	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -, MgSiO <sub>3</sub> - und SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel . . . . .	68
5.1.4	Astrophysikalische Schlussfolgerungen . . . . .	69
5.1.5	Mg-Silikate als Grenzfall realer Silikate . . . . .	70
5.2	Kristalline Silikatpartikel verschiedener Formen . . . . .	71
5.2.1	Transmissionsspektren und Matrix-Effekte . . . . .	71
5.2.2	Spektren von Kugeln und Verteilungen von Ellipsoiden . . . . .	73
5.2.3	Spezielle ellipsoidische Formen . . . . .	73
5.2.4	Diskussion der Bandenidentifikationen . . . . .	76
5.2.5	Bandenbreiten und Temperatureffekte . . . . .	77
5.3	Spinell als Träger von Emissionsbanden bei 13, 17 und 32 $\mu\text{m}$ . . . . .	78
5.3.1	ISO-Beobachtungen im Vergleich mit experimentellen Daten . . . . .	80
5.4	Amorphisierung kristalliner Silikate durch Partikelstrahlung . . . . .	82
5.4.1	Bedingungen im Sonnenwind . . . . .	83
5.4.2	Kosmische Strahlung und Stoßfronten im interstellaren Medium . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>88</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>A</b>	<b>Reduzierte ISO-SWS01-Spektren (nach [25])</b>	<b>100</b>
<b>B</b>	<b>Implantation von Ionen in MgSiO<sub>3</sub></b>	<b>102</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Kosmischer Staub unterscheidet sich von den Festkörperpartikeln des irdischen Staubes. Er zeichnet sich durch eine Strukturvielfalt aus, die aus seiner Entstehung durch Kondensation in verschiedenen astrophysikalischen Umgebungen und vielfältigen Wechselwirkungen mit Strahlung und Partikeln im zirkumstellaren und interstellaren Medium resultiert.

Im interstellaren Gas liegen die beobachteten Dichten von verschiedenen wenig volatilen Elementen im Vergleich zur Wasserstoff-Dichte teilweise erheblich unter den Werten der mittleren kosmischen Häufigkeit dieser Elemente. Die Atome dieser in der Gasphase unterhäufigen Elemente sind vermutlich in Staubteilchen gebunden, das heißt die festen Partikel entsprechen dem im Gasgemisch verarmten Anteil an schwereren Elementen. Die Masse des Staubes entspricht im interstellaren Medium (ISM) etwa einem Prozent der Gesamtmasse der Materie. Dennoch kommt dem Staub eine wichtige Bedeutung für die Entwicklung des ISMs und die Bildung von Sternen und Planeten zu. Staubpartikel tragen wesentlich zur Extinktion von Sternlicht im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralgebiet bei und bestimmen das Strahlungsgleichgewicht in den dichteren Phasen des ISM mit. Das Gas gibt durch Stöße Energie an die Staubteilchen ab, welche im fern-infraroten Spektralbereich emittieren. Die Existenz von Staub führt daher zu einer verstärkten Kühlung des Gases.

Eine große Anzahl von Staubpartikeln bildet sich in den expandierenden Hüllen entwickelter Sterne, während sie sich auf dem asymptotischen Riesenast des Hertzsprung-Russell-Diagramms befinden (AGB, engl. Asymptotic Giant Branch). Einen großen Fortschritt für die Erforschung staubreicher kosmischer Objekte bedeutete der erfolgreiche Start des ISO-Satelliten (engl. Infrared Space Observatory). Das Infrarot-Teleskop des ISO-Satelliten ermöglicht die Aufnahme hochauflösender Spektren solcher staubreicher kosmischer Umgebungen vom nahen bis in den fern-infraroten Spektralbereich.

Grundsätzlich können entweder oxidische, silikatische oder kohlenstoffhaltige Partikel abhängig vom Kohlenstoff/Sauerstoff-Verhältnis in der Sternhülle kondensieren. Dieser Unterschied wird durch die Bildung des CO-Moleküles bedingt, welches unter den Bedingungen solcher Hüllen sehr stabil ist. Dafür wird ein großer Teil der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome verbraucht. Das häufigere Element steht für die spätere Bildung von Staub zur Verfügung. Folglich zeigen die Spektren im Falle sauerstoffreicher Umgebungen neben den breiten Emissionsbanden amorpher Silikate eine Vielzahl von Emissionsbanden kristalliner Silikate und Oxide. Liegt die Kohlenstoffhäufigkeit über derjenigen von Sauerstoff, weisen die Spektren die Emissionsbanden verschiedener Carbide, Sulfide sowie verschiedener weiterer Kohlenstoffkomponenten (amorpher Kohlenstoff (teilweise hydriert), graphitischer Kohlen-

stoff, Diamant) auf. Abschätzungen zeigen, dass etwa 90 % des gesamten neu gebildeten Sternstaubes in den expandierenden Hüllen von AGB-Sternen entsteht [21]. Ebenfalls tragen Novae und Supernovae zur Staubbildung bei, wobei Supernovae das ISM mit neu gebildeten schweren Elementen anreichern.

In einem Ausfluss eines AGB-Sternes kondensieren mit sinkender Temperatur kristalline und amorphe Partikel. Anhand von Rechnungen im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich eine Kondensationssequenz angeben [29]. Es ist verständlich, dass hierbei den Elementen mit einer hohen kosmischen Häufigkeit eine besondere Bedeutung zukommt. Zu den bei den höchsten Temperaturen kondensierenden Mineralen gehört das Oxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dessen Partikel bei weiterer Abkühlung als Kondensationskeime dienen [28]. Durch Reaktionen mit Atomen aus der Gasphase entstehen Verbindungen, wie zum Beispiel Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) und Al-Ca-Silikate (Diopsid, Anorthit). Bei weiter sinkender Temperatur kondensieren schließlich Silikate: Mg-reiche Olivine (Forsterit,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und Pyroxene (Enstatit,  $\text{MgSiO}_3$ ) und auch  $\text{SiO}_2$ . In genügend dichten Hüllen um AGB-Sterne beginnt die Kondensation von Silikaten bei Temperaturen von über 1000 K. Dabei kondensieren die Silikate überwiegend in amorpher Form. Durch Temperprozesse bei Temperaturen über 800 K können sie sich aber zumindest teilweise in kristalline Phasen umwandeln [29, 109]. Kondensationsexperimente bei geringen Drücken und Temperaturen bis 1350 K zeigen aber auch, dass sich kristalline Silikate direkt aus der Gasphase bilden können, wobei stark von der Kugelform abweichende Partikel entstehen [116]. Nukleation und Kristallwachstum führen zu einer Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften der Silikate: Die Halbwertsbreiten von Infrarotbanden verringern sich und neue Banden entstehen. Die Kontinuumsabsorption im fern-infraroten Spektralbereich vermindert sich, was zu einer verstärkten Kühlung der Sternhüllen beitragen kann. Das Auftreten von Partikeln verschiedener Formen kann die Verschiebung von spektralen Bandenpositionen aber auch eine Verbreiterung der Banden zur Folge haben.

Die von entwickelten Sternen abgeströmten Hüllen werden unter fortwährender Verdünnung und Abkühlung allmählich Teil des ISM. Das ISM macht sich unter anderem durch die Rötung des Lichtes entfernter Sterne im optischen Spektralgebiet bemerkbar. Absorptionsbanden werden aber auch im infraroten Spektralgebiet beobachtet. So wurden mit dem ISO-Teleskop Spektren des Galaktischen Zentrums aufgenommen. Dieses zeigt eine sehr breite Absorptionsbande im Bereich von  $10 \mu\text{m}$ , welche amorphen Silikaten zugeordnet wird [11]. Da Absorptionsspektren kristalliner Silikate in diesem Spektralbereich deutlich schmalere Banden aufweisen, schließt diese Beobachtung die Existenz von kristallinen Silikaten im ISM nahezu aus.

Silikate aus Hüllen von AGB-Sternen weisen eine zumindest teilweise kristalline Struktur auf. Aus diesem Grunde erfordert die beobachtete Abwesenheit kristalliner Silikate im ISM einen Mechanismus, der Silikate effektiv amorphisiert. Diese Amorphisierung könnte durch die energiereiche kosmische Strahlung und interstellare Stoßfronten bewirkt werden.

Feste Teilchen können sich ebenso in diffusen interstellaren Wolken oder in Molekülwolken durch Akkretion von Atomen und Molekülen neu bilden oder zumindest weiter wachsen. Dabei dienen die Partikel auch zur Kondensation von verschiedenen Eiskomponenten, wie zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NH}_3$ - und  $\text{CO}$ -Eis. Der Staub in Molekülwolken setzt sich somit aus einem oxidisch-silikatischen bzw. Kohlenstoff-haltigen Kern und einer Eishülle zusammen. Stoßfronten von Supernovae oder Materieerhitzung im Zuge der Entstehung neuer Sterne führen schließlich wieder zur Zerstörung von Partikeln.

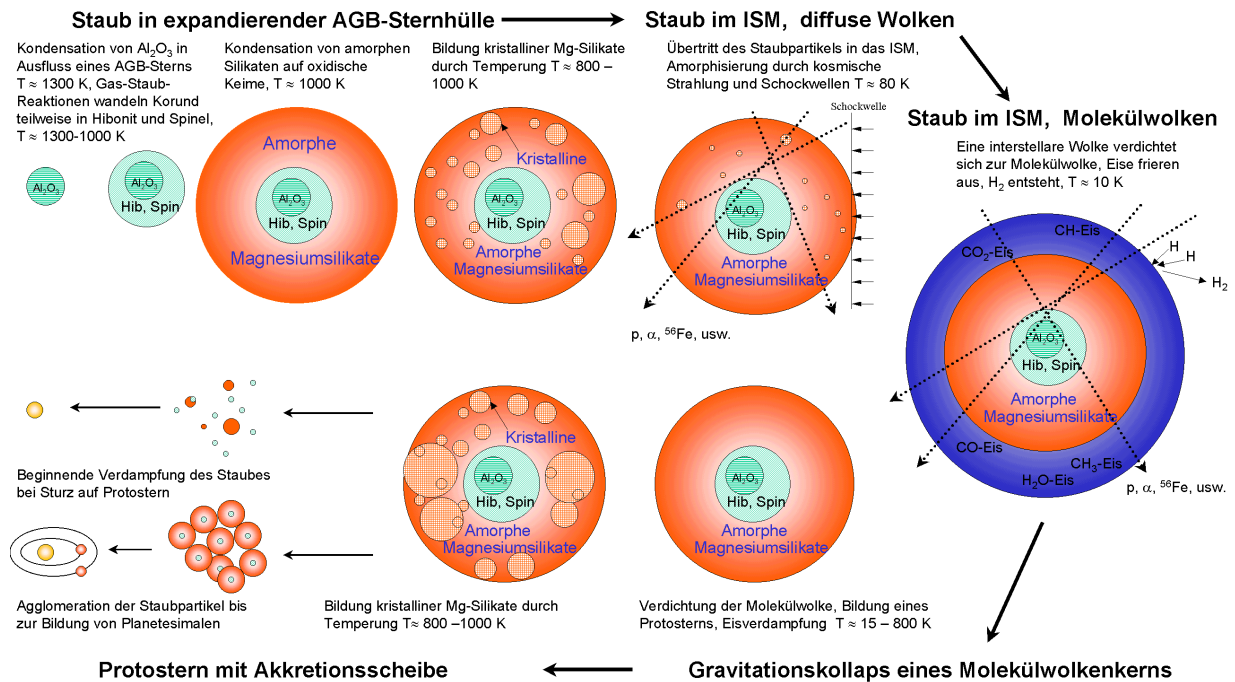


Abbildung 1.1: Möglicher Lebenszyklus eines Partikels des kosmischen Staubes.

Eine Übersicht über Bildung, Umwandlungen und Zerstörung eines oxidischen und silikatischen Staubpartikels in einem möglichen „Lebenszyklus“ zeigt Abbildung 1.1. Damit soll verdeutlicht werden, dass der kosmische Staub vielfältigen Prozessen unterworfen ist.

## Aufbau und Ziele der Arbeit:

Im Rahmen dieser Arbeit sind spezielle Aspekte der Bildung und Umwandlung oxidischen und silikatischen Staubes näher untersucht worden. Es handelte sich hierbei um verschiedene amorphe und kristalline Mg-Silikate und Spinell.

**Kapitel 2** beschreibt die kosmischen Objekte oder Umgebungen, in denen Silikate bzw. Spinelle gefunden wurden, oder wo Beobachtungen auf die Existenz dieser Minerale hindeuten.

**Kapitel 3** enthält die für die experimentellen Untersuchungen notwendigen Grundlagen.

In **Kapitel 4** werden Experimente

- zur Temperung von Silikaten,
- zur Erzeugung von Spinellen und der Ableitung optischer Konstanten und
- zur Untersuchung der Amorphisierung von Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ) durch Ionenbestrahlung beschrieben.

**Kapitel 5** enthält eine astrophysikalische Diskussion der Experimente. Darin werden Abschätzungen angegeben, in welchen Zeiträumen sich amorphe Silikate durch Temperung in kristalline Silikate umwandeln können. Spektren kleiner kugelförmiger und nicht-kugelförmiger Spinell- und Silikat-Teilchen werden zu einem Vergleich mit Positionen von Emissionsbanden in Spektren kosmischer Umgebungen benutzt. Experimentell ermittelte Amorphisierungsdosen werden mit Abschätzungen für den Fluss der kosmischen Strahlung verglichen.



Die untersuchten Prozesse können als ausgewählte Abschnitte des Schemas in Abbildung 1.1 eingeordnet werden:

**Kondensation von Oxiden:** Ein Staubpartikel entsteht in der expandierenden Hülle eines Sternes mit Sauerstoff-reicher Hülle im AGB-Stadium. Dabei kondensieren zuerst refraktäre Minerale wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches sich durch Gas-Staub-Reaktionen teilweise zu Hibonit oder Spinell umwandeln kann. Die Struktur und die optischen Eigenschaften von Spinell wurden in Abschnitt 4.4 untersucht. Stöchiometrischer und nicht-stöchiometrischer Spinell als möglicher Träger von beobachteten Emissionsbanden wurde in Abschnitt 5.3 diskutiert.

**Kondensation und Kristallisation von Silikaten:** Mit weiterer Expansion und Abkühlung der Hülle kondensieren vor allem amorphe Silikate, in denen durch Temperprozesse Keime und Kristallite entstehen können. Die kinetischen Parameter der Temperung verschiedener amorpher Mg-Silikate und von amorphem  $\text{SiO}_2$  wurden in Abschnitt 4.3 dargelegt und in Abschnitt 5.1 anhand von AGB-Stern-Modellen diskutiert.

**Berücksichtigung von Formeffekten:** Da bei der Kondensation amorpher Silikate keine Raumrichtung bevorzugt ist, sollten diese durch Temperung teilweise kristallinen Staubteilchen eine kugelhähnliche Form aufweisen.

Kristalline Silikate können auch direkt aus der Gasphase entstehen, wobei bevorzugt Kristalle entstehen, die stark in ausgewählte kristallografische Richtungen gestreckt sind [116]. Der Silikatstaub könnte sich daher einerseits aus teilweise kristallinen kugelförmigen Partikeln und andererseits aus monokristallinen, stark gestreckten Kristallen zusammensetzen. Das Studium des Einflusses der Partikelform auf die Absorptionskoeffizienten ist durch Streutheorie möglich. In Abschnitt 5.2 werden Bandenpositionen in astronomischen Spektren mit denen in berechneten Spektren kleiner kugelförmiger und ellipsoid-gestreckter Partikel verglichen.

**Staub im interstellaren Medium:** Schließlich wird die Hülle Teil des ISM, wo die Staubpartikel weitere Umformungen erleiden: Langandauernde Exposition zur kosmischen Strahlung und die Einwirkung von Supernova-Stoßfronten führen zu einer nahezu vollständigen Amorphisierung der silikatischen Staubkomponente. Die dazu vorgenommenen Laboruntersuchungen sind in Abschnitt 4.5 dargestellt. Die Rolle der kosmischen Strahlung und interstellarer Stoßfronten bei der Amorphisierung kosmischer interstellarer Silikate wird in Abschnitt 5.4 diskutiert.

**Molekülwolken und Sternentstehung:** Auch die Zerstörung des Staubes durch starke Stoßfronten von Supernovae und die Neubildung in Molekül- und in diffusen Wolken muss beachtet werden. In Molekülwolken bilden sich Eisschichten auf den silikatisch-oxidischen Kernen. Bei der Sternentstehung aus Molekülwolkenkernen entstehen durch Temperprozesse wieder kristalline Silikate, bevor der Staub bei Annäherung an den Protostern verdampft oder sich zu Planetesimalen verdichtet.

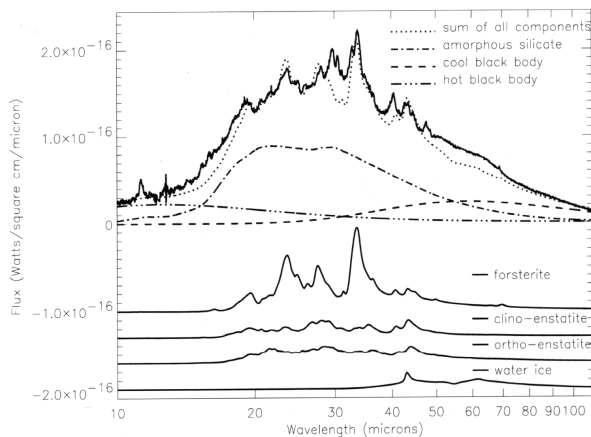
# Kapitel 2

## Silikate und Oxide im kosmischen Staub

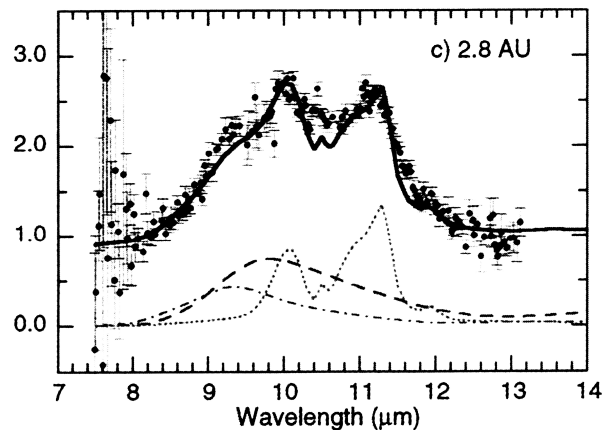
Im Gegensatz zu strukturell ungeordneten amorphen Silikaten [85] und silikatischen Gläsern [21, 50, 81] zeigen kristalline Silikate eine Vielfalt spezifischer Absorptionsbanden auf Grund von Gitterschwingungen, welche die Identifikation der Minerale in astronomischen Spektren ermöglichen [51, 61]. Beobachtungen mit dem ISO-Teleskop erbrachten überzeugende Beweise für die Existenz kristalliner Magnesium-reicher Silikate in zirkumstellaren Regionen (Hüllen, Akkretionsscheiben) um junge Sterne [70, 120] und entwickelte Sterne nach Verlassen der Hauptreihe des Hertzsprung-Russel-Diagramms sowie in den Spektren Planetarischer Nebel [77, 78, 123]. Beispielsweise zeigt die expandierende Hülle des Planetarischen Nebels NGC 6302 deutliche Anzeichen für die Anwesenheit kristallinen Silikatstaubes (siehe Abb. 2.1) [80]. Banden kristalliner Silikate konnten auch in den Emissionsspektren von Kometen beobachtet werden (siehe Abb. 2.2) [16, 129]. Dagegen zeigen die Absorptionsspektren des interstellaren Mediums (ISM) Banden amorpher Silikate [11, 17]. Dies deutet darauf hin, dass in den Hüllen entwickelter Sterne und in Planetarischen Nebeln kristalline Silikate auftreten. Dagegen sind bisher keine Anzeichen für die Existenz kristalliner Silikate im ISM gefunden worden. Kristalline Silikate werden jedoch wieder in den Umgebungen junger Sterne beobachtet, die sich aus dem ISM bilden.

Bereits die IRAS-Mission (engl. Infrared Astronomical Satellite) stellte heraus, dass die Spektren sauerstoffreicher AGB-Sterne nicht allein durch eine silikatische Staubkomponente erklärt werden können. Oxide, welche bei hohen Temperaturen kondensieren, müssen als Träger von Emissionsbanden in der MIR-Region, insbesondere zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$ , in Erwägung gezogen werden. Eine bisher unbekannte Emissionsbande bei einer Wellenlänge von 12  $\mu\text{m}$  wurde dem Mineral  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet [30, 89, 117]. Eine 13  $\mu\text{m}$  Bande wurde in einigen Spektren von M- und MS-Sternen beobachtet, die mit dem Kuiper Observatorium gewonnen wurden. Diese Bande wurde dem Mineral  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) zugeordnet [30].

Derartige hochschmelzende Oxide wurden auch als präsolare Partikel in Meteoriten gefunden. Die Identifikation einer großen Zahl von Korundpartikeln neben einem Spinellpartikel und zwei Partikeln mit chemischen Zusammensetzungen zwischen Spinell und Korund wurden in den Säurerückständen von fünf Meteoriten berichtet [84]. Zwei Partikel des sehr seltenen Oxides präsolarer Herkunft, Hibonit ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), wurden in einem gewöhnlichen Chondriten gefunden [14].



**Abbildung 2.1:** Das Emissionsspektrum des Planetarischen Nebels NGC 6302 aufgenommen mit ISO. Das Spektrum wird durch ein Staubmodell angefüttet, das kristalline und amorphe Silikate enthält (nach [80]).



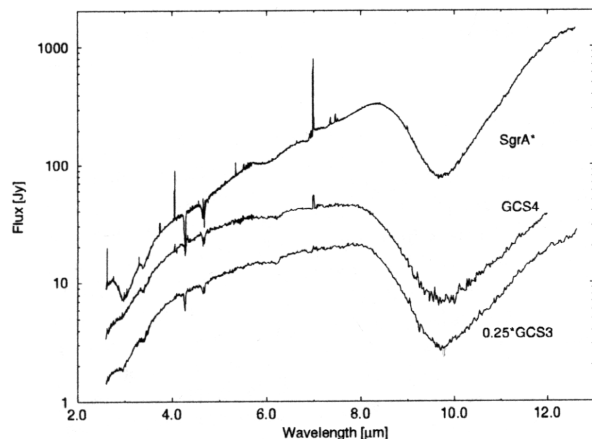
**Abbildung 2.2:** Das Emissionsspektrum des Kometen Hale-Bopp (C/1995 01) zeigt Banden von kristallinem (gestrichelt) und amorphem Olivin (gestrichelt) sowie amorphem Pyroxen (gestrichelt). Aufgenommen mit ISO (nach [129]).

## 2.1 Kristalline und amorphe Silikate

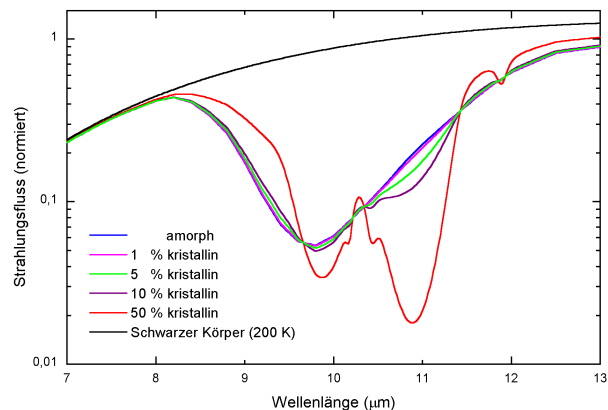
### 2.1.1 AGB- und Post-AGB-Sterne

Im AGB-Stadium der Sternentwicklung sind Sterne kühle ( $T_{\text{eff}} \approx 2000 - 2500 \text{ K}$ ), leuchtstarke ( $L \approx 10^4 L_{\odot}$ ) und sehr ausgedehnte ( $R_{\star} \approx 10^3 R_{\odot}$ ) Rote Riesensterne. Von diesen Objekten strömt stetig Masse ab. Ihr jährlicher Massenverlust variiert zwischen  $10^{-7} M_{\odot}$  und  $10^{-4} M_{\odot}$ . Während dieser Entwicklungsphase sind die Zentralsterne in einer im sichtbaren Spektralgebiet optisch dichten staubigen Hülle verborgen. Sie können jedoch aufgrund der starken Infrarotemission ihrer expandierenden warmen Staubhüllen entdeckt werden. Die Expansionsgeschwindigkeit dieser Hüllen beträgt 10 bis 25  $\text{km s}^{-1}$ . AGB-Sterne sind eine wichtige Staubquelle in der Galaxis. Sie reichern das interstellare Medium stetig mit neu gebildeten Partikeln an. In Spektren von Sternen des Spektraltyps M übersteigt die Sauerstoff-Häufigkeit diejenige des Kohlenstoffs (C-Sterne). Deshalb steht nach der Bindung des Kohlenstoffs im CO-Molekül noch Sauerstoff für die Bildung anderer Verbindungen zur Verfügung. In einem solchen Sauerstoff-reichen Medium kondensieren daher bevorzugt Oxid- und Silikatstaub. Aus Gründen der kosmischen Elementhäufigkeit gilt die allgemeine Annahme, dass Olivin und Pyroxen die häufigsten Staubkondensate darstellen [21, 41].

In stellaren Ausflüssen von AGB-Sternen mit einer Massenverlustrate von  $10^{-5} M_{\odot} \text{ a}^{-1}$  herrschen im Temperaturbereich zwischen 1100 und 900 K typische Drücke von ca.  $10^{-5} \text{ Pa}$ . In diesem Temperatur- und Druckbereich kondensiert die Hauptmasse Mg-reicher Silikate. Dabei können bereits existierende Partikel hochrefraktärer Verbindungen (z. B.  $\text{AlO}_x$ - oder  $\text{TiO}_y$ -Cluster) als Kondensationskeime dienen [29, 109]. Diese Keime wachsen durch chemische Anlagerung weiterer Atome und Koagulation. Unter diesen Bedingungen entstehen überwiegend amorphe Silikate. Dennoch bilden sich aber Keime kristalliner Phasen, da die Abkühlungsrate des stellaren Ausflusses vergleichbar zur typischen Temperzeit des amorphen Kondensates ist. Der Temperprozess spielt somit eine wichtige Rolle, und zumindest ein Teil der amorphen Silikate kann sich in kristalline Formen umwandeln [29, 109].



**Abbildung 2.3:** ISO-SWS Spektren von Sgr A\*, GCS3 und GCS4 zeigen eine breite Absorptionsbande im Bereich von 8 bis 10  $\mu\text{m}$ , die durch die Absorption interstellaren Staubes erzeugt wird. Die spektrale Position und die Breite der Banden machen amorphe Silikate als Träger wahrscheinlich (nach [11]).



**Abbildung 2.4:** Strahlungstransportrechnung: Schwarzkörperstrahlung  $B(200\text{ K})$  wird in einer optisch dünnen Schicht kalten Silikatstaubes absorbiert. Der amorphe und kristalline Staubanteil variiert (amorphe  $\text{MgFeSiO}_4$ -Kugeln [22], Verteilung kristalliner Ellipsoide (CDE2) aus  $\text{Mg}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$  [26], siehe auch Abschnitt 3.4.6).

### 2.1.2 Amorphe Silikate im interstellaren Medium

Silikatstaubpartikel bilden sich zum Beispiel in den Ausflüssen Roter Riesensterne, Superriesensterne und in Supernovae. In der Anfangsphase der Staubbildung in diesen Objekten wird die Struktur der Partikel als vollständig amorph angenommen. Die Kondensationstemperatur liegt dabei unterhalb der Glastemperatur [109]. Es kann sich jedoch eine teilweise kristalline Struktur durch Nukleation und Kristallwachstum bilden. Diese silikatischen Partikel werden schließlich Teil des interstellaren Mediums [24, 35]. Im Gegensatz zur kristallinen Struktur dieser neu gebildeten Silikate wird in Absorptionsspektren des interstellaren Mediums, zum Beispiel in Richtung des Galaktischen Zentrums, eine sehr breite Extinktionsbande bei etwa 9 bis 10  $\mu\text{m}$  beobachtet, die auf die Existenz vollständig amorpher Silikate hindeutet (siehe Abb. 2.3) [11]. Aber auch die Absorptionsspektren sehr junger massereicher Sterne, welche sich erst vor kurzer Zeit durch Gravitationskollaps von Molekülwolkenkernen bildeten, zeigen nur wenige Hinweise auf die Existenz kristalliner Silikate [17].

Eine Strahlungstransportrechnung mit einem Schwarzkörperstrahler ( $B = 200\text{ K}$ ), dessen Strahlung durch kalten ( $T \ll 200\text{ K}$ ) Staub absorbiert wird, zeigt Abbildung 2.4. Hierbei wurde Staub mit einer optischen Dicke von ca. 3 bei einer Wellenlänge von 10  $\mu\text{m}$  und verschiedenen Anteilen amorpher und kristalliner Silikate benutzt. Die Rechnung zeigt, dass der Anteil kristalliner Silikate 5 % nicht überschreiten darf, um eine Bande mit einem breiten strukturlosen Profil zu erzeugen, wie es die 10  $\mu\text{m}$ -Bande des ISM zeigt (siehe Abb. 2.3). Bei Annahme kugelförmiger kristalliner Partikel, die wesentlich schmalere Banden aufweisen, wäre der maximale Anteil kristalliner Silikate noch geringer.

Das Vorherrschen amorpher Silikate im interstellaren Medium und im Staub in der Umgebung junger Sterne könnte durch hochenergetische Partikelstrahlung verursacht werden. Diese kann Silikate effektiv amorphisieren. Während der durchschnittlichen Lebenszeit silikatischen Staubes im ISM von etwa  $6 \times 10^7$  Jahren ist der Staub einer beständigen Energiedichte der kosmischen Strahlung von über  $1,8\text{ eV/cm}^3$  ausgesetzt [114, 124]. Das Spek-

trum der kosmischen Strahlung beinhaltet neben Elektronen praktisch Kerne aller Elemente mit Energien vom keV-Bereich bis zu  $10^{20}$  eV. Die amorphisierende Wirkung von Ionenbestrahlung ist bereits für viele technologisch relevante Stoffe (z. B. Silizium) bekannt. Die Amorphisierung der Silikate des ISMs könnte somit ebenfalls durch hochenergetische kosmische Partikelstrahlung bewirkt werden. Zusätzlich kann auch die Zerstörung und Neubildung von Staub durch Stoßfronten und Sputterprozesse eine gewisse Rolle in der Amorphisierung von Silikaten spielen [54]. Aus diesem Grunde ist das experimentelle Studium der Umwandlung kristalliner Silikate in amorphe Silikate durch Ionenbestrahlung wichtig, um den interstellaren Staubkreislauf zu verstehen. Als Hauptkomponenten des kristallinen Silikatstaubes werden Mg-reicher Olivin und Pyroxen angenommen ( $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  und  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ ) [29].

### 2.1.3 Akkretionsscheiben um junge Sterne

Zu Beginn eines sternbildenden Gravitationskollaps' einer Molekülwolke befinden sich die silikatischen Staubpartikel in einem nahezu amorphen Zustand. Diese Partikel mit Strukturen und chemischen Zusammensetzungen, die noch denen der Molekülwolke entsprechen, treten in die Akkretionsscheibe ein und bewegen sich langsam auf den Stern zu. Durch die damit verbundene Erhitzung wandeln sich die ursprünglich amorphen Silikate durch Temperung in kristalline Silikate um. Dabei treten auch Phasentrennungen und Reaktionen mit dem umgebenden Scheibengas auf. Eine solche Reaktion ist die Umwandlung von Forsterit in Enstatit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}$ ). Durch die Kristallisation verringert sich die Opazität der Staubschichten und ermöglicht somit eine effektivere Kühlung der protoplanetaren Scheibe durch Abstrahlung im infraroten Spektralbereich. Hierdurch verringert sich der Gasdruck, und die Gas-Staub-Scheibe verdichtet sich. In der Scheibe agglomerieren Staubpartikel und bilden schließlich größere Körper, die durch Stöße weiter zu Planetesimalen anwachsen. Auf diese Art und Weise kann die Entstehung von Planeten aus Akkretionsscheiben gefördert werden. Im T-Tauri-Stadium der Sternentstehung wird der Scheibenrest durch starke Sternwinde zerstreut und wird wieder Teil des interstellaren Mediums.

Ein typischer Vertreter solcher Objekte ist der isolierte Fe-Stern HD 142527. In der ihn umgebenden Hülle konnten eine warme (500 bis 1500 K) und eine kühlere (30 bis 60 K) Staubkomponente unterschieden werden. Der kühlere Staub besteht hauptsächlich aus teilweise kristallinen Silikaten. Allerdings wurden kristalline Silikate nicht im warmen Staub beobachtet [70]. Dies deutet auf Kristallisation bei niedrigen Temperaturen hin. Hierbei könnten Stimulierung der Kristallisation durch Ionenbestrahlung oder durch den Einbau von Si-OH-Bindungen eine Rolle spielen [79]. Im Spektrum von HD 142527 wurden Hinweise gefunden, dass kalte kristalline Silikate hydrierte Silikate sein könnten [70, 79, 129]. Laborexperimente bestätigten, dass Mg-SiO-Nanopartikel bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  bereits bei niedrigen Temperaturen in Protopyllosilikate umgewandelt werden können. Die Experimente zeigten, dass amorphe Mg-SiO-Partikel in  $\text{H}_2\text{O}$ -reicher Umgebung durch Temperung bei 378 K nach 7,5 h in die kristalline Struktur von Saponit und Talk umgewandelt wurden [96].

Modellrechnungen einer dünnen protoplanetaren Scheibe um einen Zentralstern mit einer Sonnenmasse ( $1 M_\odot$ ) und einer Akkretionsrate von  $10^{-7} M_\odot \text{ a}^{-1}$  zeigten, dass die Kristallisation von Silikaten in einem radialen Abstand vom Zentralstern von 1 ... 2 AU einsetzt. Dies entspricht einer Temperatur von ca. 800 K [28]. In solchen Systemen treten vermut-

lich Mischungsvorgänge auf, die kristalline Silikate in die äußeren Regionen der Scheibe transportieren können. Dies würde die Anwesenheit kristalliner Silikate in den Kometen des Sonnensystems erklären [129].

### 2.1.4 Sonnensystem: Meteorite

Meteorite mit primitiver Struktur und chemischer Zusammensetzung geben einen Einblick in die Zeit der Entstehung des Sonnensystems. In ihnen finden sich Hinweise auf Temperungsprozesse im Sonnennebel. Beginnend von einem feinkörnigen kristallinen oder amorphen Vorgängermaterial, hat das Matrixmaterial kohligler Chondrite sehr wahrscheinlich eine thermische Veränderung in einer Wasserdampf-haltigen Umgebung erfahren [111]. Temperung bei Temperaturen unterhalb der Kondensationstemperatur der Silikate ( $T < 1000$  K) scheint ein sehr wahrscheinlicher Prozess, um die Eigenschaften der Matrix zu reproduzieren. Nach der ursprünglichen Akkretionsphase fanden schließlich über lange Zeiträume weitere Veränderungen der Struktur und Stöchiometrie der Matrix durch thermische Prozesse des den späteren Meteoriten enthaltenden Mutterkörpers (Planetoiden) statt [62].

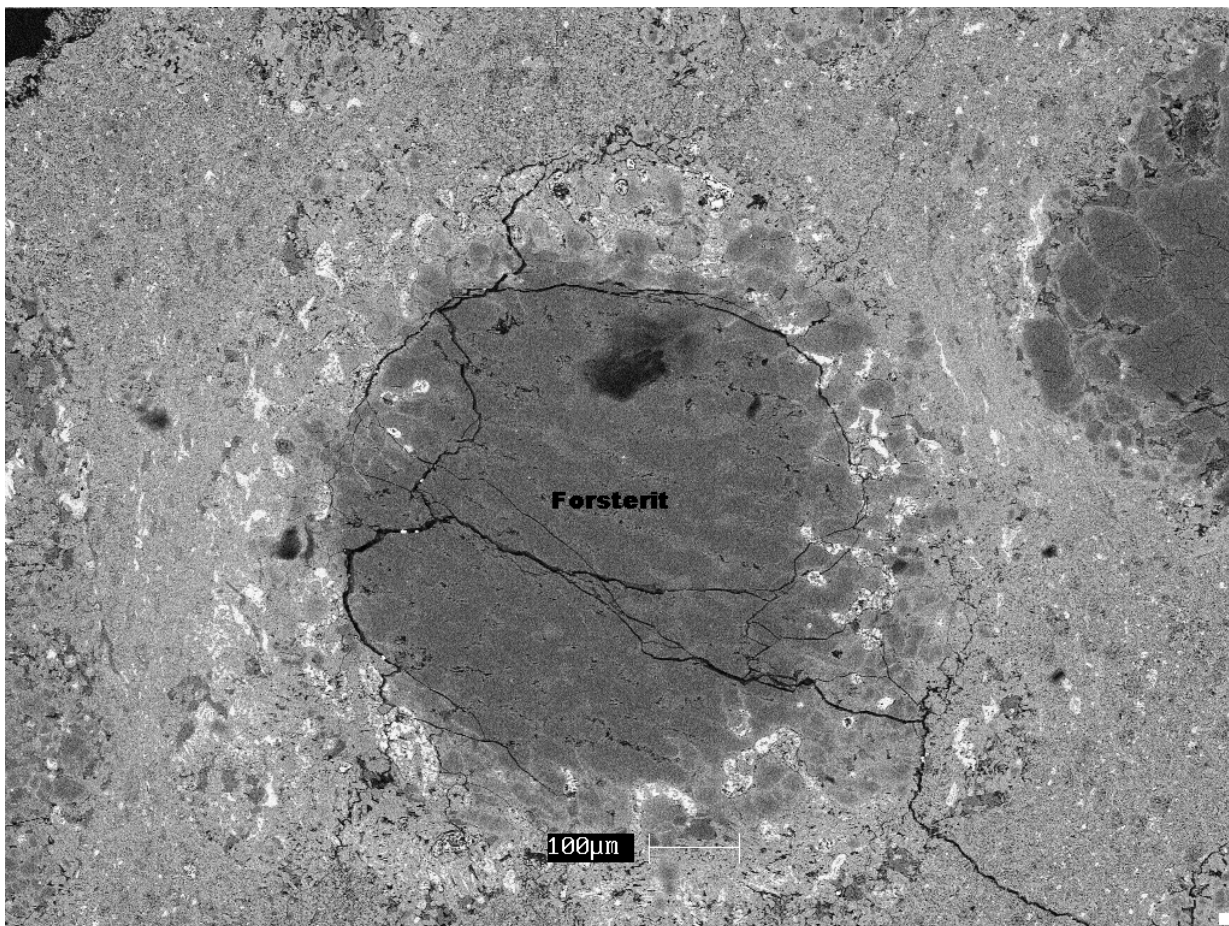
Neben nanometergroßen Partikeln ist auch die Existenz makroskopischer Gesteinskörner in protoplanetaren Scheiben anzunehmen (siehe Abb. 2.5). Dies ist zumindest für den Sonnennebel sicher bekannt. So enthalten chondritische Meteorite charakteristische Olivin-Pyroxen-Chondren mit Durchmessern von typischerweise 0,1 bis 1,5 mm, welche offenbar aus blitzartig geschmolzenen oder teilweise geschmolzenen Partikelagglomeraten kristallisierten [111]. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit auch die kinetischen Parameter der Kristallisation von Silikatgläsern untersucht.

### 2.1.5 Sonnensystem: Kometen und IDPs

Kometen wie Hale-Bopp (C/1995 O1) sind gefrorene Reservoirs primitiven Materials des frühen Sonnensystems, welches seither scheinbar keine prinzipiellen Veränderungen erfuhr. Diese Objekte repräsentieren darüber hinaus eine wesentliche Quelle interplanetarer Staubpartikel (IDPs) [6, 16, 101]. Diese chondritischen porösen IDPs enthalten submikrometergroße Forsterit- und Enstatitpartikel neben solchen mit einer glasartigen silikatischen Struktur. Diese glasigen Silikatpartikel werden auch als GEMS (engl. glass with embedded metals and sulfides) bezeichnet, da sie eine Vielzahl metallischer und sulfidischer Einschlüsse enthalten. Die strukturellen und optischen Eigenschaften der GEMS ähneln denen, wie sie für interstellare Silikate angenommen werden. Diese Übereinstimmungen deuten daher auf eine präsolare Herkunft dieser Partikel hin [5].

In Infrarotspektren von Kometen sind sowohl silikatische Banden als auch solche von Kohlenstoff-haltigen Substanzen beobachtet worden. So zeigt das MIR-Emissionsspektrum des Kometen Hale-Bopp, dass Mg-reiche kristalline Silikate eine Hauptkomponente der inneren Koma des Kometen bilden (siehe Abb. 2.2). Zusätzlich zu kristallinen Olivinen enthält der Kometenstaub auch amorphe Mg-reiche Silikate, die eine breite MIR-Emissionsbande im 10- $\mu$ m-Bereich verursachen [37].

Kristalline Silikate in Kometen sind vermutlich ebenfalls zumindest teilweise durch Temperungsprozesse aus dem ursprünglich amorphen Material des Molekülwolkenkerns hervorgegangen. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Bildung des Sonnensystems von einer groß-



**Abbildung 2.5:** Chondre im Allende-Meteorit. Durch eine EDX-Analyse an einem REM (Firma Leica) mit angeschlossener EDX wurde deren mittlere Zusammensetzung zu  $Mg_{1.8}Ca_{0.06}Fe_{0.05}SiO_x$  bestimmt. Die Chondre ist von einer Matrix aus metallischem Nickel-Eisen und Eisensulfiden (im Bild hell) sowie Enstatit umgeben (etwas heller als Forsterit).

räumigen radialen Durchmischung des Sonnennebels von der inneren heißen Bildungszone der terrestrischen Planeten bis zu den eisigen planetesimalen Zonen jenseits der Bahnen der Riesenplaneten begleitet gewesen sein muss [129].

In wasserfreien IDPs wurden jedoch auch zahlreiche präsolare Silikatpartikel mit Größen von 0,1 - 1  $\mu\text{m}$  gefunden. Die Partikel wurden dabei durch deutliche Isotopenanomalien als präsolare identifiziert: Die Anomalien einer Gruppe von Partikeln ('group 1',  $^{17}\text{O}$ -Über- und  $^{18}\text{O}$ -Unterhäufigkeit) deuten darauf hin, dass diese Staubpartikel in den Hüllen von sauerstoffreichen AGB-Sternen mittlerer Masse entstanden. Die Anomalien einer zahlreichen zweiten Gruppe ('group 4',  $^{17}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Überhäufigkeit) lassen als Quelle Supernovae des Typs II wahrscheinlich erscheinen. Der Anteil präsolarer Silikate in vier untersuchten Cluster-IDPs beträgt dabei wenigstens 1 Prozent [58].

## 2.2 Spinell als ausgewähltes oxidisches Mineral

### 2.2.1 Spinell als Träger einer Emissionsbande bei 13 $\mu\text{m}$

In den ISO-Spektren einer Vielzahl Roter Riesensterne wurde eine Emissionsbande bei 13  $\mu\text{m}$  beobachtet. In einer umfassenden Studie, in der 187 Spektren des LRS-Atlas überprüft wurden, stellte sich heraus, dass 75 – 90 % aller veränderlichen Sterne vom SRb-Typ, aber nur 20 – 25 % der Mira-Sterne mit Sauerstoff-reichem Staub diese Bande zeigen [107].

Die 13- $\mu\text{m}$ -Emissionsbande wurde darüber hinaus innerhalb einer engen Verteilung von Temperaturen der stellaren Photosphären und Staubhüllen gefunden, was darauf hindeutet, dass die Bildungstemperatur des Bandenträgerminerals sehr stark von den physikalischen Bedingungen innerhalb der zirkumstellaren Scheibe abhängt [46].

Kern-Mantel-Partikel, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kernen und Silikatmänteln, spielen eine wichtige Rolle im Staub stellarer Winde und könnten daher den Träger dieser Bande darstellen [63,64]. Es wurde jedoch auch Spinell,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , als Träger der 13- $\mu\text{m}$ -Bande diskutiert und auf eine kürzlich entdeckte 16,8- $\mu\text{m}$ -Emissionsbande hingewiesen. Obwohl die 13- $\mu\text{m}$ -Bande eine deutliche Emissionsbande in den Spektren von AGB-Sternen ist, bedeutet dies nicht automatisch, dass ihr Träger ein häufiges Staubmineral in solchen Staubhüllen darstellt. Lediglich etwa 1 – 3 % der Staubmasse muss aus Spinell bestehen, um die beobachteten Bandenstärken zu erklären. Das ist eine Konsequenz der sehr starken intrinsischen Emissivität von kristallinen Oxiden, verglichen mit derjenigen amorpher Silikate [60]. Ein Vergleich von Mineralen, die als Träger dieser Bande in Frage kommen, findet sich auch in einer Studie von Posch et al. (1999), die eine Grundlage dieser Untersuchung bildete [92].

### 2.2.2 Präsolärer Spinell in meteoritischen Proben

Bei hohen Temperaturen kondensierende Oxide treten auch als präsolare Partikel in Meteoriten auf. Eine große Anzahl  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel, ein Spinellpartikel und zwei Partikel mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Spinell sind in den Säurerückständen von fünf Meteoriten gefunden worden [84].

Untersuchungen an Meteoriten führten auch zu dem Resultat, dass präsolare Korund- und Spinellpartikel eine Vielfalt an Al/Mg-Verhältnissen aufweisen ( $\text{Al}/\text{Mg} = 2 \dots 8$ ) [13]. Von der Untersuchung synthetischer Spinelle ist bekannt, dass das Al/Mg-Verhältnis dieser Kristalle nicht dem stöchiometrischen Wert von 2:1 entsprechen muss.

Die Bildung von Spinell kann durch eine Kondensationssequenz in Sauerstoff-reichen Hüllen interpretiert werden. Der Startpunkt dieser hypothetischen Sequenz ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches durch Abkühlen und Reaktion mit Magnesiumatomen und Wasser aus der Gasphase teilweise oder vollständig zu einem Mg-Al-Oxid umgesetzt wird. Eine mögliche Reaktion dafür ist z. B.:  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2$  [29].



## 2.3 Rolle der Laboranaloga

Staubpartikel weit entfernter kosmischer Umgebungen sind einer direkten Untersuchung nicht prinzipiell unzugänglich: Ein Strom interstellaren Staubes konnte durch die Ulysses-Mission im Sonnensystem entdeckt werden, dessen Richtung und Geschwindigkeit ihn deutlich vom interplanetaren Staub unterscheiden. Modelle zeigen, dass in Erdnähe bis zu 30 % des Staubflusses mit Teilchenmassen von über  $10^{13}$  g interstellaren Ursprungs ist [31].

Der Untersuchung interstellaren Staubes dient auch die Sonde „Stardust“. Neben der Gewinnung kometaren Staubes soll die „Stardust“-Mission auf ihrem Hin- und Rückweg zum Kometen 81P/Wild 2 vor Ort die Zusammensetzung interstellaren Staubes untersuchen (siehe z. B. [7]). Weiterhin sind eine Vielzahl präsolarer Staubteilchen in primitiven Meteoriten gefunden worden, zum Beispiel Diamant-, Graphit-, SiC-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und Silikatpartikel [31].

Einblicke in die Entstehungsbedingungen frischen Sternstaubes kann die Beobachtung von zum Beispiel entwickelten Sternen im sichtbaren und im infraroten Spektralgebiet geben. Die gewonnenen Spektren erlauben Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die Morphologie des Staubes spezieller kosmischer Umgebungen. Dafür sind aber Kenntnisse über die Absorptions-, Streu- und die Emissionscharakteristika von entsprechenden Partikeln notwendig. Diese können durch Messungen an Laboranaloga erschlossen werden.

Die Bildung kosmischer Partikel wird durch Laborexperimente (wie zum Beispiel Laserablation, Laserpyrolyse oder thermische Verdampfung) unter annähernd vergleichbaren Bedingungen nachvollzogen. Von diesen Partikeln kann die kristalline oder amorphe Struktur durch verschiedene analytische Methoden wie Elektronenmikroskopie und IR-Spektroskopie untersucht werden.

Von natürlichen und synthetischen (teilweise kommerziellen) Mineralen, deren atomare Komponenten eine hohe kosmische Häufigkeiten aufweisen, werden durch IR-Reflexions- und Transmissionsspektroskopie die optischen Konstanten gewonnen. Diese optischen Konstanten der Minerale und auch der erzeugten Staubanaloga dienen dazu, die beobachteten IR-Emissionsspektren kosmischer Umgebungen im Rahmen von Strahlungstransportrechnungen zu approximieren und Banden von Mineralen zu identifizieren. Auf diese Art und Weise werden Kenntnisse über die Zusammensetzung des kosmischen Staubes der beobachteten Objekte erlangt. Dafür werden die Extinktionseigenschaften der Partikel im Rahmen von Streu-Theorien analysiert und geeignete Formen und Formenverteilungen (zum Beispiel gewichtete Verteilungen von Ellipsoiden) als vergleichbar zu den Formen kosmischer Staubpartikel angenommen.

Ferner können durch die Spektroskopie isolierter Partikel in Edelgasmatrizen Agglomerationseffekte beseitigt werden, die sonst zu einer deutlichen Vergrößerung der Bandenhalbwertsbreiten führen würden [42].

# Kapitel 3

## Grundlagen

### 3.1 Silikatmineralogie

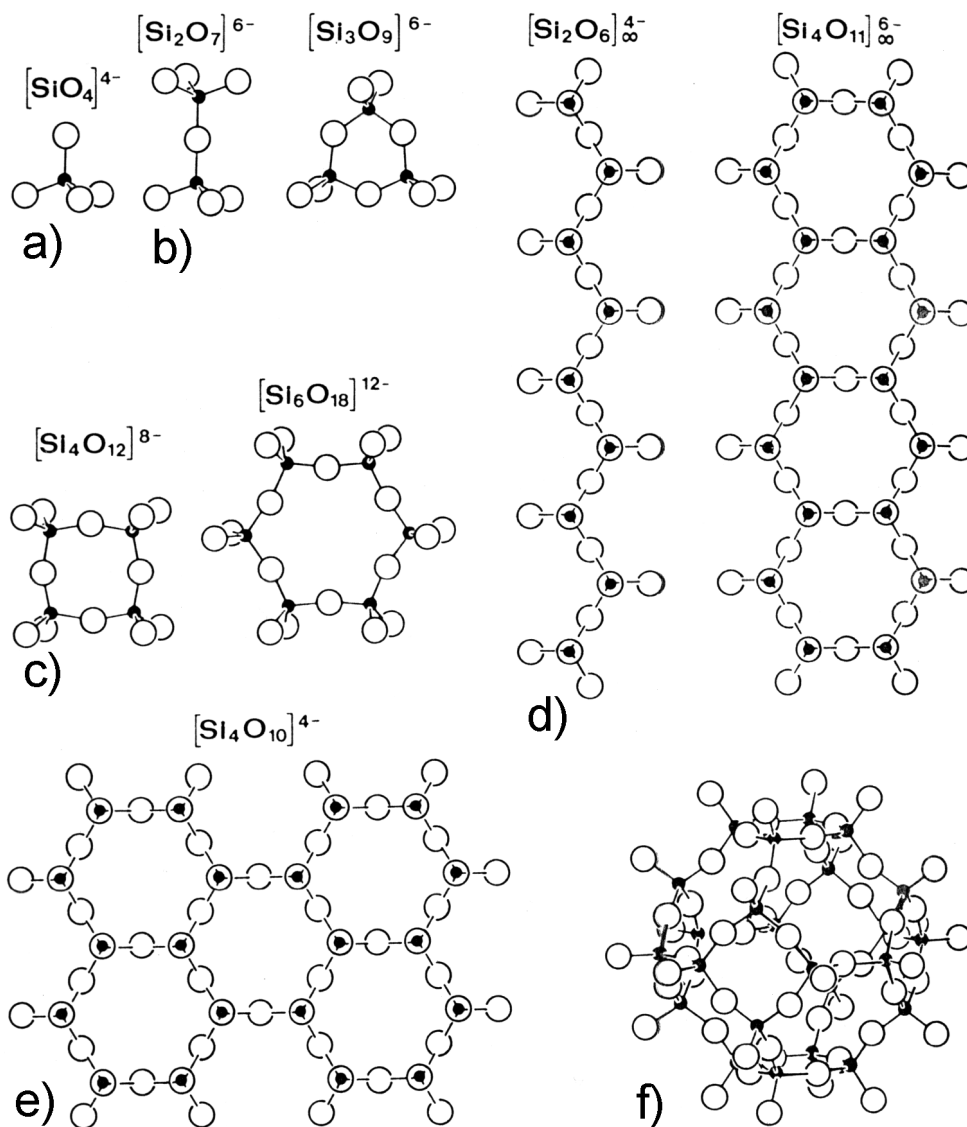
Silikate enthalten als grundlegendes Strukturelement  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, wobei sich die Sauerstoffatome unabhängig vom dem in der chemischen Summenformel zum Ausdruck kommenden Si/O-Verhältnis tetraedrisch um das Si-Atom anordnen. Die Absättigung der Sauerstoffvalenzen kann einerseits durch die Aufnahme von Metall-Ionen oder durch Verknüpfung mehrerer  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über Brückensauerstoffatome (Polymerisation) erfolgen. Nach Verknüpfung und Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder unterscheidet man Insel-, Gruppen-, Ketten-, Mehrfachketten-, Ring-, Schicht- oder Gerüstsilikatstrukturen (siehe Abb. 3.1). Eine solche gerüstartige Vernetzung liegt zum Beispiel beim  $\text{SiO}_2$  vor, hier ist zwar jedes Si-Atom vom vier Sauerstoffatomen umgeben, jedes Sauerstoffatom gehört jedoch zu zwei  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern.

Minerale der orthorhombischen Olivin-Gruppe gehören zu den Inselsilikaten (Nesosilikate). Die inselartig angeordneten Tetraeder werden dabei durch zweiwertige  $\text{Mg}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verknüpft, die sich in den oktaedrischen Lücken zwischen 4 Sauerstoffatomen befinden. Olivine bilden eine Mischkristallreihe  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ , dessen Mg-Endglied der Forsterit und das Fe-Endglied der Fayalit darstellen.

Minerale der Pyroxengruppe weisen dagegen eine Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Einfachketten mit einem Si/O-Verhältnis von 1:3 auf. Dabei treten die Pyroxene hinsichtlich ihrer Kristallstruktur in monokliner oder orthorhombischer Modifikation auf. Die Zusammensetzung der Pyroxene kann durch die allgemeine Formel  $\text{X}^{[8]}\text{Y}^{[6]}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  ausgedrückt werden. Die Position von  $\text{X}^{[8]}$  können z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  einnehmen, diejenigen von  $\text{Y}^{[6]}$  die Ionen  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . In der monoklinen Kristallstruktur befinden sich in der Y-Position kleinere Ionen. Diese Struktur wird daher vor allem bei Vorhandensein verschieden großer Kationen realisiert. Ein Beispiel dafür ist die Diopsid-Hedenbergit-Reihe  $(\text{Ca}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Pyroxene kristallisieren im rhombischen Kristallsystem, wenn die Kationen annähernd gleich groß sind. Ein Beispiel hierfür ist die Enstatit-Ferrosilit-Reihe  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .

Gerüstsilikatstrukturen liegen bei den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen vor, die eine dreidimensionale Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder aufweisen. Der hochpolymere Charakter vieler Silikate bedingt eine deutliche Zunahme der Viskosität, die bei der raschen Abkühlung von Schmelzen eine Kristallisation verhindern und so zur Bildung von Silikatgläsern führen kann.

Silikatische Gläser weisen im Gegensatz zu Kondensaten homogene chemische Zusammen-



**Abbildung 3.1:** Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Silikatmineralen: a) Inselsilikate, b) Gruppensilikate, c) Ringsilikate, d) Kettensilikate, e) Schichtsilikate, f) Gerüstsilikate (nach [71]).

setzungen auf. Ein amorpher Zustand kann auch durch Sol-Gel-Synthese oder durch Ionenbestrahlung erreicht werden.

Unter planetarischen Bedingungen bilden sich kristalline Silikate im Wesentlichen aus abkühlenden Schmelzen oder Magmen, aus wässrigen Lösungen oder durch hydrothermale Veränderung/Verwitterung ursprünglich wasserfreier Silikate. In astrophysikalischen Regionen stellt Kondensation den wesentlichen Prozess zur Erzeugung von Festkörperpartikeln dar. Diese Umgebungen sind durch geringe Materiedichten charakterisiert, wobei sich in Abhängigkeit von der Temperatur amorphe oder kristalline Silikate direkt aus der Gasphase bilden. Die Kondensationssequenz der festen Phasen folgt aus dem Phasendiagramm der entsprechenden Gasmischungen. Dabei entstehen kugelhähnliche amorphe Partikel oder vielfältig geformte Kristalle. Kondensationsexperimente zeigten, dass im Falle der Kondensation von Forsterit bei hohen Temperaturen langgestreckte Kristalle entstehen können [116]. Ob sich kristalline oder amorphe Silikate bilden, ist dabei kritisch von der Temperatur abhän-

gig: Silikate kondensieren bei Temperaturen, die wesentlich unter der Glastemperatur liegen, als metastabile amorphe Phasen [99, 109]. Bei der Kondensation amorpher Silikate ist keine Raumrichtung bevorzugt, die Partikel werden daher eine kugelhähnliche Form aufweisen.

Die Bildung kristalliner Silikate kann neben der Kondensation außerdem aus amorphen metastabilen Kondensaten über die Bildung kritischer Keime und deren Wachstum erfolgen (Temper-Prozess). Dieser Prozess führt schließlich zu einer regelmäßigen Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Die Tetraeder selbst unterliegen bei dieser Umordnung nur geringen Veränderungen [112]. Die Bildung kristalliner Keime erfolgt daher vor allem durch die Diffusion der Gitterkationen. Die kristallinen Phasen, welche sich durch Temperung aus amorphen Magnesium- und Magnesium-Kalzium-Silikaten sowie aus  $\text{SiO}_2$  bilden, sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Da bei der Kondensation amorpher Partikel keine Raumrichtung bevorzugt ist, entstehen nahezu kugelförmige Partikel. Diese Form bleibt bei der Temperung im Wesentlichen erhalten; es entstehen hierbei Partikel mit polykristalliner aber auch teilweise einkristalliner Struktur mit amorphen Anteilen und kugelförmiger äußerer Gestalt.

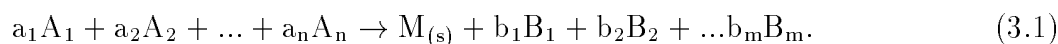
**Tabelle 3.1:** Durch Temperung amorpher Silikate oder Silikatglas erzeugte kristalline Silikate. Amorphe Mg- bzw. Ca-Mg-Silikatpartikel wurden durch Laserablation erzeugt.

Mineral	Ausgangsmaterial	Temperatur [K]
Enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ )	MgSiO <sub>3</sub> -Glas,	ca. 1100
Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )	MgSiO <sub>3</sub> - und Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Kondensat,	ca. 1000
Tridymit und Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ )	amorphes $\text{SiO}_2$ , Sol-Gel-Produkt	> 1143
Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Kondensat	ca. 1050

In Festkörpern basiert Diffusion prinzipiell auf der Erzeugung von Gitterdefekten. Das heißt, die Bildung und das Wachstum von Keimen wird durch thermische Diffusion und ebenfalls über die Erzeugung von Defekten durch Ionen-Bestrahlung und Inkorporierung von Si-OH-Bindungen gefördert. Dies ist möglich, da in die Silikatstruktur eingebaute OH-Anionen die Viskosität reduzieren und somit Nukleation, Kristallwachstum und auch Phasentrennungen ermöglichen [103].

## 3.2 Kondensation von Silikaten

Als Voraussetzung zur Bildung einer festen aus gasförmigen Phasen müssen sich die chemischen Ausgangsstoffe, aus denen sich das spätere feste Produkt zusammensetzt, in der Gasphase befinden. Die Kondensation selbst erfolgt schließlich durch eine Reihe von chemischen Reaktionen der Ausgangsstoffe  $A_i$  zum Festkörper  $M_{(s)}$  unter Produktion von Nebenprodukten  $B_j$  mit den Stoffmengen  $a_i$  bzw.  $b_j$  der Ausgangsstoffe bzw. der Nebenprodukte. Diese Reaktionen finden entweder noch in der Gasphase oder an der Festkörperoberfläche statt:



Kondensation setzt eine Übersättigung in der Gasphase voraus. Diese wird durch die chemischen Potentiale der gasförmigen und festen Phasen bestimmt: Das chemische Potential  $\mu_i$  des  $i$ -ten Gasbestandteils ist  $\mu_i = \mu_i^0 + R_{\text{gas}}T \ln(p_i)$ . Dabei bezeichnet  $\mu_i^0$  das chemische

Standardpotential und  $p_i$  den Partialdruck des  $i$ -ten Gasbestandteils.  $R_{\text{gas}}$  ist die Allgemeine Gaskonstante. Das chemische Potential der gesamten Gasphase ist daher gegeben durch [68]:

$$\mu_{\text{gas}} = \sum_i a_i \mu_i^0 - \sum_j b_j \mu_j^0 - R_{\text{gas}} T \ln(K_p(T)), \quad K_p = \frac{\prod_j (p_{B_j}^{\text{eq}})^{b_j}}{\prod_i (p_{A_i}^{\text{eq}})^{a_i}} \quad (3.2)$$

$K_p(T)$  entspricht der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 3.1.  $p_i^{\text{eq}}$  ist der Gleichgewichtspartialdruck des  $i$ -ten Gasbestandteils. Im chemischen Gleichgewicht entspricht das chemische Potential der festen Phase  $\mu_s$  dem chemischen Potential der gasförmigen Phase  $\mu_{\text{gas}}^{\text{eq}}$ :

$$\mu_s = \mu_{\text{gas}}^{\text{eq}}. \quad (3.3)$$

Im chemischen Gleichgewicht findet allerdings kein spontaner Wachstumsprozess statt. Dieser setzt einen Unterschied  $\Delta\mu$  in den chemischen Potentialen voraus. Das entspricht einer Übersättigung der Gasphasenpartikel:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{gas}} - \mu_s. \quad (3.4)$$

Um eine Übersättigung zu erreichen, kann entweder der Partialdruck der Ausgangsstoffe erhöht oder derjenige der Nebenprodukte vermindert werden. Weiterhin führt Temperaturverminderung zu einer effektiven Übersättigung. Die Nettorate der Reaktion 3.1 und damit des gesamten Kondensationsprozesses ist gegeben durch:

$$R = R_{\rightarrow} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{R_{\text{gas}} T}\right) \right], \quad (3.5)$$

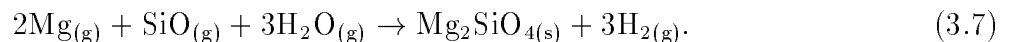
wobei  $R_{\rightarrow}$  der Reaktionsrate der Hinreaktion entspricht.  $R$  ist somit durch die Übersättigung bestimmt. Für hohe Übersättigungen nähert sich die Rate  $R_{\rightarrow}$  an. Für geringe Übersättigungen verlangsamt sich die Kondensation mit  $\Delta\mu$  [68].

In der Theorie der Gaskinetik ist die Verdampfungsrate einer Substanz im Vakuum mit dem Gleichgewichtsdampfdruck durch die Hertz-Knudsen-Gleichung verknüpft:

$$J = \frac{\alpha(p_{\text{eq}} - p)}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (3.6)$$

wobei  $J$  die Verdampfungsrate,  $p_{\text{eq}}$  den Gleichgewichtsdampfdruck,  $p$  den Dampfdruck,  $m$  das Molekülgewicht und  $\alpha$  einen Verdampfungskoeffizient, variierend von 0 ... 1, bezeichnen. Die Gleichung zeigt, dass die Verdampfungsrate im Vakuum maximal wird. Übersteigt der Dampfdruck den Gleichgewichtsdampfdruck, setzt Kondensation ein. Verdampfung bzw. Kondensation werden in der Gegenwart von  $\text{H}_2$  verändert.  $\text{H}_2$ -Moleküle, die auf der Oberfläche adsorbiert werden, reagieren mit dem Silikat und beschleunigen so seine Zersetzung. Dies führt bei wachsendem  $\text{H}_2$ -Partialdruck zu einer vergrößerten Verdampfungsrate verglichen mit der Verdampfung von Forsterit in Vakuum.

Im Falle der Kondensation von Forsterit entspricht dies der Reaktion:



Für den Gleichgewichtsdampfdruck im Forsterit- $\text{H}_2$ -System wird bei einem Wasserstoffdruck von  $p_{\text{H}_2} = 1,8 \times 10^{-9}$  bar angegeben:  $\ln(p_{\text{Forst}}/\text{bar}) = -(77955 \pm 4955)\text{K}/T + (27,7 \pm 2,6)$  [82].

$T$  ist die absolute Temperatur. Der Gesamtdruck  $p$  entspricht dabei der Summe der Partialdrücke von Mg, SiO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, H und anderer Atome und Moleküle geringerer Häufigkeit [83]. Durch einsetzende Kondensation werden die silikatbildenden Gasphasenspezies schließlich aufgebraucht. Die Kondensation findet an vorhandenen Oberflächen statt, aber auch über die Bildung von Clustern durch die schrittweise Hinzufügung von Atomen, Molekülen bzw. Monomeren aus der Gasphase. Diese Prozesse werden durch Oberflächenreaktionen begleitet. Voraussetzung für die Bildung von Clustern ist eine Übersättigung in der Gasphase, was einem niedrigen Dampfdruck entspricht.

Nach Untersuchungen von [49] bildet sich dagegen Enstatit (MgSiO<sub>3</sub>) nicht durch direkte Kondensation aus der Gasphase sondern durch vorherige Kondensation von Forsterit und dessen Reaktion mit SiO-reichem Gas:



### 3.2.1 Erzeugung amorpher Silikatpartikel durch Laserablation

Silikatpartikel im Nanometer- bis Mikrometerbereich können durch Methoden wie thermische Verdampfung, Ionensputtern, Laserablation, Laserpyrolyse oder Silan-Reaktionen in Gasflussreaktoren erzeugt werden [35, 42]. Darüber hinaus können amorphe und kristalline Festkörper aus Schmelzen oder durch Sol-Gel-Prozesse erzeugt werden, aus denen durch mechanisches Mahlen und anschließende Sedimentation Partikel mit Größen unterhalb eines Mikrometers gewonnen werden können. Zur Produktion amorpher Silikate für die Untersuchung der Umwandlung von amorphen in kristalline Silikate durch Temperung wurde die Technik der Laserablation gewählt.

Laserstrahlen wirken in Abhängigkeit von der Flächenintensität und der Wellenlänge des Lichtes unterschiedlich auf Oberflächen ein. Punktförmige Erhitzung, Aufschmelzen oder Verdampfung mit Ionisierung und Plasmabildung werden durch Laser steigender Leistung möglich.

Verdampfung erfordert eine vom Material abhängige Flächenintensität des Laserpulses. Die Lichtenergie wird am Auftreffpunkt des Lasers in Wärme umgesetzt. Mit Zunahme der eingebrachten Energie wird die Schwelle zur Verdampfung überschritten. Dazu ist eine minimale absorbierte Leistungsdichte des Lasers  $F_{\min}$  notwendig [108]:

$$F_{\min} = \rho \Delta H_v \sqrt{a/t_{\text{Puls}}} \quad [\text{W}/\text{m}^2]. \quad (3.9)$$

Die verwendeten Parameter entsprechen dabei:

$\rho \dots$ Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 3,26 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$
$\Delta H_v \dots$ spezifische Verdampfungsenthalpie [J/kg]	$\Delta H_v (\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = (3,9 \pm 0,8) \times 10^6 \text{ J}/\text{kg}$
$a \dots$ Wärmeleitfähigkeit <sup>1</sup> [m <sup>2</sup> /s]	$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$t_{\text{Puls}} \dots$ Laserpulsdauer [s]	$t_{\text{Laser}} = 6 \times 10^{-9} \text{ s}$

Die Daten für Forsterit wurden [10] und [82] entnommen. Mit diesen Daten ergibt sich  $F_{\min} = 3 \times 10^{11} \text{ W}/\text{m}^2$  für den zum Einsatz kommenden Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $6 \text{ J}/\text{Puls}$ ). Es muß dabei beachtet werden, dass für die latente Verdampfungsenthalpie die vollständige atomare Umsetzung des Silikates vorausgesetzt wurde. Tatsächlich besteht der Dampf aus SiO-Molekülen, Mg und O bzw. O<sub>2</sub>. Dies ist durch die hohe Bindungsenergie des

---

<sup>1</sup>Definiert durch  $\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ ,  $a = \frac{\lambda}{\rho c_v}$ , wobei die Temperaturabhängigkeit von  $a$  vernachlässigt wurde.

SiO-Moleküls von 8,28 eV bedingt [28]. Bei einem Radius des Laserstrahls von ca. 0,5 mm resultiert mit der Pulsenergie von 6 J daraus die Leistungsdichte

$$F = \frac{E_{\text{Puls}}}{t_{\text{Puls}}\pi r^2} \approx 1 \times 10^{15} \text{ W/m}^2. \quad (3.10)$$

Dies ist eine genügend hohe Leistungsdichte, um sowohl Forsterit als auch andere Silikate zu verdampfen.

Die physikalischen Bedingungen der Laserablation in einer Gasatmosphäre unterscheiden sich von Experimenten im Vakuum erheblich. Nach [102] sind drei Merkmale charakteristisch:

1. Durch das explosionsartig in die Atmosphäre expandierende Targetmaterial bildet sich eine Stoßwelle aus, die durch das Kühlgas stark abgebremst wird. Dabei findet der Hauptteil der Abbremsung bereits in der ersten Mikrosekunde nach dem Laserpuls statt. Die in einer Stoßwelle auftretenden hohen Drücke spielen eine wichtige Rolle bei der Partikelkondensation.
2. Ein weiterer Unterschied betrifft das Ausmaß der Plasmaentwicklung. Die wichtigsten Faktoren, die die Ionisation beeinflussen, sind die Laserpulslänge, die Laserwellenlänge und die Intensität. Die Energie, die insgesamt in das Target eingekoppelt werden kann, wird durch die Gasionisation (engl. breakdown threshold) des entsprechenden Atmosphärgases begrenzt; unter entsprechenden Bedingungen schon für  $h\nu < E_{\text{ion}}$ . Wenn diese Schwelle niedrig liegt, wird ein Großteil der Energie in das Kühlgasplasma und nicht in das Target eingebracht.
3. Im Ergebnis der extremen Abbremsung der Stoßwelle durch das Kühlgas wird eine hohe Dichte der ablatierten Teilchen in der Stoßfront für längere Zeit aufrechterhalten. Eine hohe Dichte wiederum fördert die Kondensation. Neben der Gewährleistung einer hohen Atomdichte erfüllt die Atmosphäre noch eine weitere wichtige Funktion. Um primäre Cluster zu bilden, ist ein dritter Stoßpartner zur Abführung der freiwerdenden Bindungsenergie notwendig. Das Gas stellt diese Stoßpartner in großer Zahl bereit; es kühlt die Protocluster.

### 3.2.2 Bildung kristalliner Magnesiumsilikate aus der Gasphase

Bei geringsten Drücken, wie sie auch in kosmischen Umgebungen herrschen, können kristalline Silikate auch durch direkte Kondensation aus der Gasphase entstehen.

Die Nukleation von Kristallen aus der Gasphase ist bei hohen Temperaturen möglich, während metastabile Phasen, eventuell mit ungeordneten amorphen Strukturen, bei geringeren Temperaturen entstehen. Es wurde beobachtet, dass idiomorphe Forsterit-Bänder oder -Flocken bei hohen Temperaturen direkt aus der Gasphase kondensierten. Dagegen entstanden amorphe Materialien bei Temperaturen unterhalb von ca. 773 K. Die bei der Bildung aus der Gasphase bei einem Druck von 1,4 Pa H<sub>2</sub> (Kondensationstemperatur von Forsterit ca. 1623 K) entstandenen Forsterit-Kristalle wiesen vielfältige Morphologien auf. Dies kann durch Unterschiede in der Nukleationsverzögerung bei verschiedenen Kondensationstemperaturen erklärt werden [116].

Die Vielfalt der bei der Kondensation aus der Gasphase entstehenden Formen ändert die spektroskopischen Eigenschaften eines Ensembles kleiner Partikel sehr wesentlich. So können Spektren astrophysikalischer Umgebungen nicht ausschließlich durch die Existenz von einfachen kugelförmigen Partikeln simuliert werden, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt werden wird.

## 3.3 Die Entwicklung kristalliner Strukturen in amorphen Silikaten

### 3.3.1 Homogene Nukleation und Kristallwachstum

Die Bildung eines Kristalls setzt die vorherige Bildung eines Keimes voraus. Dieser Keim wächst durch die Anlagerung weiterer Atome aus der umgebenden amorphen Matrix. Der gesamte Kristallisationsprozess kann in die Phase der Nukleation und des Kristallwachstums unterschieden werden. In einem amorphen Material bilden sich statistisch Keime verschiedener Größen, die jedoch wieder zerfallen, wenn sie eine kritische Größe nicht erreichen. Die Konzentration kritischer Keime nimmt während der Nukleation zu und wird schließlich durch den verfügbaren Volumenanteil begrenzt [103]. Der durchschnittliche Keim- bzw. Kristallradius nimmt schließlich im Wachstumsstadium deutlich zu.

Bei vereinfachender Annahme eines kugelförmigen kristallinen Keimes ändert die Bildung des Keimes die freie Energie um

$$F_c(R) = \frac{4\pi R^3}{3} \Delta F_V + 4\pi R^2 \sigma, \quad (3.11)$$

wobei  $R$  der Keimradius ist,  $\Delta F_V$  bezeichnet die Differenz in den freien Energien der amorphen und der kristallinen Phase pro Volumeneinheit, und  $\sigma$  bezeichnet die freie Grenzflächenenergie pro Flächeneinheit. Die Funktion  $F_c(R)$  wird maximal bei dem kritischen Radius  $R_c$ . Der dabei angenommene Wert sei mit  $W$  bezeichnet:

$$R_c = \frac{-2\sigma}{\Delta F_V}, \quad W = \max F_c(R_c) = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_V)^2}. \quad (3.12)$$

Keime mit  $R > R_c$  wachsen, im Gegensatz dazu werden Keime mit  $R < R_c$  wieder zerfallen. Der zu  $R_c$  gehörende  $F_{c,\max}$ -Wert bezeichnet die notwendige freie Keimbildungsenergie, um einen wachstumsfähigen Keim mit kritischem Radius zu erzeugen [103].

Für die freie Grenzflächenenergie  $\sigma$  und die freie Energie pro Volumeneinheit  $\Delta F_V$  läßt sich ansetzen:

$$\sigma = \beta \Delta_S H (N_A^{1/3} V_{\text{mol}}^{2/3}), \quad \Delta F_V = \Delta_S H_V \Delta T / T_S. \quad (3.13)$$

Dabei sind  $N_A$  die Avogadrozahl, und  $V_{\text{mol}}$  bezeichnet das Molvolumen.  $\Delta_S H_V$  bezeichnet die Schmelzenthalpie pro Volumen. Die Konstante  $\beta$  wird für binäre Silikate mit  $\beta = 0,45$  angegeben [103].  $\Delta T = T - T_S$  bezeichnet die Unterkühlung der Schmelze mit der Schmelztemperatur  $T_S$  [103].

Aus thermodynamischen Betrachtungen läßt sich eine Nukleationsrate  $J$  ableiten [103]. Die Anzahl stabiler Keime pro Zeit und Volumen ergibt sich danach zu:

$$J = J'_0 \exp \left[ -\frac{V + W}{k_B T} \right] \equiv J_0 \exp \left( -\frac{W}{k_B T} \right). \quad (3.14)$$



$V$  bezeichnet dabei die kinetische Barriere der Keimbildung. Sie entspricht der Aktivierungsenergie der Diffusion. Sie ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um dem Keim ein Atom hinzuzufügen. Die Nukleationsrate  $J$  verringert sich mit Annäherung an die Schmelztemperatur. Mit wachsender Unterkühlung erreicht sie dagegen ein Maximum und geht in der Nähe der Glasatemperatur  $T_G$  gegen Null. Im nichtstationären Fall, zum Beispiel bei rascher Abkühlung, bilden sich Keime erst nach einer Induktionsperiode, innerhalb derer sich die der jeweiligen Temperatur entsprechende Größenverteilung von Keimen einstellt: ( $J(t) = J_0(T) \exp(-\tau/t)$ ) mit der Induktionsperiode  $\tau$  [103].

Ein stabiler Keim ( $R > R_c$ ) wächst mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$ . Diese zeigt ein zur Nukleationsrate ähnliches Temperaturverhalten. Sie geht mit der Annäherung an die Schmelztemperatur gegen Null, da die Abführung der freiwerdenden Kristallisationsenergie die Kristallisation verhindert. Sie durchläuft mit sinkender Temperatur ein Maximum, um schließlich bei weiter sinkender Temperatur zu verschwinden, da die zunehmende Viskosität die Diffusion behindert. Für die meisten Materialien gilt, dass das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u_{\max}$  bei höheren Temperaturen als dasjenige der Nukleationsrate  $J_{\max}$  liegt [103].

Im Allgemeinen kann  $u$  durch

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Omega}{k_B T}\right)\right] \quad (3.15)$$

dargestellt werden. Dabei ist  $\Omega$  die Energie, die dem Energiegewinn beim Einbau eines Moleküls in die kristalline Struktur des Keimes entspricht.  $u_0$  ist ein Vorfaktor [91]. In der Literatur wird für  $u$  mit  $\eta$  als der Viskosität und einer Konstante  $c$  weiterhin angegeben [103]:

$$u = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta_S H \Delta T}{k_B T T_S}\right)\right]. \quad (3.16)$$

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  ist damit zeitunabhängig und der Keimradius wächst linear mit der Zeit:  $R = ut$ .

Dieses Standardmodell der Nukleation und des Kristallwachstums führt zu Vorhersagen für den Verlauf der Kristallisation: So werden keine deutlich voneinander getrennten Phasen von Nukleation und Kristallwachstum erwartet. Die Konzentration der Keime und deren Radien hängen von der Temperatur exponentiell ab. Die Konzentration der Keime  $n(t)$  und die Keimradien nehmen vor dem Erreichen der Sättigung linear mit der Zeit zu. Die Sättigung entspricht der Zeit, in der die kristalline Phase dominant geworden ist [91].

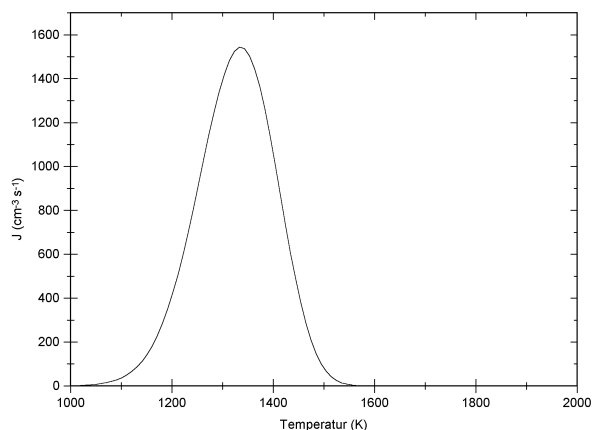
### Homogene Nukleation und Kristallwachstum von $\text{SiO}_2$ (Kieselglas):

Für Kieselglas ( $\text{SiO}_2$ ) können die Werte von  $J$  und  $u$  bei Nutzung tabellierter Daten der Viskosität  $\eta$  mit

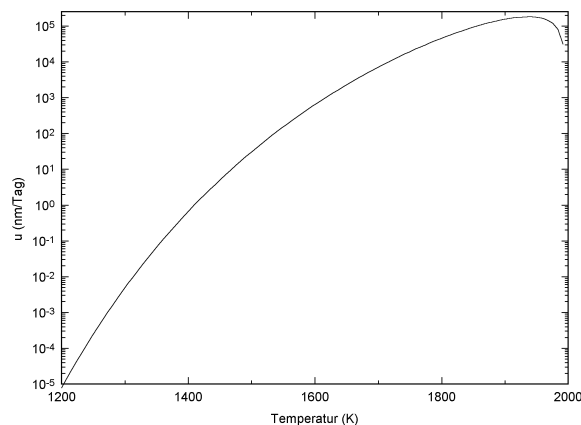
$$\log(\eta) = -3.49 + \frac{15004}{T - 526.15} \quad [\text{Pa s}], \quad (3.17)$$

der molaren Schmelzenthalpie ( $\Delta_S H_{\text{mol}} = 9,58 \text{ kJ/mol}$ ) und der Schmelztemperatur ( $T_S = 1996 \text{ K}$ ) berechnet werden [10, 103].

Für die Aktivierungsenergie  $E_D$  der Diffusion wird diejenige der Selbstdiffusion von Sauerstoff in Quarz verwendet ( $E_D = 2,3 \times 10^{-19} \text{ eV} \rightarrow E_{D,\text{mol}} = 138,5 \text{ kJ/mol}$ ) [19]. Das Molvolumen beträgt  $V_{\text{mol}} = 27,27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Bestimmung der Konstanten  $J_0 = 2,53 \times 10^{15}$



**Abbildung 3.2:** Homogene Nukleationsrate  $J$  von  $\text{SiO}_2$  nach Gl. 3.14.



**Abbildung 3.3:** Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  von  $\text{SiO}_2$  nach Gl. 3.16.

$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  und  $c = 1,68 \text{ Pa m}$  (in den Gleichungen 3.14 und 3.16) erfolgte über in der Literatur angegebene Einzelwerte:  $J(1573 \text{ K}) = 1 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  und  $u(1953 \text{ K}) = 2 \text{ nm s}^{-1}$  [103, 121].

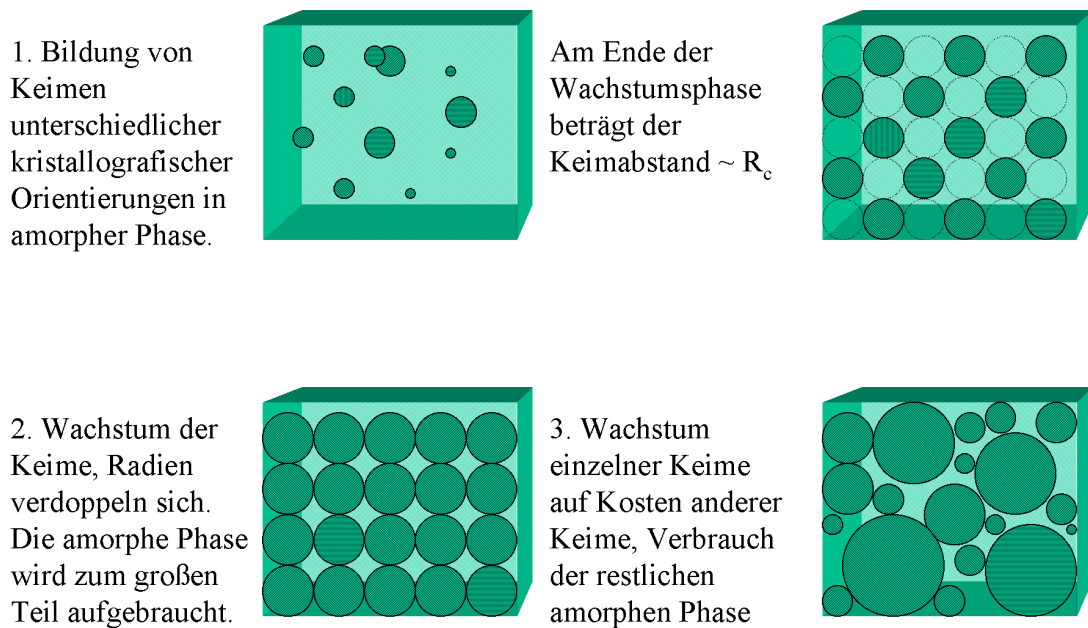
In den Abbildungen 3.2 und 3.3 sind die Nukleationsrate und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Kieselglas im für die Temperung interessanten Temperaturbereich dargestellt. Die Verläufe von  $J$  und  $u$  zeigen deutlich, dass bei Temperaturen im Bereich von 1200 K zwar eine hohe Zahl von Keimen vorhanden ist, aber ihr Wachstum durch niedrige Werte von  $u$  behindert ist. Im Gegensatz dazu wächst  $u$  mit steigender Temperatur stark an, wohingegen  $J$  abfällt. Volumenkristallisation findet daher nur effektiv in einem definierten Temperaturbereich statt. Die geringe Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb von 1500 K zeigt, dass Kieselglas hervorragend entglasungsbeständig ist.

Im Gegensatz zur Volumenkeimbildung und -kristallwachstum können sich Keime auch an inneren oder äußeren Oberflächen bilden. Man spricht in diesem Fall von heterogener Keimbildung. Besonders in ungeordneten Festkörpern oder bei kleinen Partikeln können Ober- und Grenzflächeneffekte nicht vernachlässigt werden. Die hierbei auftretenden Nukleationsraten sind dann erheblich größer als die der homogenen Keimbildung. So zeigt zum Beispiel Kieselglas eine Entglasung bei einer Temperatur von 1573 K obwohl die homogene Nukleationsrate  $J$  nur ca. 1 Keim/ $\text{cm}^3 \text{s}$  beträgt. Die Kristallisation ist hierbei von Oberflächenkeimen ausgegangen [103].

Kaum anwendbar erscheint daher das Konzept der homogenen Keimbildung und Kristallwachstum bei Nanopartikeln mit amorpher Struktur. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel bereits bei noch niedrigeren Temperaturen von 1220 K genügend Keime und eine ausreichende Kristallwachstumsgeschwindigkeit aufweisen, um bereits nach ca. 5 Stunden eine polykristalline Struktur zu erreichen. Aus diesem Grunde wurde eine empirische Beschreibung der Kristallisation benutzt, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 3.3.2 Kristallisation in ungeordneten Festkörpern

Amorphe Festkörper befinden sich weit von einem thermischen Gleichgewichtszustand entfernt. Sie tendieren dazu, ihre quasi eingefrorenen Strukturen in die energetisch günstigere



**Abbildung 3.4:** Phasen der homogenen Nukleation und des Kristallwachstums in amorphen Festkörpern (nach [91]).

kristalline Gleichgewichtsform zu verändern. Bei steigender Temperatur beginnen die Atome in einem metastabilen oder amorphen Material in energetisch günstigere Positionen zu diffundieren, d. h. Keime einer kristallinen Phase bilden sich. Dabei spielt die Keimbildung an inneren und äußeren Oberflächen eine wichtige Rolle. Keime oberhalb der kritischen Größe wachsen durch Anlagerung weiterer Atome, kleinere Keime zerfallen wieder. Auf diese Weise wird sich die ursprünglich unrelaxierte Struktur des Materials allmählich in die Topologie eines polykristallinen Materials umwandeln. Dabei können außerdem massenabhängige Separation und Phasentrennungen auftreten. Kristallisation umfasst somit sowohl Nukleation als auch Kristallwachstum [32,119]. Es können drei Stufen des Kristallisationsprozesses unterschieden werden (siehe Abb. 3.4):

- Während die kurzreichweitige atomare Ordnung der Struktureinheiten eines amorphen Festkörpers im Allgemeinen konserviert bleibt, fluktuieren die mikroskopischen Parameter wie Bindungswinkel und -längen. Dies resultiert in einer Fluktuation der atomaren Energien, d. h. einer Fluktuation in der Differenz der freien Energien zwischen der kristallinen und der amorphen Phase. Dieser Effekt vermindert die thermodynamische Barriere der Keimbildung (Nukleation) lokal und führt zu einer exponentiellen Erhöhung der Nukleationsrate. Aufgrund dieser lokalen energetisch günstigen Inhomogenitäten wird lediglich ein geringer Volumenanteil der amorphen Phase von der Nukleation erfasst, während außerhalb dieser statistischen Fluktuationen kaum Keime entstehen. Als Ergebnis liegen schließlich in der amorphen Phase kristalline Keime mit fast identischer Größe vor, die nahe bei der kritischen Keimgröße liegt. Diese Keime sind typischerweise durch eine Distanz  $R_c$  voneinander entfernt, da sie eine Keimbildung zwischen ihnen verhindern. Bei Annahme einer dichtest gepackten Struktur folgt, dass diese Keime einen Volumenanteil von  $v_c = 4\pi R_c^3 n/3 \approx 0,1$  einnehmen. Die

charakteristische Dauer dieser Phase kann durch

$$\tau_1 \approx \frac{1}{J_0 R_c^3} \exp\left(\frac{W - E_0(-\ln(v_c))^{2/3}}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

abgeschätzt werden. Die Energie  $E_0$  steht dabei für die Absenkung der energetischen Schwelle zur Nukleation aufgrund von Fluktuationen [91]. Die Ausbildung einer dichten Packung von kritischen Keimen, also eines gewissen Volumenanteils kristalliner Phase, verändert makroskopisch beobachtbare spektroskopische Eigenschaften des Festkörpers, insbesondere im infraroten Spektralgebiet. Die Zeit  $\tau_1$  kann daher als eine charakteristische Temperzeit identifiziert werden, innerhalb derer sich die IR-Eigenschaften der Temperprobe verändern und sich Anzeichen kristalliner Strukturen entwickeln. Dafür wurde in [65] ein empirischer Ansatz angegeben, der Gl. 3.18 entspricht: Eine charakteristische Zeitspanne, in der die Nukleation zur Anreicherung kritischer Keime führt, wird als die Temperzeit  $\tau_1$  definiert und durch IR-Spektroskopie bestimmt. Ihr Wert kann ausgedrückt werden durch:

$$\tau_1 = \frac{1}{\nu_1} \exp\left(\frac{E_{a1}}{k_B T}\right), \quad (3.19)$$

mit  $E_{a1} \equiv W - E_0(-\ln(v_c))^{2/3}$  als einer effektiven, empirisch bestimmbaren Aktivierungsenergie.  $\nu_1 \equiv J_0 R_c^3$  sei eine Konstante, welche proportional zur mittleren Schwingungsfrequenz des Silikatgitters ist. Für Mg-Silikate wurde diese zu  $\nu_1 = 2,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt [65].

- Nach Erreichen einer dichten Packung kritischer Keime fällt die Nukleationsrate stark ab, da die bereits gebildeten Keime eine weitere Keimbildung im verbliebenen Volumenanteil der amorphen Phase verhindern. Diese nahezu identischen Keime wachsen schließlich relativ langsam mit  $R \sim \ln(t)$ . Dieses Wachstumsstadium endet, wenn sich die kristallografisch verschieden orientierten Kristallite berühren und die amorphe Phase nahezu aufgebraucht wurde. Dabei werden die Keime ihre Radien typischerweise verdoppelt haben, der Volumenanteil der kristallinen Phase beträgt nun ca. 80 %. Die Dauer dieser Phase beträgt [91]:

$$\tau_2 \approx \frac{a}{u_0} \exp\left[2,6 \frac{v}{k_B T} \left(\frac{R_c}{a}\right)^{3/2} + \frac{V}{k_B T}\right]. \quad (3.20)$$

Dabei bezeichnet  $V$  die mittlere Diffusionsbarriere, d. h. die Energie, die aufgebracht werden muss, um dem Keim ein Atom hinzuzufügen.  $v$  ist die Dispersion in den atomaren Energien durch Fluktuationen und  $a$  der mittlere Abstand zwischen den Atomen.

Die Gleichung 3.20 stellt im Grunde ebenfalls ein exponentielles Gesetz mit  $\tau_2 \approx \frac{1}{\nu_2} \exp\left(\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)$  dar.  $E_{a2}$  bezeichnet dabei eine effektive Aktivierungsenergie und  $\nu_2$  eine Konstante. Während dieser Wachstumsphase verändern sich die spektroskopischen Eigenschaften aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit des Kristallitradius' von der Zeit nur langsam. In der Literatur wird von einer solchen Ruhephase für  $\text{Mg}_x\text{SiO}_y$ -Partikel während einer Temperung berichtet, die als „stall“ bezeichnet wurde. So veränderte sich das IR-Absorptionsspektrum dieser Partikel nach anfänglich deutlicher Ausbildung kristalliner Banden während der „stall“-Phase nicht mehr wesentlich [36]. Die Zeit  $\tau_2$  könnte daher als „stall“-Zeit bezeichnet werden.

- Nach der Verdopplung ihrer Radien treten die Keime in gegenseitigen Kontakt. Von diesem Moment an wird sich ihre Wachstumsgeschwindigkeit stark verringern, da sich die Kristallite im Wachstum behindern. Schließlich wachsen einige Kristallite auf Kosten anderer. Dabei wird auch der verbleibende Rest der amorphen Phase aufgebraucht. Dies ist ein relativ langsamer Reifungsprozess, bei der Kristallite mit verschiedenen kristallografischen Orientierungen miteinander konkurrieren [91].

Dieses Konzept der homogenen Nukleation und des Volumenkrystallwachstums in amorphen Festkörpern ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

## 3.4 IR-Spektroskopie

### 3.4.1 Kramers-Kronig-Analyse

Der infrarote Spektralbereich schließt sich mit wachsender Wellenlänge an den Bereich des sichtbaren Lichtes an und erstreckt sich bis in den Bereich der Millimeterwellen. Die charakteristischen Absorptionsbanden der Gitterschwingungen liegen bei kristallinen Silikaten im mittleren und fernen infraroten Spektralgebiet bei Wellenzahlen von 1200 bis 50  $\text{cm}^{-1}$ . Amorphe Silikate zeigen auch bei noch kleineren Wellenzahlen signifikante Kontinuumsabsorption.

Die spektralen Eigenschaften eines Mediums wird durch seine dielektrische Funktion beschrieben: Die Lösung der Wellengleichung  $\Delta \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$  in einem eindimensionalen Fall ergibt sich zu  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i(\omega t - k_z z))$  mit  $k = \sqrt{(\epsilon)\omega/c}$  als dem Dispersionsgesetz, der z-Komponente des Wellenvektors  $k_z$  und  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  der dielektrischen Funktion.

Die Größe  $m = \sqrt{(\epsilon)} = n + iK$  ist der komplexe Brechungsindex.  $n$  ist der Brechungsindex und bestimmt die Phasengeschwindigkeit einer Welle im Medium.  $K$  ist die Absorptionskonstante, welche die Dämpfung der Welle beschreibt.

An einer Grenzfläche zwischen zwei Medien wird ein Teil der einfallenden Strahlung reflektiert. Bei senkrechtem Einfall ergibt sich für die Reflektivität an einer Grenzfläche:

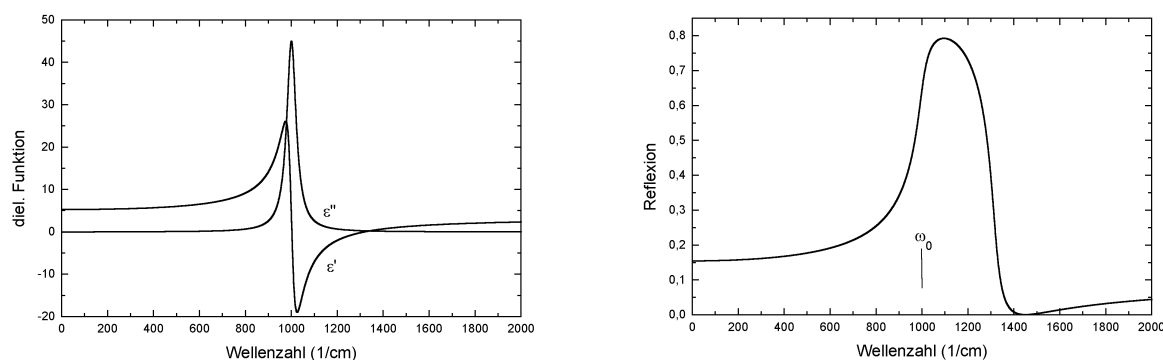
$$R = rr^* = \left| \frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2} \right|^2. \quad (3.21)$$

$r$  bezeichnet dabei die komplexen Fresnel-Koeffizienten.

Im Falle der Grenzfläche von Vakuum zu einer im optischen Sinne halbbunendlichen Probe, bei der Interferenzen durch Vielfachreflexionen vernachlässigt werden können, ergibt sich die Reflexion zu:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2}. \quad (3.22)$$

Die Gleichung 3.22 spiegelt beispielsweise das hohe Reflexionsvermögen metallischer Materialien wider, welche vom infraroten bis in den sichtbaren Spektralbereich hohe Werte von  $n$  und  $K$  aufweisen (Drude-Verhalten).  $R$  strebt dabei gegen 1. Dies ermöglicht es, Metallspiegel bei IR-Messungen als 100 %-Referenz zu verwenden.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Verlauf von dielektrischer Funktion und des Reflexionsspektrums an einer Resonanzstelle bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Zum Beschreiben von Molekül- und Gitterschwingungen im Festkörper wird das auf harmonischen Oszillatoren beruhende Lorentzmodell angewendet. Dieses ist für die Beschreibung von Absorptions- und Dispersionsprozessen im Bereich diskreter Banden geeignet. Die dielektrische Funktion ergibt sich dabei als Summation über alle Oszillatoren:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{N_j \kappa_{0j}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}, \quad (3.23)$$

mit den Resonanzfrequenzen  $\omega_j$ , Dämpfungskonstanten  $\gamma_j$  und den Oszillatorstärken  $N_j \kappa_{0j}$ . Den prinzipiellen Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion an einer Resonanzstelle und einem Reflexionsspektrum an der Grenzfläche eines halbusendlichen Substrats zeigt Abb. 3.8. Der Verlauf zeigt, dass  $R$  hohe Werte annimmt, wenn der Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon'$  stark negativ wird. Dies entspricht  $n < 1$ . Die Bande im Reflexionsspektrum zeigt daher in diesem Bereich ein breites Maximum. Die Bande ist im Vergleich zur Lage der Resonanz in der dielektrischen Funktion zu höheren Frequenzen verschoben.

Die Ermittlung der dielektrischen Funktion aus einem Reflexionsspektrum ist über die Kramers-Kronig-Relation (KKR) möglich. Das Intensitäts-Reflexionsspektrum liefert allerdings nur den Betrag des komplexen Fresnelkoeffizienten, d. h.  $R = rr^*$ . Das Phasenspektrum kann jedoch aus dem Intensitätsspektrum über eine KKR-Transformation ermittelt werden. Das Spektrum muss dazu für  $\omega \rightarrow 0$  und für  $\omega \rightarrow \infty$  extrapoliert werden.

Die KKR-Formeln für  $n$  und  $K$  ergeben sich zu („VP“ bedeutet Cauchyscher Hauptwert, nach [110]):

$$n(\omega) = 1 + \frac{VP}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{K(\omega_2)}{\omega_2 - \omega} d\omega_2, \quad (3.24)$$

$$K(\omega) = -\frac{VP}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n(\omega_2 - 1)}{\omega_2 - \omega} d\omega_2. \quad (3.25)$$

Bei senkrechtem Strahlungseinfall sind die Intensitätsspektren der Reflexion beider Polarisationsrichtungen gleich groß. Der Zusammenhang zwischen Reflexionsspektrum und komplexem Brechungsindex lässt sich dann wie folgt ermitteln [38]. Sei  $r(\omega) = \hat{r}(\omega)e^{i\phi(\omega)}$  der

komplexe Fresnelkoeffizient mit  $R(\omega) = \hat{r}^2(\omega)$ , dann gilt auch  $\ln[r(\omega)] = \ln[\hat{r}(\omega)] + i\phi(\omega)$ . Dann folgt:

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln[\hat{r}(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.26)$$

$$\ln[\hat{r}(\omega)] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \phi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.27)$$

Aus  $R = \hat{r}(\omega)^2$  können schließlich die Komponenten des komplexen Brechungsindex ermittelt werden. Alle Variablen sind dabei Funktionen von  $\omega$  [38]:

$$n = \frac{1 - \hat{r}^2}{1 - 2\hat{r} \cos(\phi) + \hat{r}^2}, \quad (3.28)$$

$$K = \frac{2\hat{r} \sin(\phi)}{1 - 2\hat{r} \cos(\phi) + \hat{r}^2}. \quad (3.29)$$

### 3.4.2 Schwingungsmoden von Silikaten

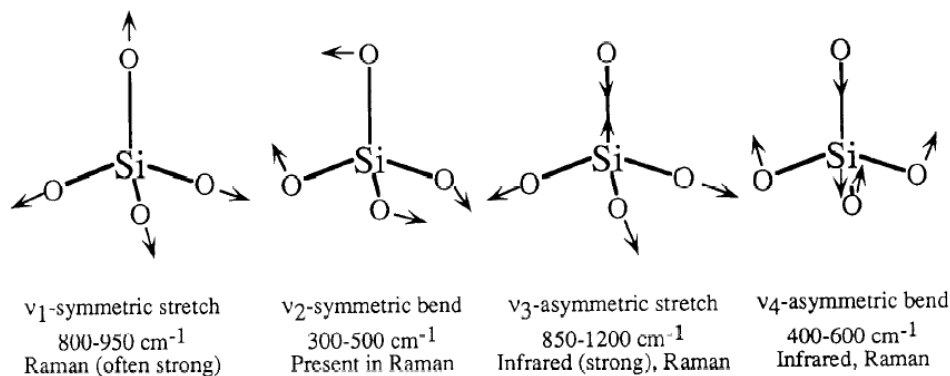
Das Absorptionsverhalten von Silikaten im infraroten Spektralgebiet wird durch die Schwingungsmoden der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und der Metall-Sauerstoff-Bindungen bestimmt.

Die spektrale Position und Stärke der verschiedenen Moden kann durch eine gruppentheoretische Analyse der Gitterstruktur ermittelt werden. Dies soll am Beispiel des Mg-Endgliedes der Olivingruppe, Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), verdeutlicht werden: Forsterit gehört zur rhombischen Raumgruppe Pbnm. Dabei zeigt sich, dass Forsterit 35 IR-aktive Schwingungsmoden aufweist, d. h. Moden, die durch Photonen angeregt werden können. Bei solchen Moden ist eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung gegeben, das mit der elektromagnetischen Welle wechselwirkt. Die Schwingungsmoden gehören zu den 3 kristallografischen Achsen: 9  $B_{1u}$ -Moden ( $\vec{E}||\vec{z}$ ), 13  $B_{2u}$ -Moden ( $\vec{E}||\vec{y}$ ) und 13  $B_{3u}$ -Moden ( $\vec{E}||\vec{x}$ ).

Die Moden sollen wie folgt bezeichnet werden: die symmetrische Streckerschwingung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders:  $\nu_1$ , die symmetrische Biegeschwingung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders:  $\nu_2$ , die asymmetrische Streckerschwingung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders:  $\nu_3$ , die asymmetrische Biegeschwingung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders:  $\nu_4$ , sowie Rotationen und Translationen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders ( $R(\text{SiO}_4)$ ,  $T(\text{SiO}_4)$ ) und Translationen der Mg-Kationen ( $T(\text{Mg})$ ) (siehe Abb. 3.6).

Die Zuordnung der Moden von Forsterit kann zu Banden im Reflexionsspektrum und im komplexen Brechungsindex erfolgen [48, 106]. Diese Moden können den verschiedenen Schwingungen der Forsterit-Struktur zugeordnet werden (siehe Abb. 3.7). Die Daten sind anhand einer Oszillator-Analyse von polarisiert gemessenen IR-Reflexionsspektren erhalten worden. In Abb. 3.7 sind die jeweiligen Bandenzuordnungen für Forsterit angegeben (nach [48]).

Bei Temperaturniedrigung vermindern sich die Halbwertsbreiten der IR-Banden. Dies ist eine Folge der abnehmenden Anharmonizität der Gitterschwingungen. So schwingen die Atome bei niedrigen Temperaturen nur wenig um ihre Ruhelage und befinden sich daher in einem harmonischeren Potential. Das führt auch zu einer Verschiebung der spektralen Positionen der Resonanzen zu größeren Wellenzahlen.



**Abbildung 3.6:** Normalschwingungen des SiO<sub>4</sub>-Tetraeders. Im freien Molekül sind nur die asymmetrischen Schwingungen IR-aktiv. Polymerisation der Tetraeder und Mg-O-Bindungen führen jedoch dazu, dass auch die symmetrischen Schwingungen in einem Gitter IR-aktiv werden (nach [128]).

### 3.4.3 Absorption im fernen Infrarot

Im fernen infraroten Spektralbereich (FIR) unterscheiden sich die optischen Eigenschaften von kristallinen und amorphen, ungeordneten Festkörpern deutlich.

**Kristalline Stoffe:** Im Falle von Einkristallen dielektrischer Materialien kann eine Absorption bei Raumtemperatur jenseits der Gitterschwingungsbanden (d. h. jenseits der Reststrahlenbanden) beobachtet werden. Diese Absorption verringert sich bei Abkühlung des Kristalls und kann auf Phononen-Differenz-Prozesse zurückgeführt werden.

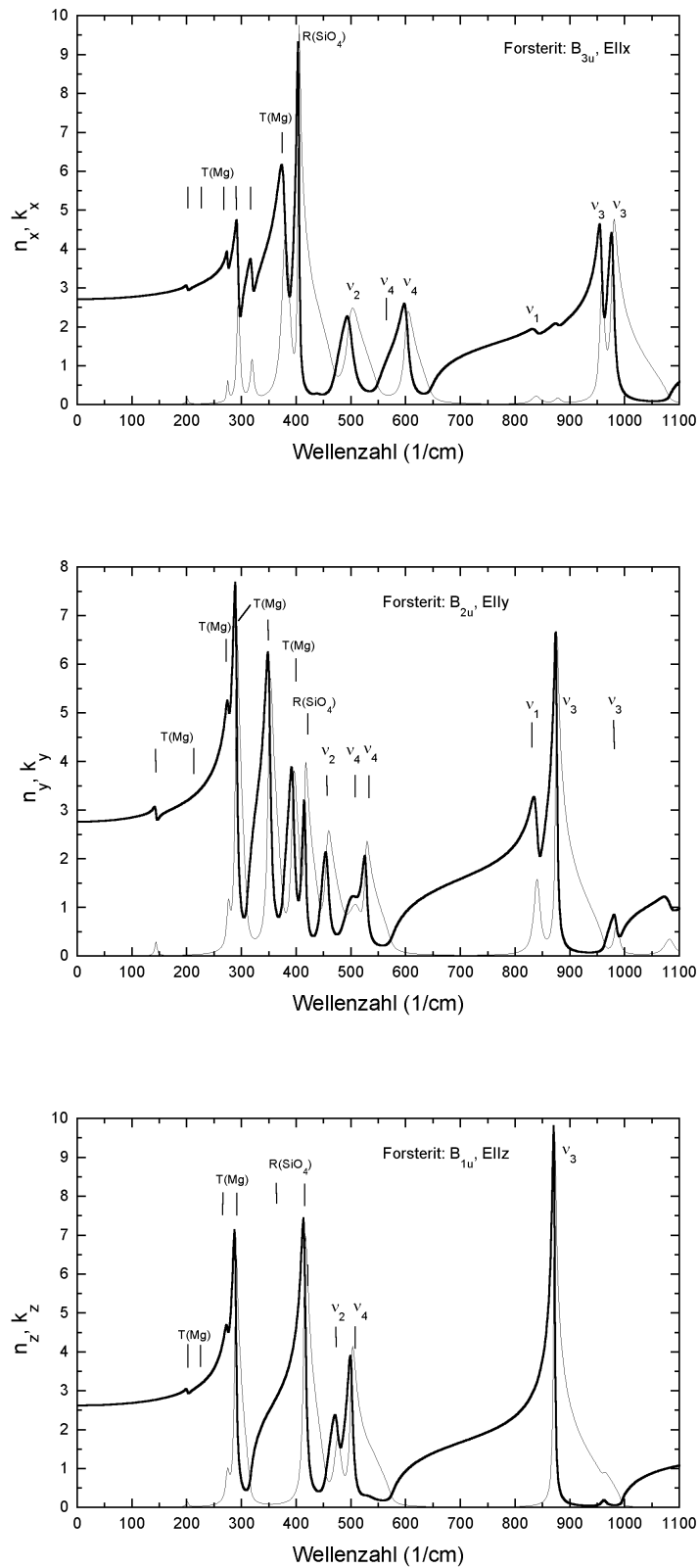
Im einfachsten Fall eines Zwei-Phononen-Prozesses verschwindet ein Phonon gleichzeitig mit der Absorption eines Photons, wobei ein Phonon höherer Energie erzeugt wird. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses verringert sich jedoch mit abnehmender Temperatur aufgrund des Fehlens von Phononen. Dies folgt aus der Theorie der Thermodynamik von Phononen, wonach  $\langle n \rangle = 1/(e^{(\frac{\hbar\omega}{k_B T})} - 1)$  die mittlere Anzahl von Phononen in einem Schwingungszustand bei der Temperatur  $T$  ist. Nur Zustände, für die  $\hbar\omega < k_B T$  gilt, weisen eine signifikante Zahl von Phononen auf und können somit zu Mehrphononenprozessen beitragen [15].

Experimentell und analytisch konnte gezeigt werden, dass der Anteil am Absorptionskoeffizient durch Zweiphononenprozesse im Grenzfall  $\hbar\omega \ll k_B T$  in der Temperatur linear und quadratisch von der Frequenz abhängt ( $K \sim T, \omega^2$ ) [33].

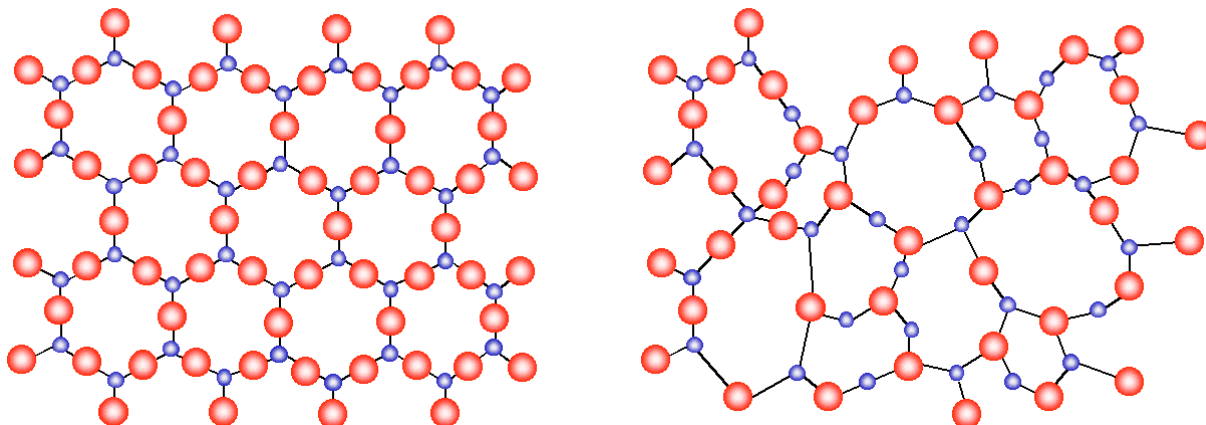
Darüber hinaus können Drei- oder Mehrphononenprozesse weitere Anteile zum Absorptionskoeffizienten beitragen.

**Amorph/glasige Stoffe:** Vergleicht man einen Kristall und ein Glas mit der gleichen chemischen Zusammensetzung, so wird deutlich, dass das Glas im gesamten infraroten Spektralbereich wesentlich breitere Absorptionsbanden aufweist. Die Verbreiterung der Banden mit zunehmender Unordnung beim Übergang vom Kristall zum Glas entspricht einer abnehmenden Fernordnung in der Struktur. Das führt zu einer „Verschmierung“ der Dichte der Schwingungszustände über einen weiteren Frequenzbereich. Eine schematische Darstellung der Struktur von Quarz und Kieselglas als Beispiele für eine kristalline und eine amorphe Silikatstruktur zeigt Abb. ??.





**Abbildung 3.7:** Der komplexe Brechungsindex  $n + iK$  von Forsterit [106] mit Zuordnung der Banden zu Schwingungsmoden. Nicht alle Banden sind aufgelöst. Die erwarteten Positionen der Banden sind dennoch angegeben (nach [48]).



**Abbildung 3.8:** Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder: In kristallinem  $\text{SiO}_2$  (linke Abb.) und in Kieselglas (rechts) (nach [43]).

Amorphe Materialien zeigen im FIR eine nicht temperaturabhängige Absorption. Der Grund dafür ist, dass das gesamte Spektrum der Schwingungen kleiner Wellenzahlen optisch angeregt werden kann, da keine Gitterfernordnung besteht. Diese Schwingungen sind in einem kristallinen Festkörper nicht optisch aktiv, da hier wegen der Gittersymmetrie keine Veränderung des elektrischen Dipolmoments auftritt.

Das Infrarotspektrum spiegelt die Dichte der Schwingungszustände  $g(\omega)$  wider, die bei geringen Energien durch die Debyesche Näherung beschrieben werden kann:  $g(\omega) \sim \omega^2$ . Abweichungen hiervon treten bei geschichteten amorphen Materialien auf, wie zum Beispiel für Schichtsilikate oder amorphen Kohlenstoff, da hier die Gitterschwingungen auf 2 Dimensionen begrenzt sind. Die Dichte der Schwingungszustände ist für diese Materialien in Debyescher Näherung proportional  $\omega$ . Im Falle sehr kleiner Partikel ( $< 30 \text{ \AA}$ ) dominieren die ebenfalls zweidimensionalen Oberflächenmoden über die Gittermoden des Festkörpers. Auch in diesem Fall ergibt sich  $g(\omega) \sim \omega$  [113].

**Schlussfolgerungen:** Die Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten im FIR von der Wellenlänge kann sowohl für kristalline als auch für amorphe Materialien durch ein Potenzgesetz angenähert werden, wobei der Exponent für kristalline Materialien Werte um 2 annimmt, für amorphe Materialien Werte zwischen etwa 1 und 2. Die Gültigkeit dieser Abhängigkeit wurde von Menella und Mitarbeitern (1998) [74] für verschiedene amorphe und kristalline Silikate im Bereich von 20 bis 2000  $\mu\text{m}$  empirisch bestätigt:

$$\kappa = \kappa_0 \left( \frac{\nu}{\nu_1} \right)^\beta, \quad (3.30)$$

wobei  $\beta$  einen spektralen Index und  $\kappa_0 = \kappa(\nu_1)$  eine Konstante mit  $\nu_1 = 1 \text{ cm}^{-1}$  darstellt. Gleichung (3.30) wurde zur Auswertung der FIR-Absorption von Kondensat- und Pulverproben angewendet.

#### 3.4.4 Spektroskopische Veränderungen durch Kristallisation

Im Gegensatz zu amorphen Silikaten und Gläsern zeigen kristalline Silikate eine Vielzahl von Absorptionsbanden, die auch zur Identifikation der Minerale verwendet werden können. Amorphe Silikate zeigen wenige sehr breite Absorptionsbanden, da die amorphe Struktur

keine Gitterfernordnung aufweist. Die Bindungswinkel, Bindungsabstände und die Anzahl der Nachbaratome sind im amorphen Material gegenüber dem kristallinen nur wenig verändert, dagegen sind die Anzahl und Orte der übernächsten Nachbarn und weiter entfernter Atome stark verändert oder gar statistisch verteilt. In einer mehr formellen Beschreibung unter Betrachtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  der Gitterschwingungen und  $\mathbf{q}$  eines Photons muß zur Absorption des Photons wegen der Impulserhaltung  $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$  erfüllt sein. Da  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{k}|$  können in Kristallen nur Photonen nahe  $\mathbf{k} = 0$  absorbiert werden. Als Folge davon werden schmale Banden im IR-Spektrum erzeugt. Diese Auswahlregel ist in amorphen Festkörpern nicht gültig, da keine Gitterfernordnung besteht. Die Dichte der Schwingungszustände  $g(\omega)$  ist für die Beschreibung des Überganges vom kristallinen zum amorphen Festkörper geeignet. Während die Summe aller Moden bei amorphen und kristallinen Phasen übereinstimmt, sind die Schwingungszustände im amorphen Festkörper über einen breiteren Frequenzbereich „verschmiert“. Dies führt zu einer Verbreiterung der Banden mit abnehmender Fernordnung des Gitters.

Temperung amorpher Silikate bei Temperaturen, die Nukleation und Kristallisation ermöglichen, bewirkt daher eine signifikante Verschmälerung vorhandener und das Erscheinen neuer Banden, die für die kristalline Phase charakteristisch sind. Die Intensität der breiten amorphen Banden verringert sich dabei. Die Volumen kristallisation amorpher Materials ist darüber hinaus von einem signifikanten Abfall der Kontinuumsabsorption im FIR begleitet, da amorphe Festkörper und Gläser im Gegensatz zu Kristallen im FIR Absorption zeigen. Diese Absorption ist nicht temperaturabhängig. Sie hat ihren Ursprung in der Abwesenheit einer Periodizität des Gitters. Daher kann in einer ungeordneten Struktur das gesamte Spektrum langwelliger Schwingungen durch Photonen angeregt werden [27].

### 3.4.5 Effektiv-Medien-Theorien

Nahezu alle natürlichen und viele synthetische Materialien sind auf einer makromolekularen Basis inhomogen. Die dielektrische Funktion solcher Materialien muss daher durch eine geeignete Approximation beschrieben werden. Eine solche Methode ist das Konzept einer effektiven dielektrischen Funktion, die ein gewichtetes Mittel der dielektrischen Funktionen aller Komponenten darstellt. Beispiele dafür sind die Modelle von Maxwell-Garnet [73] und Bruggemann [9].

Im Maxwell-Garnett-Modell wird das effektive Medium im einfachsten Fall aus einer Matrix mit darin eingebetteten kugelförmigen Partikeln gebildet. In diesem Falle ergibt sich die effektive dielektrische Funktion zu:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m + \frac{3f\epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}}{1 - f \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}} \quad f = \frac{N4\pi a^3}{3} \quad (3.31)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon_m$  die dielektrische Funktion der Matrix und  $\epsilon$  diejenige der eingebetteten kugelförmigen Partikel.  $f$  ist der Füllfaktor der in die Matrix eingebetteten kugelförmigen Partikel mit  $a$  dem Radius und  $N$  deren Anzahl pro Volumen.

Im Bruggemann-Modell wird das effektive Medium als aus einzelnen Partikeln (im einfachsten Fall Kugeln) zusammengesetzt angesehen. Die effektive dielektrische Funktion ist in diesem Fall implizit gegeben durch:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (3.32)$$

wobei  $f_i$  den Füllfaktor der  $i$ -ten Komponente darstellt.

Ein wesentlicher Nachteil des Konzepts der Theorie effektiver Medien ist, dass die Streuung elektromagnetischer Strahlung an den Einzelpartikeln vernachlässigt bleibt. Sie ist also nur anwendbar, wenn die Komponenten, aus denen sich das Kompositmedium zusammensetzt, deutlich kleiner als die Wellenlängen sind.

Der Bruggemann-Formalismus wurde zur Beschreibung der Amorphisierung von Silikaten durch Ionenbestrahlung verwendet, wobei das effektive Medium als aus kugelförmigen Bereichen noch kristalliner und bereits amorpher Phase zusammengesetzt beschrieben wird.

### 3.4.6 Extinktion kleiner Partikel (Streu-Theorie)

Sowohl Streuung als auch Absorption schwächen einen Lichtstrahl, der ein Medium oder eine Wolke von Partikeln oder auch nur ein Einzelpartikel durchdringt. Beide Effekte verursachen eine Schwächung der Strahlung. Diese als Extinktion bezeichnete Schwächung ist somit die Summe aus Streuung und Absorption.

Der Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}}$  ist als eine Querschnittsfläche definiert, auf die eine der gestreuten und absorbierten Strahlungsenergie entsprechende Energiemenge fallen würde. Analog ergibt sich:  $C_{\text{ext}} = C_{\text{str}} + C_{\text{abs}}$  mit dem Streu- und dem Absorptionsquerschnitt.

Viele Partikel weisen eine geometrische Querschnittsfläche  $G$  auf. Eine Kugel mit dem Radius  $a$  hat beispielsweise die Querschnittsfläche  $G = \pi a^2$ . Mit dieser Querschnittsfläche kann ein einheitenloser Extinktionskoeffizient  $Q_{\text{ext}}$  eingeführt werden, mit  $Q_{\text{ext}} = C_{\text{ext}}/G$ . Analog wird auch ein Streu- und ein Absorptionskoeffizient definiert.

Exakte Lösungen des Streuproblems an Partikeln existieren nur für geometrisch einfache Körper, wie zum Beispiel für Ellipsoide, aber auch für Zweierkugeln und für unendlich ausgedehnte Zylinder [47]. Die Lösung für die Kugel wurde erstmalig von G. Mie (1908) angegeben [76].

Im Falle von Partikeln, die wesentlich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes, kann das elektrische Feld der Welle, in dem sich das Teilchen befindet, als homogenes Feld  $\vec{E}_0$  betrachtet werden (Bedingung 1). Ebenso sollte die Wellenlänge innerhalb des Partikels kleiner als die Größe des Partikels sein (Bedingung 2). Das Teilchen kann dann als idealer Dipol mit dem Dipolmoment  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$  betrachtet werden. Dabei ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des Partikels und hat die Einheit eines Volumens. Diese Näherung ist gültig, solange gilt:

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1, \quad |m|ka \ll 1. \quad (3.33)$$

Dies sind die Rayleigh-Kriterien. Dabei ist  $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_m}/\lambda$  eine Komponente des Wellenvektors und  $a$  eine typische Größe des Partikels.  $\epsilon_m$  ist die reelle dielektrische Konstante des umgebenden nicht-absorbierenden Mediums.

Im Rayleigh-Fall können die Streu- und Absorptionsquerschnitte wie folgt ausgedrückt werden [47]:

$$C_{\text{str}} = \frac{8\pi k^4}{3} |\alpha|^2, \quad C_{\text{abs}} = 4\pi k \text{Im}(\alpha). \quad (3.34)$$

Da die Polarisierbarkeit dem Volumen proportional ist, gilt  $C_{\text{str}} \sim \lambda^{-4}V^2$  und  $C_{\text{abs}} \sim \lambda^{-1}V$ . Für den Fall sehr kleiner Partikel ( $V \rightarrow 0$ ) wird daher der Streuquerschnitt schneller kleiner

als der Absorptionsquerschnitt. Absorption wird daher bei kleinen Partikeln der dominierende Effekt und  $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{abs}}$ .

Die Polarisierbarkeit eines Ellipsoids mit  $\vec{E}$  parallel zu einer der Hauptachsen ergibt sich zu

$$\alpha_j = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_j(\epsilon - \epsilon_m)}, \quad \sum_{i=1}^3 L_i = 1. \quad (3.35)$$

$L_j$  sind geometrische Faktoren und variieren von 0 bis 1 entsprechend der Form des Ellipsoids. Die Variable  $\epsilon$  bezeichnet die wellenlängenabhängige, komplexe dielektrische Funktion des Materials.

Gleichung 3.35 zeigt, dass besonders starke Resonanzen auftreten, wenn  $\epsilon = \epsilon_m(1 - L_j^{-1})$  ist. Im Falle der Kugel, wenn  $L_j = 1/3$  ist, tritt somit eine starke Resonanz bei  $\epsilon = -2\epsilon_m$  auf [47].

In Abhängigkeit von der Partikelform erscheinen die stärksten Absorptionsbanden an unterschiedlichen spektralen Positionen, und zwar verschieben sich die Banden, die zu einer kristallografischen Achse gehören, zu größeren Wellenlängen mit Verstärkung der Elongation der entsprechenden kristallografischen Achse.

Durch die Anwesenheit verschiedener Formen in einem Ensemble von räumlich nicht orientierten Partikeln kommt es zu einer Verbreiterung der Banden, die durch die Berechnung von Verteilungen von Ellipsoiden angenähert werden können. Aus diesem Grunde werden im folgenden räumlich nicht orientierte Ellipsoide, Kugeln und zwei Verteilungen von Ellipsoiden im Rayleigh-Limit betrachtet. Die Verteilungen der Ellipsoide sind zum einen durch gleiche Wahrscheinlichkeiten aller Formen charakterisiert (CDE1) [2] und andererseits durch eine quadratische Wichtung, wobei nahezu kugelförmige Partikel am wahrscheinlichsten sind (CDE2) [90]. Die entsprechenden analytischen Ausdrücke sind in den Gl. 3.36 - 3.40 gegeben. Dabei ist  $C_{\text{ext}}$  der Extinktionsquerschnitt,  $\rho$  die Dichte des Materials und  $a$  der Partikelradius (für Ellipsoide ist dies äquivalent zum Radius einer Kugel mit gleichem Volumen).  $V = \frac{4}{3}\pi abc$  bezeichnet das Volumen eines Ellipsoids mit den Hauptachsen  $a$ ,  $b$ , und  $c$ . Zu beachten ist, dass die Gleichung für die Kugel in derjenigen für Ellipsoide (Gl. 3.36) bereits für den speziellen Fall  $L_i = 1/3$  enthalten ist.  $\kappa$  ist der Massenabsorptionskoeffizient [2, 47].

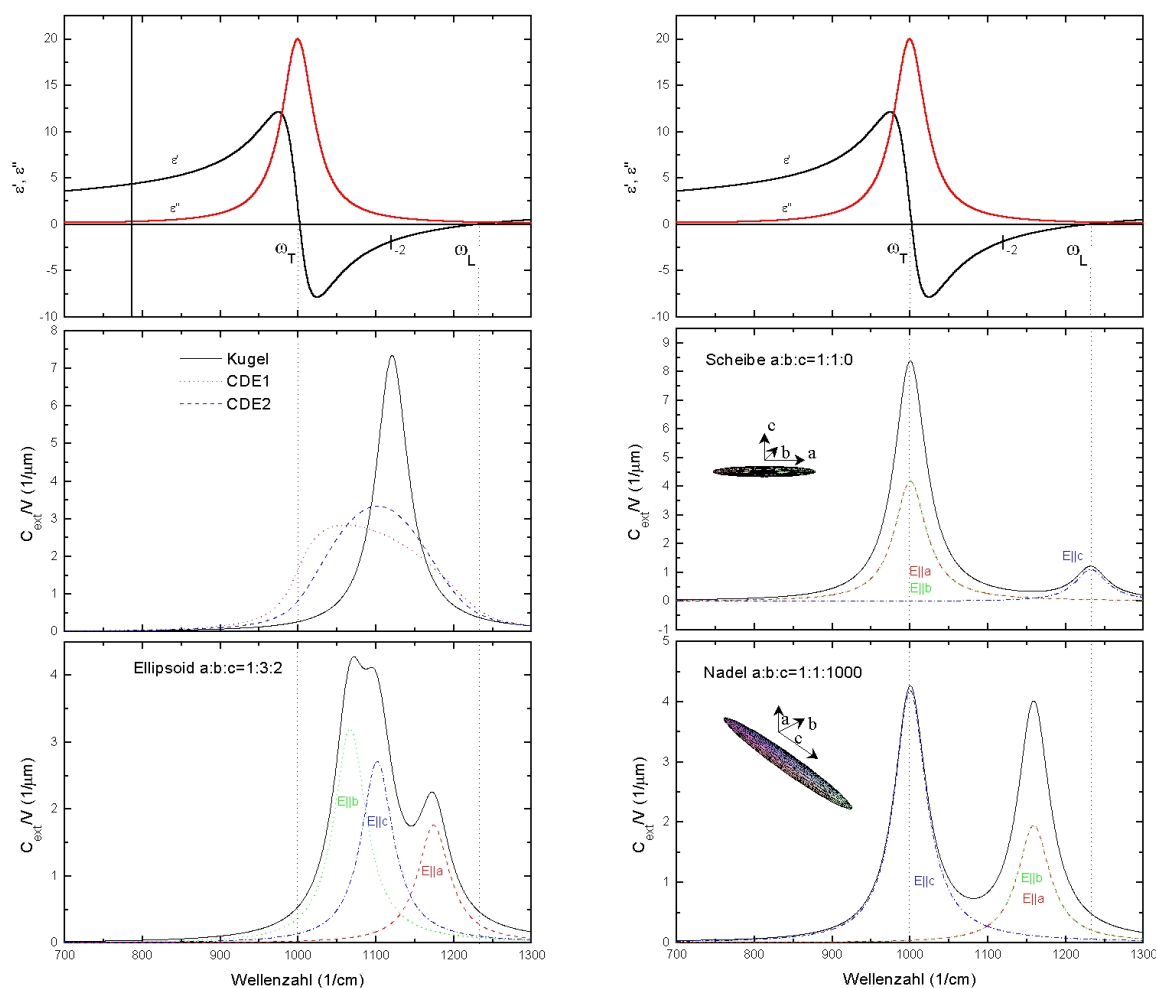
$$C_{\text{ext}}(\text{Ellipsoid}) = \frac{kV}{3} \text{Im} \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)} \right], \quad \sum_{i=1}^3 L_i = 1 \quad (3.36)$$

$$C_{\text{ext}}(\text{Kugel}) = 3kV \text{Im} \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right], \quad (3.37)$$

$$C_{\text{ext}}(\text{CDE1}) = 2kV \text{Im} \left[ \frac{\epsilon}{\epsilon - \epsilon_m} \ln \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) \right], \quad (3.38)$$

$$C_{\text{ext}}(\text{CDE2}) = 20kV \text{Im} \left[ -\frac{\epsilon^3 \epsilon_m}{(\epsilon - \epsilon_m)^4} \ln \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) + \frac{\epsilon_m^3}{(\epsilon - \epsilon_m)^3} + \frac{5\epsilon_m^2}{2(\epsilon - \epsilon_m)^2} + \frac{11\epsilon_m}{6(\epsilon - \epsilon_m)} + \frac{1}{4} \right], \quad (3.39)$$

$$\kappa = \frac{C_{\text{ext}}}{V\rho}. \quad (3.40)$$



**Abbildung 3.9:** Extinktionsquerschnitt von Kugel, Ellipsoid, Scheibe und Nadel sowie von Verteilungen von Ellipsoiden an einer Resonanzstelle eines Dielektrikums. Starke Banden treten im negativen Bereich von  $\epsilon'$  auf.

Den typischen Verlauf des Extinktionsquerschnitts verschiedener Partikelformen an einer Resonanzstelle (harmonischer Oszillator) eines dielektrischen Mediums zeigt Abb. 3.9: Der Extinktionsquerschnitt  $C_{\text{ext}}/V$  für die Kugel erreicht in Übereinstimmung mit Gl. 3.37 ein starkes Maximum bei einem Wert von  $\epsilon' = -2\epsilon_m$ . Der Verlauf von  $C_{\text{ext}}/V$  für ein Ellipsoid mit drei unterschiedlich großen Hauptachsen zeigt hingegen das Auftreten von drei Banden. Dabei ist die spektrale Position des Bandenmaximums der stark verlängerten Achse hin zur langwelligeren Seite verschoben. Das Maximum der Bande, die der am meisten unterdrückten Hauptachse entspricht, hat die kurzelligste spektrale Position. Bei extremen Formen, wie zum Beispiel einem fast scheibenförmigen Rotationsellipsoid liegt schließlich das Maximum der Bande der unterdrückten Achse nahe bei  $\omega_L$ . Dagegen haben sich die Maxima der Banden der beiden elongierten Achsen nahe zu  $\omega_T$  verschoben. Rotationsellipsoide (Prolat, Oblat) besitzen zwei gleich große Achsen und zeigen daher nur zwei Resonanzen.

Verteilungen von räumlich nicht orientierten Ellipsoiden weisen breite Banden auf, da die Absorption über den gesamten Resonanzbereich auftritt. Dabei zeigt die Ellipsoidverteilung CDE1 mit konstanter Wichtung aller Formen eine breitere Banden als die Verteilung CDE2,

bei der die kugelhähnlichen Formen stärker gewichtet werden. Bei dieser Verteilung tritt das Absorptionsmaximum nahe bei dem der Kugel auf. Diese zweite Verteilung kann sinnvoll sein, wenn extreme Formen wie Nadeln oder Scheiben ausgeschlossen werden sollen.

#### **Anisotrope Partikel:**

Bei optisch anisotropen Ellipsoiden hängt der Extinktionsquerschnitt von der Ausrichtung der kristallografischen Achsen ab. Für anisotrope Ellipsoide, deren Hauptachsen mit denen der kristallografischen Achsen übereinstimmen, kann die Anisotropie analytisch ausgedrückt werden. Die Gleichung 3.36 wandelt sich dabei in

$$C_{\text{ext}}(\text{ell}) = \frac{kV}{3} \text{Im} \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_i - \epsilon_m)} \right], \quad \sum_{i=1}^3 L_i = 1 \quad (3.41)$$

wobei  $\epsilon_i$  für  $\epsilon_{x,y,z}$  steht.

Diese Umformungen können in gleicher Weise auf die Gleichungen für die Kugel und die Verteilungen der Ellipsoide angewendet werden, zumindest wenn nur Ellipsoide betrachtet werden, deren Hauptachsen mit den kristallografischen Achsen übereinstimmen. Die anisotrope Kugel ist ein spezieller Fall eines anisotropen Ellipsoids und daher bereits in Gleichung 3.41 enthalten. Im Allgemeinen entspricht dieses Vorgehen einer Mittelung entsprechend:

$$C_{\text{ext}} = \frac{1}{3} [C_{\text{ext}}(\epsilon_x) + C_{\text{ext}}(\epsilon_y) + C_{\text{ext}}(\epsilon_z)]. \quad (3.42)$$

#### **3.4.7 Infrarotmessungen im Labor**

Für IR-Messungen stand ein Bruker FTIR-Spektrometer (IFS 113v) zur Verfügung. Dieses Gerät gestattet IR-Reflexions- und Transmissionsmessungen im Wellenlängenbereich von 1 bis 200  $\mu\text{m}$  bei Verwendung eines DTGS-Detektors und bis 2 mm unter Benutzung eines Bolometers als Detektor. Die Auflösung der Messungen wurde zu 2  $\text{cm}^{-1}$  gewählt. Die Messungen konnten unter Zwischenschaltung von Polarisatoren in den Strahlengang erfolgen. Zusätzlich ist das Spektrometer mit einem IR-Mikroskop für Messungen im mittleren Infrarot (2 bis 25  $\mu\text{m}$ ) ausgestattet.

### **3.5 Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie**

Die Charakterisierung von Laboranaloga, die durch Laserablation erzeugt wurden, erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Neben der Untersuchung der Partikelmorphologie und der Agglomeration der Partikel diente die Elektronenbeugung zum Studium des Amorph-kristallin-Übergangs durch Temperung. Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde zudem verwendet, um Phasenseparationen in den erzeugten Kondensaten vor und nach der Temperung aufzuzeigen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) fand an polierten Festkörperproben statt, so z.B. an polykristallinem Enstatit für die IR-Reflexionspektroskopie von Proben der Ionenbestrahlungsexperimente. REM mit Hilfe von EDX diente zur Überprüfung der Homogenität der Proben. Dabei fand vor allem das Bild der rückgestreuten Elektronen (RE) Verwendung, welches einen besseren Kontrast der chemischen Zusammensetzung der Probe vermittelt, wohingegen das Bild der Sekundärelektronen, die aus der Probenoberfläche heraustreten, eine genauere Untersuchung der Probenoberfläche gestatten.

In kristallinen Proben mit Vorzugsorientierung kann die Streuung der einfallenden Elektronen in bestimmten Richtungen auftreten. Sie sind durch die Bragg'sche Gleichung definiert:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (3.43)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl,  $\lambda$  die de Broglie-Wellenlänge des Elektrons,  $d$  den Netzebenenabstand und  $\theta$  den Beugungswinkel bezeichnen. Die Wellenlänge von Elektronen mit einer Energie von 300 keV beträgt 1,97 pm. Mit  $V_{\text{Elementarzelle}}$ , den Millerschen Indizes  $h, k, l$  und  $\vec{a}, \vec{b}$  und  $\vec{c}$  als primitiven Gittervektoren ergibt sich  $d$  zu [15]:

$$d = \frac{V_{\text{Elementarzelle}}}{|h\vec{b} \times \vec{c} + k\vec{c} \times \vec{a} + l\vec{a} \times \vec{b}|} \quad (3.44)$$

Um aus einem TEM-Elektronenbeugungsring den Netzebenenabstand  $d$  zu ermitteln, ist die Eichung der Kameralänge  $L$  des verwendeten Mikroskops erforderlich. Die Kameralänge ist dabei wesentlich größer als der Abstand der Beugungsreflexe oder des Radius  $R$  der Beugungsringe bei einem polykristallinen Material, so dass  $R/L = \sin(2\theta) \approx 2\theta$  gilt. Der Netzebenenabstand ergibt sich dann zu  $d = \lambda L/R$ .

Zur Verwendung kamen für die Untersuchungen ein Jeol 300 keV TEM und ein Leica REM am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie der Universität Jena. Beide Geräte waren mit einer Analyseeinheit für EDX von Oxford Instruments ausgestattet.

## 3.6 Wechselwirkung schneller Ionen mit Festkörpern

Dringt ein Ion in einen Festkörper ein, wechselwirkt es mit den Kernen und den Elektronenhüllen der Gitteratome. Dadurch verlieren die Ionen sukzessive ihre kinetische Energie insbesondere durch folgende Mechanismen:

1. Unelastische Stöße mit gebundenen Elektronen des abbremsenden Mediums. Der Energieverlust bei solchen Stößen erfolgt durch Anregung oder Ionisation von Atomen oder Molekülen.
2. Unelastische Stöße mit den Kernen. Sie führen zu Bremsstrahlung, Kernanregung oder zu Kernreaktionen.
3. Elastische Stöße mit gebundenen Elektronen.
4. Elastische Stöße mit Kernen oder ganzen Atomen. Dabei wird ein Teil der kinetischen Energie auf das gestoßene Teilchen übertragen.
5. Čerenkov-Strahlung. Sie wird durch Teilchen erzeugt, die schneller als mit der Phasengeschwindigkeit des Lichtes das Medium passieren.

Die für den Energieverlust der Ionen entscheidenden Prozesse sind dabei unelastische Stöße mit Elektronen und elastische Kernstöße. Die Abbremsung des Ions wird dementsprechend durch einen elektronischen Bremsquerschnitt  $S_e$  und einen nuklearen Bremsquerschnitt  $S_n$  beschrieben. Der von beiden dominierende Prozess ist von der Energie und der Masse des stoßenden Partikels sowie von der Masse und der Ordnungszahl der Targetatome abhängig. Der differentielle Energieverlust  $dE$ , den ein Ion entlang des Weges  $dx$  erfährt, ergibt sich zu:

$$\frac{dE}{dx} = N[S_e(E) + S_n(E)]. \quad (3.45)$$



$N$  bezeichnet dabei die atomare Dichte.

Durch die elastischen Kernstöße werden Atome von ihren Gitterplätzen versetzt. Dabei werden Energie und Impuls auf die Atome übertragen, und diese können somit weitere Atome stoßen. Bei hohen Ionenenergien ist dabei der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n$  gering. Er erreicht mit zunehmender Abbremsung des Ions ein Maximum bei mittleren Energien. Bei weiterer Abbremsung kann der Abschirmungseffekt der Elektronenhülle des Atoms nicht mehr vernachlässigt werden. Er bedingt die Abnahme des nuklearen Energieverlusts hin zu kleinen Ionenenergien. Durch die elastischen Stöße der Ionen mit Gitteratomen, die ihrerseits weitere Atome versetzen können, entstehen Stoßkaskaden, insbesondere bei schweren Targetatomen und energie- und massereichen implantierten Ionen. Das Resultat dieser Wechselwirkung der implantierten Ionen mit dem Target ist eine Zerstörung der Gitterstruktur entlang der Ionenbahn. Durch zunehmende Überlappung der Bahnen verschiedener Ionen wird schließlich eine vollständige Amorphisierung des Festkörpers eintreten. Die Schädigung der Gitterstruktur hängt dabei einerseits von der Energie und dem Impuls sowie von der Dosis der implantierten Ionen ab; zum anderen von der Art des Targets, seiner Temperatur, Dichte und der kristallografischen Orientierung. Die Schädigung kann durch Temperung teilweise wieder reduziert werden [100].

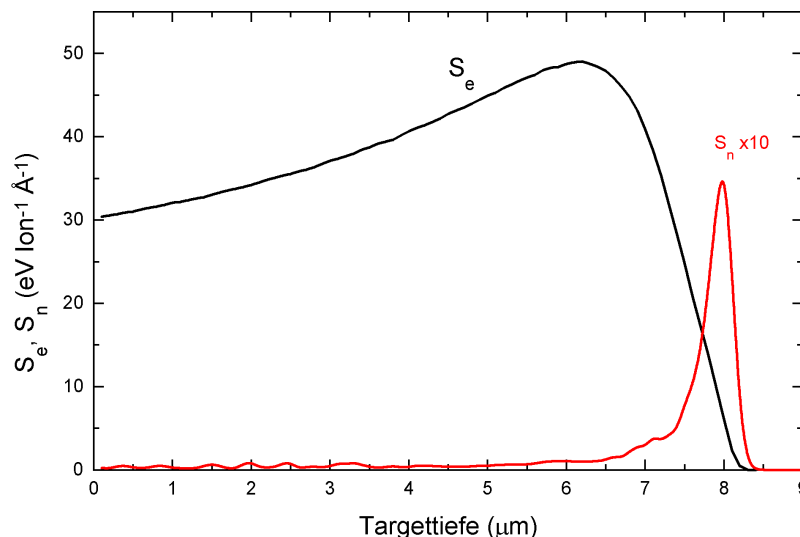
Der elektronische Energieverlust  $S_e$  nimmt mit wachsender Ionengeschwindigkeit zu, erreicht ein Maximum und fällt dann proportional  $E^{-1}$  ab, bis bei  $E \approx mc^2$  ein Minimum erreicht wird. Bei relativistischen Energien nimmt  $S_e$  wieder sehr langsam mit wachsender Energie zu ( $\sim \ln[1 - v^2/c^2]$ ). Für die implantierten Ionen ergibt sich eine gaußförmige Reichweitenverteilung, die durch eine mittlere projizierte Reichweite  $R_p$  und die Standardabweichung  $\Delta R_p$  charakterisiert ist [66].

In der Abb. 3.10 sind die elektronischen und nuklearen Energieverluste für die Implantation von 3 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen in  $\text{MgSiO}_3$  dargestellt. Der Verlauf von  $S_e$  und  $S_n$  ist typisch für die Implantation eines schnellen leichten Ions in ein Material, welches aus massereicheren Atomen besteht:  $S_e$  steigt mit abnehmender Ionengeschwindigkeit, erreicht ein Maximum und fällt schließlich ab.  $S_n$  ist bei hoher Ionenenergie gering, nimmt aber mit abnehmender Ionengeschwindigkeit zu und erreicht schließlich Werte in der Größenordnung des elektronischen Energieverlusts. Nach dem Erreichen eines Maximums fällt  $S_n$  wieder ab. Amorphisierung würde bei einer solchen Ionenimplantation ausschließlich in einer Targettiefe von 7 bis 9  $\mu\text{m}$  erzielt werden. Die Berechnungen der Bremsquerschnitte  $S_e$  und  $S_n$  erfolgten durch TRIM-Rechnungen mit dem Programm SRIM 2000 [130].

Bei Implantation in kristalline Materialien mit symmetrischer Anordnung der Gitterbausteine können Ionen in Richtung niedrig indizierter Richtungen und Ebenen tiefer in den Kristall eindringen. Wegen der regelmäßigen Gitteranordnung kommt es in diesen Richtungen zu wenigen Kernstößen. Diese Effekte bleiben jedoch bei den verwendeten TRIM-Rechnungen unberücksichtigt, da diese ein amorphes isotropes Medium simulieren.

### 3.6.1 Defekte und Amorphisierung

Durch elastische Stöße der implantierten Ionen mit den Targetatomen werden Gitterdefekte erzeugt. Die versetzten Atome können ihrerseits weitere Atome von ihren Gitterplätzen stoßen und so Stoßkaskaden erzeugen. Das Zentrum der Kaskade weist eine hohe Konzentration an Fehlstellen auf. Nach außen fällt deren Konzentration ab und verursacht damit eine Diffusion der Defekte. Der Außenbereich verarmt an Defekten und relaxiert in einen defektfreien



**Abbildung 3.10:** Elektronischer und nuklearer Bremsquerschnitt bei der Implantation von 3 MeV  $\text{He}^+$ -Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ . Berechnet mit [130].  $S_n$  wurde mit einem Faktor 10 multipliziert.

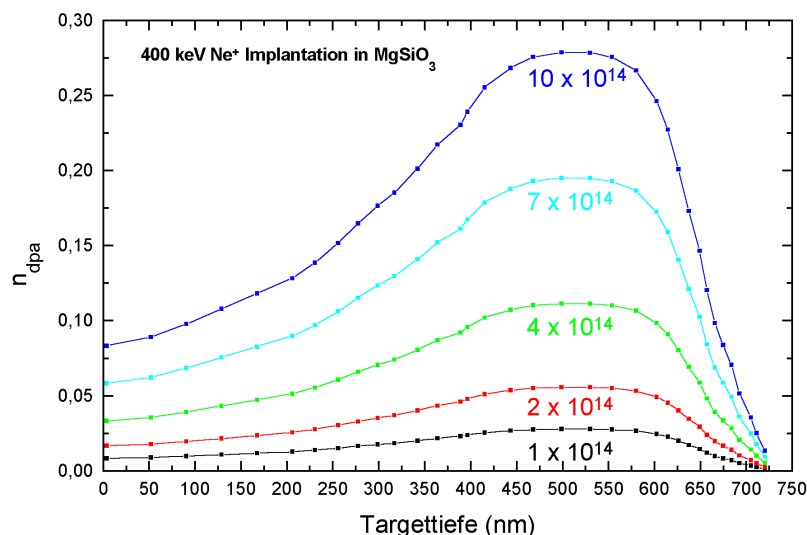
Zustand. Der Kern der Kaskade kollabiert dagegen in einen amorphen Zustand. Das Modell der raschen Abkühlung einer Stoßkaskade kann zur Beschreibung der Ionenstrahl-induzierten Amorphisierung benutzt werden. Die wichtigste Eigenschaft einer solchen Kaskade ist, dass alle Atome eine hohe Beweglichkeit aufweisen und entweder in eine stabile kristalline Phase übergehen oder in einer metastabilen amorphen Struktur erstarren. Die entscheidenden Faktoren hierfür sind die Abkühlrate und das Vorhandensein von Nukleationskeimen am Rand der Kaskade. Eine vollständige Amorphisierung der Kaskade ist nahezu unmöglich, da sie von einer kristallinen Matrix umgeben ist: Wenigstens ein Teil des Volumens wird bei der Abkühlung epitaxial rekristallisieren. Die Suszeptibilität von Materialien zur Amorphisierung durch Ionenbestrahlung kann auch unter dem Gesichtspunkt der Glasbildung gesehen werden: Gute Glasbildner lassen sich leichter durch Ionenbestrahlung amorphisieren.

Bei genügender Überlappung der teilweise amorph erstarrten Stoßkaskaden verschiedener Ionen wird dadurch allmählich die geordnete Gitterstruktur zerstört und eine amorphe Struktur erzeugt. Die für die Amorphisierung notwendige Ionendosis hängt vom Targetmaterial ab. So können z. B. Oxide wie  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur bei tiefen Temperaturen und sehr hohen Dosen amorphisiert werden. Die Amorphisierungsdosis sinkt mit zunehmender Ionenmasse und der Ordnungszahl des Ions und steigt mit der Targettemperatur. Infolge erhöhter Temperatur können in-situ-Ausheilprozesse eine Amorphisierung verhindern.

Die Amorphisierungsschwelle kann als Ionendosis  $N_I$  (Ionen/ $\text{cm}^2$ ) ausgedrückt werden, die notwendig ist, um eine Amorphisierung zu erreichen. Die Schwelle kann auch in Versetzungen pro Atom ( $n_{\text{dpa}}$ ) angegeben werden.  $n_{\text{dpa}} = 1$  ist dabei die Dosis, die benötigt wird, um jedes Targetatom einmal zu versetzen [100]:

$$n_{\text{dpa}} = S_n \frac{N_I}{E_D N}. \quad (3.46)$$

$E_D$  ist die Versetzungsenergie für ein Targetatom,  $N$  die atomare Dichte des Targetmaterials in Atomen/ $\text{cm}^3$ . Die atomare Dichte von Enstatit beträgt dabei  $N = 9,774 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ . Die Berechnung der Versetzungen pro Atom kann auch unter Nutzung der durch TRIM-



**Abbildung 3.11:** Versetzungen pro Atom ( $n_{\text{dpa}}$ ) bei einer Implantation von 400 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen in  $\text{MgSiO}_3$  in Abhängigkeit von der Probentiefe und der implantierten Dosis.

Rechnungen erhaltenen Fehlstellen  $N_{\text{Depl}}$  erfolgen [100]:

$$n_{\text{dpa}} = \frac{N_{\text{Depl}} N_{\text{I}}}{N}. \quad (3.47)$$

Der Verlauf von  $n_{\text{dpa}}$  für die Implantation von Ne-Ionen in Pyroxen ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Amorphisierung kann außer durch elastische Kernstöße auch durch unelastische Stöße mit Elektronen, d.h. Ionisierung erfolgen. Dabei bildet sich bei genügend hoher Energiedeposition eine aufgeschmolzene Zone um die Ionenbahn, die durch rasche Abkühlung im amorphen Zustand erstarrt. Für diesen Prozess existiert ein Grenzwert für den elektronischen Bremsquerschnitt, unterhalb dessen keine Amorphisierung auftritt. Da  $S_e \sim Z^2$  ist, ist diese Form der Amorphisierung für Ionen mit hoher Ordnungszahl besonders effektiv [66].

Ein Beispiel für diese Gitterschädigung sind Ionenbahnen in Meteoriten (Tracks), die durch Ätzung sichtbar gemacht werden können. Die Bildung von Tracks bei Bestrahlung mit schweren Ionen ist auch für viele technisch wichtige Materialien wie Si, SiC, GaAs oder InP bekannt [125]. Die Tracks in Meteoriten wurden durch schwere Kerne der kosmischen Strahlung (meist Eisenkerne) erzeugt [67]. Für verschiedene Minerale der Pyroxengruppe zeigen Untersuchungen, dass erst Kerne mit einer Ordnungszahl von  $Z > 20$  ätzbare Spuren erzeugen [94]. Berechnungen mit dem Programm SRIM 2000 [130] führten auf eine Amorphisierungsschwelle für Pyroxen von  $S_e > 800 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Dieser Prozess erfordert daher neben einer großen Ordnungszahl auch eine hohe Ionenenergie. Als ein Beispiel wird bei der Bestrahlung von Enstatit mit Eisenionen im Energiebereich von ca. 20 bis 400 MeV ein elektronischer Bremsquerschnitt von über  $800 \text{ eV}/\text{\AA}$  erreicht [130].

# Kapitel 4

## Experimente

### 4.1 Erzeugung von silikatischen Proben

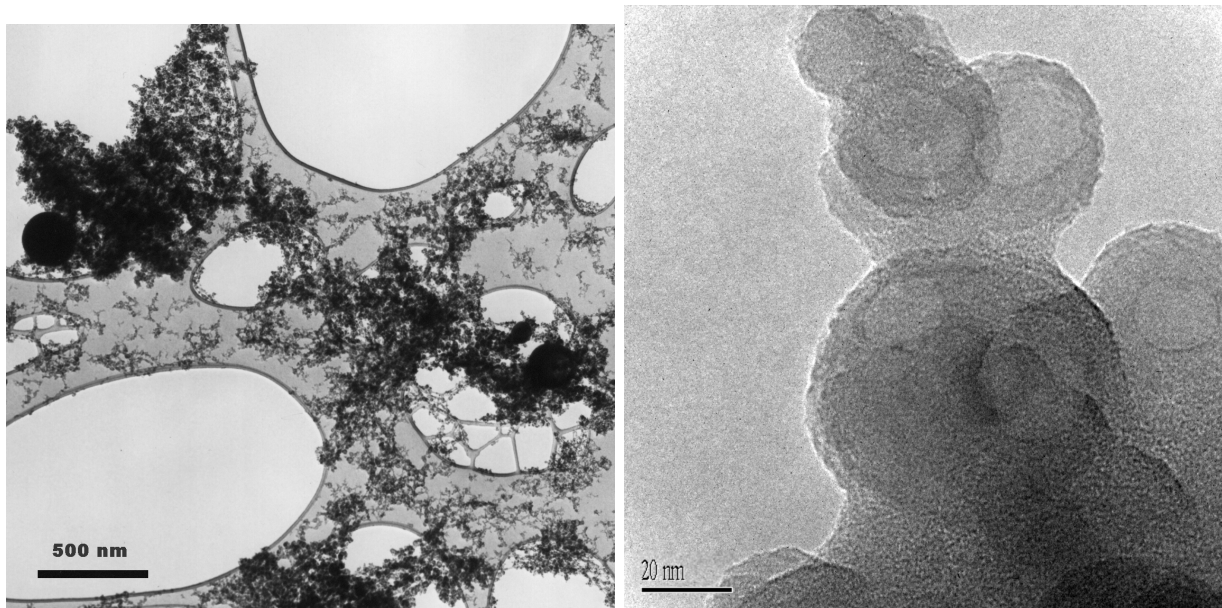
#### 4.1.1 Magnesiumsilikatglas ( $\text{MgSiO}_3$ )

Silikatschmelzen wurden aus einer Mischung von  $\text{MgCO}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Pulver in Enstatit-Stöchiometrie gewonnen. Die mit Hilfe eines Achatmörser gemischten Pulver wurden in einem Platintiegel aufgeschmolzen und anschließend schnell abgekühlt ( $\Delta T/\Delta t \approx 1000$  K/s), indem sie durch rotierende Kupferwalzen gegossen wurden. Mit Hilfe dieser Technik wurden glasige Blättchen einer Dicke von 100 bis 130  $\mu\text{m}$  gewonnen. Die so produzierten Gläser konnten als chemisch homogen charakterisiert werden und zeigten keine Anzeichen von Phasentrennung oder Kristallisation [21, 50, 51, 81]. Zur Durchführung von Pulverexperimenten wurden diese Glasblättchen in einem Achatmörser zu unregelmäßig geformten Partikeln mit einer Größenverteilung von 5 bis 10  $\mu\text{m}$  im Durchmesser aufgemahlen.

#### 4.1.2 Nanopartikel

**$\text{MgSiO}_3$ - und  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensate:** Die im amorphen Zustand kondensierten Partikel wurden durch Laserablation (Nd:YAG-Laser, 6 J/Puls, Wellenlänge 1064 nm) kristalliner Proben mit den chemischen Zusammensetzungen  $\text{MgSiO}_3$  und  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  in Sauerstoff bei Normaldruck erzeugt (siehe Abb. 4.1). Diese Partikel wurden für die Untersuchung der Kristallisation amorpher Mg-Silikate durch Temperung benutzt.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten zwei Partikelsorten unterschiedlicher Größe gefunden werden und dies sowohl im Kondensat des  $\text{MgSiO}_3$ - als auch des  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Targets. Die kleineren Partikel, etwa 10 bis 50 nm im Durchmesser, wiesen eine ausgeprägte Mg-Unterhäufigkeit auf. Im Falle des  $\text{MgSiO}_3$ -Kondensates lag die Zusammensetzung dieser Partikel nahe bei der von  $\text{SiO}_2$ . Im Falle des  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensates variierte das Mg/Si-Verhältnis dieser Partikel von 0,5 bis 1. Im Gegensatz dazu, wiesen die größeren Partikel Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 2  $\mu\text{m}$  auf und waren magnesiumreich. Die chemische Zusammensetzung der größten Partikel (1 bis 2  $\mu\text{m}$  im Durchmesser) lag nahe bei Mg/Si = 1 für die  $\text{MgSiO}_3$ - und 2 für die  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Partikel. Es ist möglich, dass es sich bei diesen Partikeln um Schmelztröpfchen von den Targets handelte. Die kleineren Partikel bestanden aus einem Gemisch nicht-stöchiometrischer Silikate, wobei die Zusammensetzung



**Abbildung 4.1:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von amorphen Partikeln, die durch Laser-Verdampfung von polykristallinem  $\text{MgSiO}_3$  in  $\text{O}_2$  produziert wurden. Die Partikel wurden in Ethanol dispergiert und auf ein TEM-Netz mit Kohle-Loch-Film aufgebracht. Die linke Abbildung zeigt einen circa  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  umfassenden Ausschnitt des Netzes, in dem Agglomerate kleiner Partikel zu sehen sind, aber auch einzelne deutlich größere Partikel. Die rechte Abbildung zeigt in hoher Auflösung ein Agglomerat kleiner Partikel. In Partikeln mit Größen von 10 bis 50 nm sind häufig Hohlräume enthalten.

von Partikel zu Partikel aber auch innerhalb eines Partikels variierte. Schwache Absorptionsbanden kristalliner Silikate konnten in den IR-Spektren beobachtet werden. Sie werden von einer geringen Zahl von Forsterit-Nanokristallen erzeugt, die sich bereits bei der Kondensation gebildet haben (siehe Abb. 4.6 und 4.8). Unabhängig von ihrer Größe erwiesen sich die Partikel als nahezu kugelförmig.

**Kondensate aus Laserablation von  $\text{MgO-SiO}_2$ -Presslingen:** Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Partikeln aus Mg-Silikaten mit verschiedenen Mg/Si-Verhältnissen wurden  $\text{MgO-SiO}_2$ -Presslinge aus Pulver präpariert und in 10 mbar Argonatmosphäre mit einem Laser geringerer Leistung (Nd:YAG-Laser, 230 mJ/Puls, Wellenlänge 532 nm) ablatiert. Hierbei entstanden relativ homogene Partikel. Die geringe Ausbeute genügte für die IR-Presslingsspektroskopie.

**$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Nanopartikel** wurden durch Laserablation von Diopsid analog zur Produktion der  $\text{MgSiO}_3$ - und  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Partikel erzeugt. Die Partikel erwiesen sich im TEM als wesentlich homogener als die der reinen Mg-Silikate.

Ein häufig auftretendes Strukturmerkmal in allen Produkten der Laserablation waren Hohlräume, die sich vermutlich durch Ausgasen oder durch Kontraktion der abkühlenden Partikel bildeten (siehe Abb. 4.1).

### 4.1.3 Polykristallines $\text{MgSiO}_3$ für Ionenbestrahlung

Polykristallines  $\text{MgSiO}_3$  wurde für die Untersuchung der Amorphisierung durch Ionenbestrahlung benutzt. Diese Festkörperproben wurden im Unterschied zum  $\text{MgSiO}_3$ -Glas durch langsames Abkühlen einer Schmelze erzeugt [51].

## 4.2 Optische Eigenschaften laserablatierter Mg-Silikate

Bei der Laserablation von  $\text{MgO-SiO}_2$ -Targets aus gepressten Pulvern von  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  in einer 10 mbar Argon Kühlgasatmosphäre wurden amorphe Mg-Silikatpartikel erzeugt.

Das Spektrum der reinen  $\text{SiO}_2$ -Partikel zeigt die typischen breiten Banden von amorphem  $\text{SiO}_2$  bei  $950 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , asymmetrische Streckschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder),  $750 - 900 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si-Biegeschwingungen) und zwischen  $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ , asymmetrische Biegeschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder). Die Mg-Silikate wiesen mit wachsendem Magnesiumgehalt folgende spektrale Eigenschaften auf:

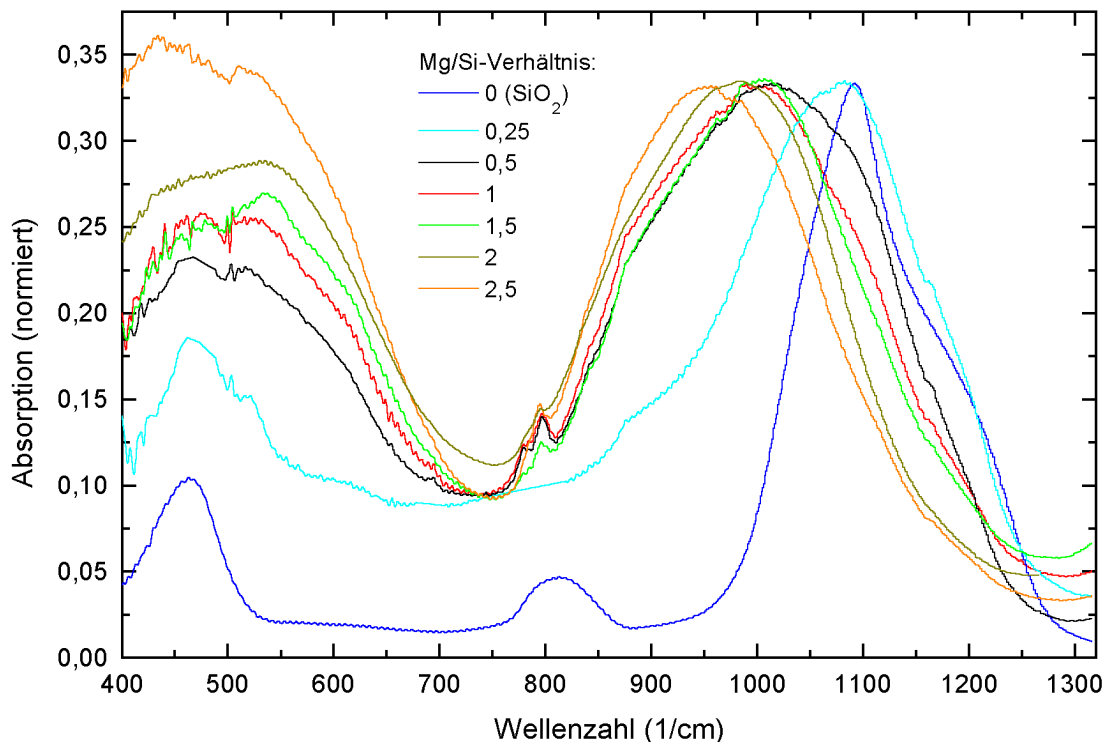
1. Es findet eine deutliche Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums der asymmetrischen Streckschwingungsbande ( $\nu_4$ , bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) in Richtung kleinerer Wellenzahlen mit wachsendem Mg/Si-Verhältnis statt (siehe Tab. 4.1 und Abb. 4.2). Diese Verschiebung ist nicht stetig, sondern erfolgt bereits bei einem Mg/Si-Verhältnis von 0,5 in den Bereich von  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die Bande eine Schulter bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dies ist auch bei dem Spektrum mit Enstatit-Stöchiometrie (Mg/Si=1) der Fall. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass im Kondensat ein amorphes Mg-Silikat mit einer Zusammensetzung nahe der des Forsterits (Mg/Si=2) auftritt, wobei sich ein Siliziumüberschuss als  $\text{SiO}_2$ -Phase manifestiert.

Im Unterschied zu diesen Produkten einer Laserablation zeigten durch eine Sol-Gel-Synthese erzeugte amorphe Mg-Silikate eine kontinuierliche Verschiebung dieser Bande [52].

2. Die Spektren zeigen mit wachsendem Mg/Si-Verhältnis eine stärkere Absorption im  $20 \mu\text{m}$ -Bereich ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabelle 4.1:** Bandenverlagerung der charakteristischen Bande der asymmetrischen Streckschwingung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders amorpher Mg-Silikate bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem Mg/Si-Verhältnis.

Mg/Si-Verhältnis	Bandenposition in $\text{cm}^{-1}$ [ $\mu\text{m}$ ]
0 ( $\text{SiO}_2$ )	1093 (9,15)
0,25	1081 (9,25)
0,50	1020 (9,80)
1,00 ( $\text{MgSiO}_3$ )	995 (10,05)
1,50	1002 (9,98)
2,00 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )	983 (10,17)
2,50	951 (10,51)



**Abbildung 4.2:** IR-Spektren von Partikeln aus einer Laserablation von MgO-SiO<sub>2</sub>-Targets in einer 10 mbar Ar-Kühlgasatmosphäre. Die Spektren wurden durch Transmissionsmessungen an KBr-Presslingen mit eingebettetem Kondensat ermittelt.

3. Die vorwiegend amorphen Mg-Silikate enthalten teilweise bereits Keime oder Mikrokristallite von Forsterit, erkennbar am Erscheinen von Banden bei 800 cm<sup>-1</sup>.
4. Durch Laserablation erzeugte amorphe Silikate unterscheiden sich von solchen, die beispielsweise durch einen Sol-Gel-Prozess erzeugt wurden. Bei diesen Produkten war eine kontinuierliche Verschiebung der Bande bei 1000 cm<sup>-1</sup> gefunden worden [52].

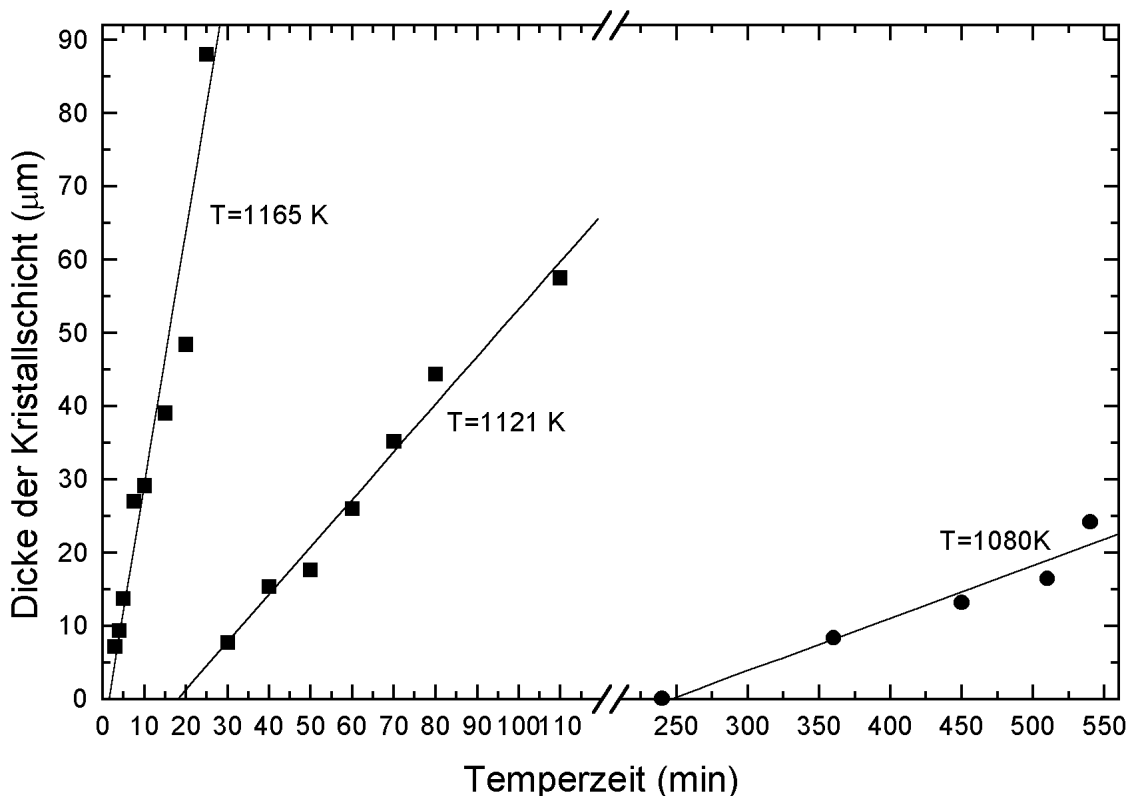
## 4.3 Temperung von Silikaten

Die Experimente wurden in einem Nabertherm-HT 04/17-Ofen bei Normaldruck durchgeführt, um die Verdampfung von Magnesium zu vermeiden, die bei Temperung von Silikaten im Vakuum beobachtet wurde [35, 56, 97]. Von den getemperten Pulverproben wurde die IR-Transmission durch Nutzung der KBr/PE-Technik aufgenommen. Ein Bruker IFS 113 FTIR Spektrometer stand hierfür zur Verfügung.

### 4.3.1 Temperung von glasigem MgSiO<sub>3</sub> (Blättchen und Pulver)

Durch Infrarotspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie wurden die kinetischen Parameter der Kristallisation von silikatischem Glas durch Temperung untersucht:

**Glasige Blättchen** wurden bei Temperaturen von 1165, 1121 und 1080 K getempert. Die fortschreitende Kristallisation, beginnend an der Probenoberfläche, wurde dabei mit einem



**Abbildung 4.3:** Wachstum einer Schicht kristallinen Orthoenstatits an der Oberfläche von  $\text{MgSiO}_3$ -Glasblättchen in Abhängigkeit von der Temperzeit und der Temperatur.

Rasterelektronenmikroskop und mittels IR-Transmissionsspektroskopie beobachtet.

Durch heterogene Nukleation und Kristallisation wächst eine Orthoenstatitschicht an der Oberfläche der Glasblättchen. Die Dicke dieser Schicht wurde mittels REM an Probenquerschnitten nach der Temperaturbehandlung gemessen. Um kinetische Konstanten abzuleiten, wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Temperungszeit aufgetragen (siehe Abb. 4.3). Zusätzlich wurden auch Verzögerungen der Nukleation beobachtet, so genannte time-lag-Effekte. Die Geschwindigkeit des linearen Kristallwachstums  $u_c$  wurde aus dem Dickenwachstum der Kristallschicht ermittelt (siehe Tabelle 4.2).

**Kleine unregelmäßig geformte Partikel** kristallisieren im Vergleich zu massiven Glaskörpern rascher, da diese einen im Vergleich zum Volumen vergrößerten Oberflächeninhalt besitzen. Um solche Partikel zu erhalten, wurden die Glasblättchen in einem Achatmörser gemahlen.

**Tabelle 4.2:** Kinetische Parameter der Kristallisation von  $\text{MgSiO}_3$ -Glas.

Temperatur [K]	Wachstumsgeschwindigkeit $u_c$ [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	Verzögerung [min]
1165	3,46	1,6
1121	0,65	18
1080	0,072	246



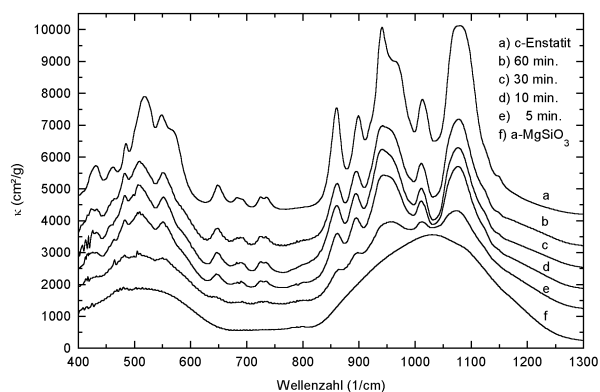
Temper-Experimente wurden bei Temperaturen im Bereich von 1121 bis 1000 K durchgeführt. In Abb. 4.4 wird die Entwicklung des Massenabsorptionskoeffizienten (MAC) dieser Proben als eine Funktion der Temperungszeit bei 1121 K dargestellt. Mit Ausnahme des Experiments bei 1000 K wandelte sich das  $\text{MgSiO}_3$ -Glas in Orthoenstatit um. Die Kristallisation wurde durch IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie bestätigt. Das bei einer Temperatur von 1000 K durchgeführte Experiment zeigte, dass innerhalb eines Zeitraumes bis zu 50 h keine Kristallisation beobachtet werden konnte.

Mit Hilfe der Gleichung (3.19) und der Konstante  $\nu_0 = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  wurde die Aktivierungsenergie  $E_a$  aus der Temperzeit  $\tau$  berechnet. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten mit der astronomischen Literatur zu gewährleisten (siehe zum Beispiel [65]), wird ein Parameter als Quotient aus der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Boltzmannkonstante  $k_B$  eingeführt. Dieser hat die Einheit der absoluten Temperatur (siehe Tabelle 4.3). Die Werte zeigen eine systematische Abnahme bei Erhöhung der Temper-Temperatur. Aus diesem Grunde kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Gleichung (3.19) mit dem benutzten Wert von  $\nu_0$  nur bedingt geeignet ist, die Kristallisation durch Temperung empirisch zu beschreiben. Durch lineare Regression mit  $\ln(\tau) = \frac{E_a}{k_B T} - \ln(\nu_0)$  konnte gezeigt werden, dass eine exponentielle Abhängigkeit die Messpunkte gut approximiert. Die Abschätzung zeigt aber auch, dass der Wert der Konstante  $\nu_0$  4 bis 8 Zehnerpotenzen größer gewählt werden sollte. Aufgrund der begrenzten Zahl der Experimente kann diese Konstante jedoch nicht exakt bestimmt werden. Zum anderen ist davon auszugehen, dass die Aktivierungsenergie von der chemischen Zusammensetzung abhängt und für jedes Material neu bestimmt werden muss. Um die Vergleichbarkeit zu bisherigen Veröffentlichungen zu gewährleisten, wird auch weiterhin dieser Wert angewendet [65]. Die mit dieser Einschränkung gewonnenen numerischen Werte der Aktivierungsenergie  $E_a$  sind daher abhängig von der gewählten Abschätzung für die Konstante  $\nu_0$ .

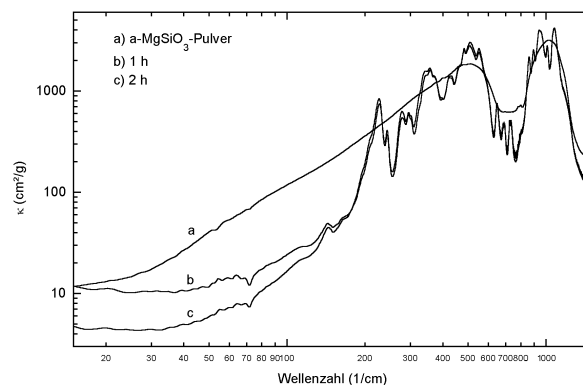
Die für glasige Partikel ermittelten Temperzeiten sind kompatibel zu den Wachstumsgeschwindigkeiten von Kristallen in Festkörperglas. Dies soll ein Beispiel verdeutlichen: Bei einer Temperatur von 1080 K betrug die Geschwindigkeit des Kristallwachstums  $u(1080 \text{ K}) = 72 \text{ nm/min}$ . Bei dieser Kristallisationsgeschwindigkeit würde ein Partikel mit einem Durchmesser von  $5 \text{ }\mu\text{m}$  in etwa 70 min vollständig kristallisieren. Dies stimmt hinreichend gut mit den Resultaten für die glasigen Partikel überein. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Geschwindigkeit des Kristallwachstums unabhängig von der Partikelgröße ist. Im Gegensatz dazu hängt die Nukleationsrate sehr stark von der Struktur der Oberfläche und dem Oberflächeninhalt des Partikels ab und bestimmt daher den time-lag, d. h. die Verzögerung aufgrund der Nukleation vor dem Einsetzen des Kristallwachstums.

**Tabelle 4.3:** Temperzeiten und Quotient aus Aktivierungsenergie  $E_a$  und Boltzmannkonstante, bestimmt für glasige 5-10  $\mu\text{m}$  große  $\text{MgSiO}_3$ -Partikel. Dabei wurden Gleichung (3.19) und die Konstante  $\nu_0 = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  benutzt.

Temperatur [K]	Temperzeit $\tau$ [min oder h]	$E_a/k_B$ [K]
1121	3-5 min	40100-40700
1080	60-90 min	41900-42400
1060	150-190 min	42100-42400
1030	12-25 h	42540-43300
1000	>50 h	> 42700



**Abbildung 4.4:** 1) MIR-Spektren von MgSiO<sub>3</sub>-Glaspartikeln (f) nach Temperung bei  $T = 1121$  K (b-e). 2) Spektrum von kristallinem Enstatit (a) [51]. Spektren vertikal verschoben: a, b, c, d, e um +3500, +2500, +2000, +1500, +1000 cm<sup>2</sup>/g.



**Abbildung 4.5:** Vergleich des IR-Spektrums von thermisch unbehandeltem MgSiO<sub>3</sub>-Glaspulver (a) mit dem Spektrum von MgSiO<sub>3</sub>-Glaspulver, welches bei einer Temperatur von 1121 K für 1 und 2 h getempert wurde (b, c).

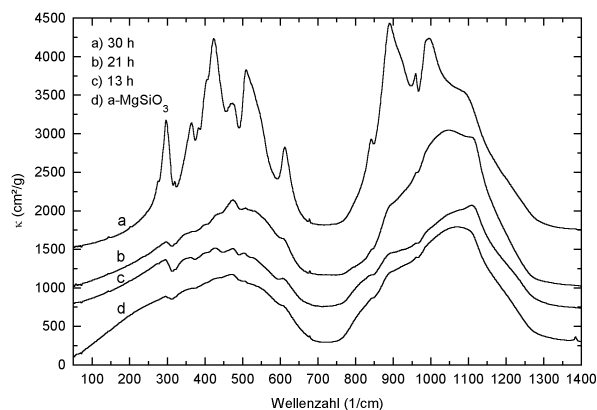
Die Änderung der Kontinuumsabsorption der MgSiO<sub>3</sub>-Partikel bei einer Temperung wurde durch FIR-Spektroskopie bis zu einer Wellenzahl von 15 cm<sup>-1</sup> untersucht. Nach einer Stunde Temperung bei 1121 K zeigte sich ein deutlicher Abfall bei Wellenzahlen unter 200 cm<sup>-1</sup>. Ein weiterer Abfall der Opazität zeigte sich im Wellenzahlenbereich von  $\nu < 100$  cm<sup>-1</sup> nach 2 h Temperung (siehe Abb. 4.5, Spektren b und c). Dieser Abfall kann durch das fortschreitende Wachstum der größten Kristallite auf Kosten kleinerer Kristallite verursacht sein, wodurch sich die Anzahl von Korngrenzen verringert. Als ein zusätzlicher Effekt muss auch das Ausheilen von Gitterdefekten in den Nanokristallen angesehen werden.

Im FIR wurden die spektralen Indices  $\beta$  von MgSiO<sub>3</sub>-Pulver im Wellenzahlenbereich von 170 cm<sup>-1</sup> bis 30 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt. Dies erfolgte unter Benutzung von Gleichung (3.30). Die Parameter sind:  $\beta = 1,53$  und  $\kappa_0 = 0,10$  cm<sup>2</sup>/g für das amorphe MgSiO<sub>3</sub>-Pulver. Für die getemperte Probe (2h bei 1121 K) sind diese Parameter:  $\beta = 2,22$  und  $\kappa_0 = 6,1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/g. Die Absorption im FIR hat sich somit durch die Bildung von Kristalliten deutlich verringert. Dies stimmt mit den theoretischen Voraussagen überein (siehe Abschnitt 3.4.3). Die kristalline Probe zeigt Werte von  $\beta$  nahe bei 2, der Wert für amorphe Silikate liegt niedriger.

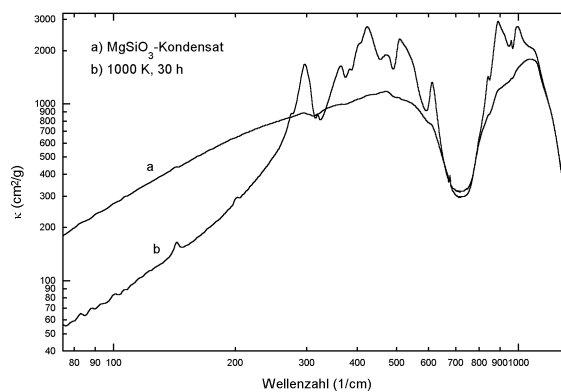
### 4.3.2 Temperung von MgSiO<sub>3</sub>-Kondensaten

Durch Laserverdampfung erzeugte MgSiO<sub>3</sub>-Partikel wurden bei einer Temperatur von 1000 K bis zu 30 h getempert. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Elektronenmikroskopie wurde gezeigt, dass vor dem Beginn der Kristallisation keine Strukturänderung in den Partikeln erfolgte. So konnte mittels TEM deutlich gemacht werden, dass die Partikelstruktur mit Leerräumen und Rändern noch vorhanden war (siehe auch Abb. 4.1).

Die Entwicklung der IR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperzeit ist in Abb. 4.6 dargestellt: Die Struktur im breiten Profil der Bande bei 10  $\mu$ m im Spektrum d deutet darauf hin, dass einige vorwiegend amorphe Partikel bereits Forsteritnanokristallite enthalten. Die Hauptbande bei 1050 - 1100 cm<sup>-1</sup> kann amorphem SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden, mit einer Schulter bei 900 cm<sup>-1</sup>, die einer Forsteritbande entspricht.



**Abbildung 4.6:** Entwicklung des MIR-Spektrums von MgSiO<sub>3</sub>-Kondensaten nach einer Temperung bei 1000 K bis zu 30 h. Die Spektren sind vertikal verschoben: a, b, c um +1500, +1000, +750 cm<sup>2</sup>/g.



**Abbildung 4.7:** Vergleich des gemessenen Infrarotspektrums von thermisch unbehandelten MgSiO<sub>3</sub>-Kondensaten (a) mit dem Spektrum von Partikeln, die bei 1000 K bis 30 h getempert wurden (b).

Die Absorptionsbanden des Spektrums a bei 843, 890, 960 und 1000 cm<sup>-1</sup> können als Banden von kristallinem Forsterit identifiziert werden, wohingegen eine Schulter bei 1090 cm<sup>-1</sup> amorphem SiO<sub>2</sub> zugeordnet wird.

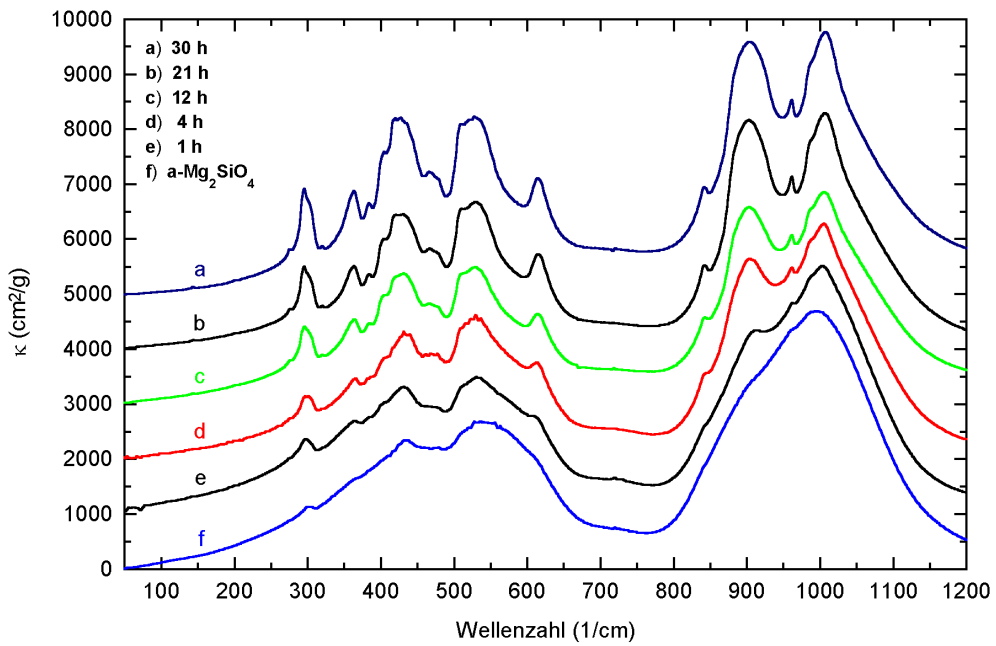
Abbildung 4.6 zeigt auch, dass Kristallisation bei einer Temperatur von 1000 K nicht vor 21 h Temperung einsetzte. Daher liegt die wirkliche Temperzeit zwischen 21 und 30 h und wurde zu  $25 \pm 5$  h abgeschätzt. Unter Benutzung von Gleichung 3.19 und der Konstanten  $\nu_0 = 2,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  wurde die Aktivierungsenergie von MgSiO<sub>3</sub>-Kondensat bestimmt:  $E_a = k_B \times (42040 \pm 150) \text{ K}$ .

Im FIR trat ein Abfall der Kontinuumsabsorption zwischen 250 und 75 cm<sup>-1</sup> auf. Bei 283 und 325 cm<sup>-1</sup> wurden Tridymit-Absorptionsbanden beobachtet (siehe Abb. 4.7, Spektrum b). Daraus kann geschlossen werden, dass die '30 h'-Probe aus polykristallinem Forsterit, Tridymit und amorphem SiO<sub>2</sub> besteht (siehe auch Abschnitt 4.3.5).

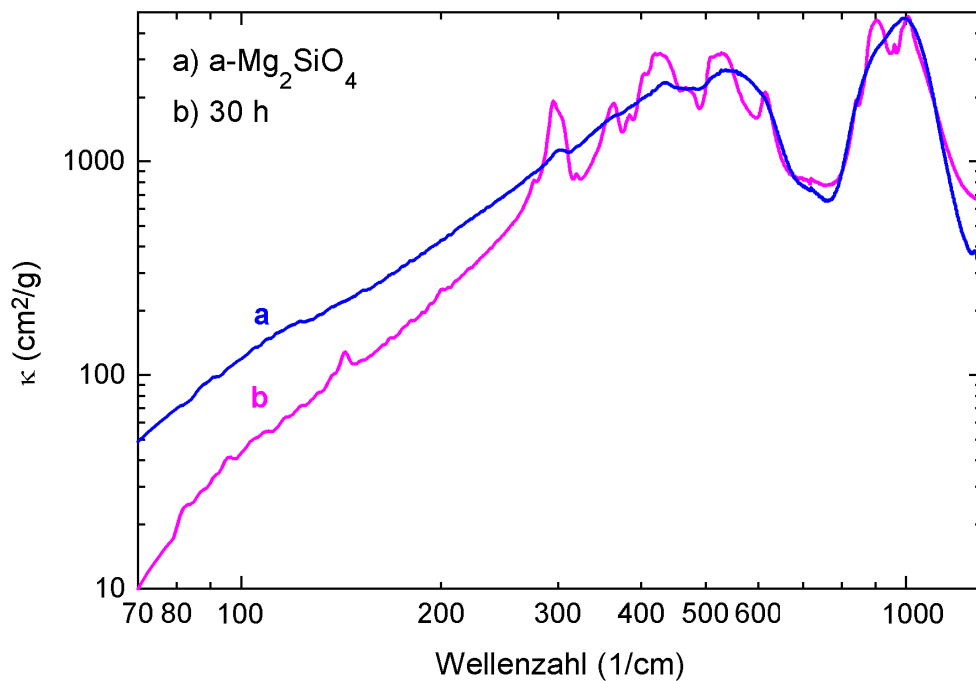
Die spektralen Indizes  $\beta$  wurden unter Benutzung von Gleichung (3.30) im Wellenzahlenbereich von 250 cm<sup>-1</sup> bis 70 cm<sup>-1</sup> abgeschätzt: Die Parameter sind:  $\beta = 1,16$  und  $\kappa_0 = 1,3 \text{ cm}^2/\text{g}$  für das amorphe MgSiO<sub>3</sub>-Kondensat. Für die getemperte Probe (30h bei 1000 K) sind die Parameter:  $\beta = 2,2$  und  $\kappa_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$ .

### 4.3.3 Temperung von Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kondensaten

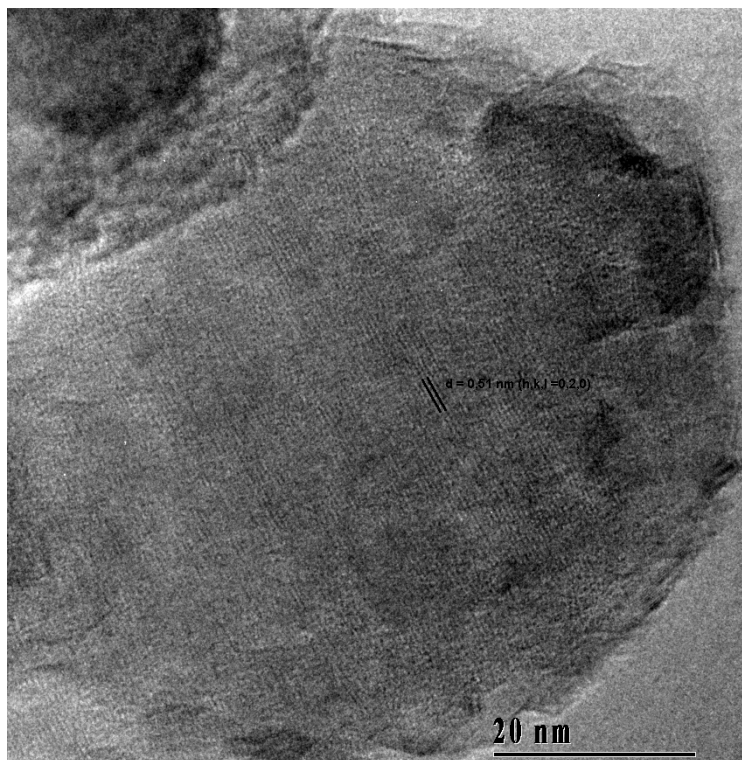
Die Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Partikel wurden bei einer Temperatur von 1000 K bis zu 30 h getempert. Die Ergebnisse der IR-Transmissionsmessungen werden in den Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt. Die Spektren zeigen, dass sich das Kondensat neben geringen Anteilen an SiO<sub>2</sub> und Periklas (MgO) fast vollständig in kristallinen Forsterit umwandelte. Da die kleineren Partikel eine Mg-Unterhäufigkeit aufwiesen, aber auch Bereiche mit Mg-Überschuss auftraten, ist es verständlich, dass sowohl SiO<sub>2</sub> als auch Periklas in den Partikeln enthalten sind. Deren amorphe Absorptionsbanden sind jedoch überlagert durch die starken kristallinen Banden von Forsterit. Der Massenabsorptionskoeffizient der Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kondensate zeigt eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den Messungen von synthetischem Forsterit [51].



**Abbildung 4.8:** Veränderung der MIR-Absorption von  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Partikeln nach einer Temperung bei 1000 K bis 30 h. Die Spektren wurden vertikal um jeweils  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  verschoben.



**Abbildung 4.9:** Vergleich der IR-Absorptionsspektren von thermisch unbehandelten  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Partikeln (a) und von solchen, die bei einer Temperatur von 1000 K für 30 h getempert wurden (b).

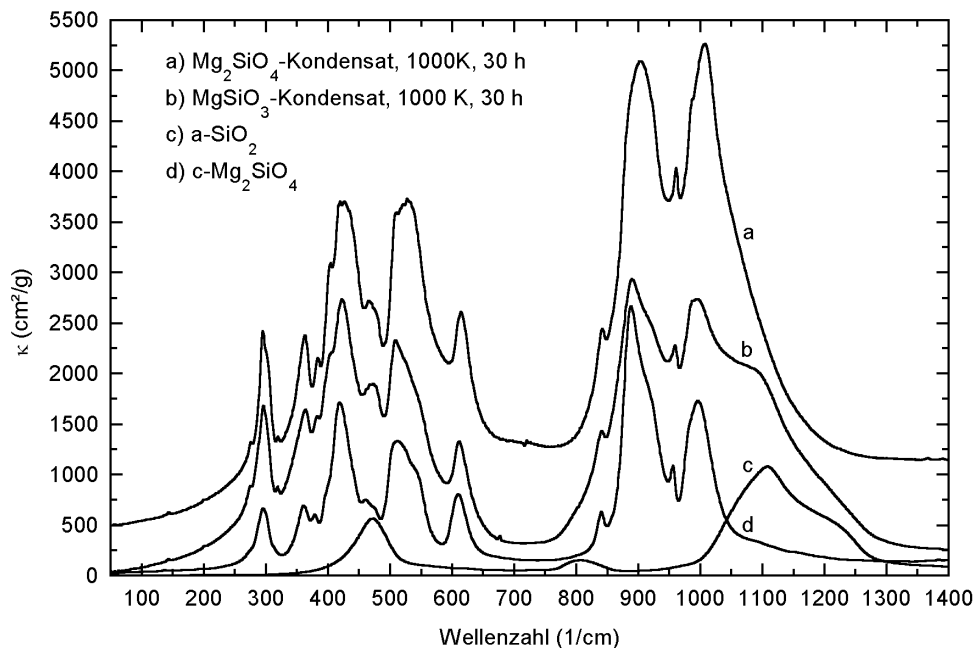


**Abbildung 4.10:** Eine hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme eines nahezu monokristallinen Partikels, nach 30 h Temperung bei 1000 K. Die Beugungslinien der (0,2,0)-Netzebene der Forsteritstruktur sind zu erkennen.

Abbildung 4.8 zeigt, dass das Spektrum des Kondensates bereits nach einer Stunde Temperung deutliche kristalline Absorptionsbanden aufweist. Nach einer Temperzeit von 30 h ändern sich Halbwertsbreite und Stärke der Banden unwesentlich, das ursprüngliche amorphe Silikat hat sich nahezu vollständig in kristallinen Forsterit umgewandelt. Einige Partikel wiesen eine fast monokristalline Struktur auf, die sich durch Gitterlinien im gesamten Partikel auszeichnete (siehe Abb. 4.10). Die Temperzeit wird daher auf etwa  $1,5 \pm 0,5$  h abgeschätzt. Unter Benutzung von Gleichung 3.19 und der Konstanten  $\nu_0 = 2,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  wurde die Aktivierungsenergie des  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensates abgeschätzt:  $E_a = k_B \times (39100 \pm 400) \text{ K}$ . Im FIR-Spektralbereich tritt mit der Kristallisation ein signifikanter Abfall der Kontinuumsabsorption auf. Dieses Verhalten ist besonders im Wellenzahlenbereich von  $70 - 250 \text{ cm}^{-1}$  ausgeprägt (siehe Abb. 4.9).

Die spektralen Indices  $\beta$  wurden unter Benutzung von Gleichung (3.30) im Wellenzahlenbereich von  $250 \text{ cm}^{-1}$  bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt: Die Parameter sind:  $\beta = 2,02$  und  $\kappa_0 = 0,01 \text{ cm}^2/\text{g}$  für das amorphe  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensat. Für die getemperte Probe (30h bei 1000 K) sind die Parameter  $\beta = 2,7$  und  $\kappa_0 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Die Kontinuumsabsorption ist geringer als die der unter gleichen Bedingungen getemperten  $\text{MgSiO}_3$ -Partikel. Dies erklärt sich durch das unterschiedliche Mg/Si-Verhältnis beider Proben. So konnten sich die Partikel der  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Probe fast vollständig in Forsterit umwandeln, wobei kaum amorphes  $\text{SiO}_2$  und Periklas entstanden. Diese Komponenten hätten eine Erhöhung der FIR-Kontinuumsabsorption zur Folge.



**Abbildung 4.11:** Die IR-Absorptionsspektren von getemperten Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>- und MgSiO<sub>3</sub>-Kondensaten (Spektren a, b) verglichen mit denen von amorphem SiO<sub>2</sub> (c) und kristallinem Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (d) [51]. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde Spektrum a um +500  $\text{cm}^2/\text{g}$  vertikal verschoben. Die Spektren c und d sind normiert.

#### 4.3.4 Diskussion der Ergebnisse der Temperung der MgSiO<sub>3</sub>- und Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Partikel

Die Temperung von amorphen Magnesiumsilikat-Nanopartikeln, die durch Laserverdampfung erzeugt wurden, führt zur Bildung von poly- oder monokristallinem Forsterit. Bei einem Mg/Si-Verhältnis der Partikel, das vom Forsterit-Verhältnis abweicht, erscheint das stöchiometrisch überschüssige Siliziumdioxid als Tridymit-Phase, aber auch als amorphes SiO<sub>2</sub> (siehe Abb. 4.11).

Die durch Laserablation erzeugten Partikel stellten sich als inhomogen heraus. Es zeigten sich Partikel in zwei verschiedenen Größenordnungen: eine kleinere nanometergroße Sorte (10 bis 50 nm im Durchmesser, Mg-unterhäufig) und eine mikrometergroße Sorte (0,1 bis 2  $\mu\text{m}$  im Durchmesser, Mg-angereichert). Aus diesem Grund wird die Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> und MgO selbst im Kondensat mit Forsterit-Stöchiometrie erwartet.

Ein grundlegender Unterschied in der Kristallisation von Kondensaten aus der Laserverdampfung eines MgSiO<sub>3</sub>- und eines Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Targets wurde bei der thermischen Behandlung nicht beobachtet: In beiden Proben entwickelte sich kristalliner Forsterit. Durch Elektronenbeugung wurde die kristalline Struktur der Partikel nach der Temperung festgestellt. Einige Partikel wiesen sogar eine monokristalline Struktur auf. Diese Ergebnisse stimmten im Wesentlichen für beide, das MgSiO<sub>3</sub>- und das Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kondensat, überein. Der Anteil an kristallinem Forsterit hängt vom Mg/Si-Verhältnis des Ausgangsmaterials ab.

Mit zunehmendem Mg/Si-Verhältnis nahmen die Temperzeiten der Proben und somit die Aktivierungsenergien deutlich ab, dies ging mit einer verstärkten Neigung der Kondensate zur Kristallisation einher. Für die MgSiO<sub>3</sub>-Kondensate wurde  $E_a = k_B \times (42040 \pm 150) \text{K}$

**Tabelle 4.4:** Position der IR-Absorptionsbanden und Halbwertsbreiten (FWHM) kristalliner Minerale von getemperten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln T = 'Tridymitbande', C = 'Cristobalitbande', Zuordnung nach [44, 86].

Bandenposition [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM [cm <sup>-1</sup> ] von a-SiO <sub>2</sub>	FWHM [cm <sup>-1</sup> ] nach 5 h bei 1220 K	Bemerkungen
1206 (T,C)	sehr breit	20	
1097 (T,C)	170	100	Vershmälerung
794 (T,C)	74	31	Vershmälerung
624 (T,C)	-	13	neue Bande
472...488 (T,C)	60	55	Position von 472 zu 488
383 (T,C)	-	16	neue Bande
325 (T)	-	10	neue Bande
299 (T,C)	-	8	neue Bande
283 (T)	-	10	neue Bande
143 (C)	-	16	neue Bande

ermittelt. Für die Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kondensate wurde  $E_a = k_B \times (39100 \pm 400)$  K bestimmt. In Abhängigkeit von der Mg-Unterhäufigkeit im MgSiO<sub>3</sub>-Kondensat begrenzte die Diffusionsrate der Mg-Atome die Wachstumsrate der Forsterit-Mikrokristallite. Dies führte zu einer Zunahme der makroskopisch gemessenen Temperzeit (siehe auch Abschnitt 5.1.1).

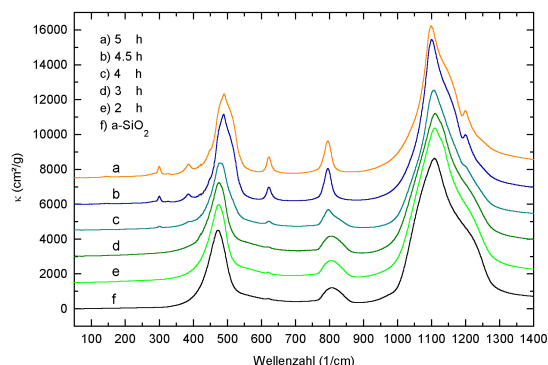
#### 4.3.5 Temperung amorpher SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Amorphes SiO<sub>2</sub> ist ein Oxid, das sich auch bei der Kondensation von MgO- oder FeO-SiO<sub>2</sub>-Dampf unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bildet [98]. Aus diesem Grund kann es als Kondensat in kosmischen Umgebungen auftreten. Nach der Kondensation unterliegt es ebenfalls dem Prozess der Temperung.

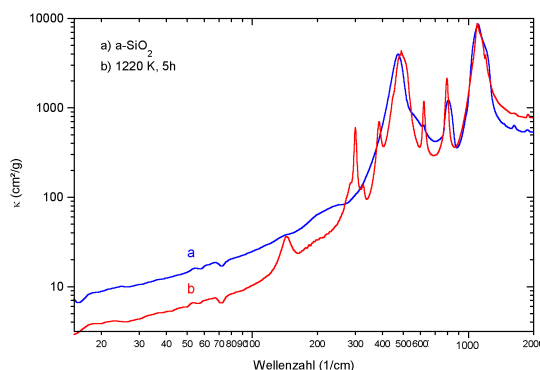
Um die strukturelle Veränderung von amorphen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln bei hohen Temperaturen zu verstehen, wurden diese bei Temperaturen von 1150 bis 1350 K getempert. Dafür wurde ein kommerziell verfügbares amorphes SiO<sub>2</sub> der Firma *Fisher Scientific Ltd.* verwendet, welches durch einen Sol-Gel-Prozess erzeugt wurde. Es bestand aus Partikeln mit Durchmessern von 10 bis 50 nm, die stark agglomeriert waren.

Die thermische Entwicklung der Partikel wird durch das Auftreten von Cristobalit- und Tridymitbanden oder durch die Verringerung ihrer Halbwertsbreiten im IR-Spektrum beschrieben (siehe Abb. 4.12 und 4.13). Infrarotspektroskopie und Röntgendiffraktometrie zeigten, dass die SiO<sub>2</sub>-Hochtemperaturmodifikation Cristobalit die Hauptkomponente in der thermisch behandelten Probe darstellt. Bandenpositionen und die Halbwertsbreiten der Banden wurden in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Bei einer Temperatur von 1220 K wurde die Temperzeit zu  $4,5 \pm 0,5$  h bestimmt. Unter Benutzung von Gleichung 3.19 und der Konstanten  $\nu_0 = 2,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  wurde die Aktivierungsenergie bestimmt:  $E_a = k_B \times 49190 \pm 150$  K.

Die Kristallisation von amorphen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln ist mit einer Verringerung der Halbwertsbreite von Absorptionsbanden im MIR und einer Verringerung der Kontinuumsabsorption im FIR verbunden (siehe Abb. 4.12 und 4.13). Im FIR kann der Massenabsorptionskoeffizient nach Gl. 3.30 beschrieben werden: Die spektralen Indices  $\beta$  von SiO<sub>2</sub> wurden danach im Wellenzahlenbereich von 250 cm<sup>-1</sup> bis 15 cm<sup>-1</sup> bestimmt. Für a-SiO<sub>2</sub>, ergaben



**Abbildung 4.12:** IR-Absorptionsspektrum von amorphen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln bei Temperung (1220 K). Spektren vertikal verschoben: a, b, c, d, e um +7500, +6000, +4500, +3000, +2500 cm<sup>2</sup>/g.



**Abbildung 4.13:** Vergleich des IR-Absorptionsspektrums von amorphen (a) mit dem von getemperten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln. Die Temperung erfolgte bei einer Temperatur von 1220 K für 5 h (b).

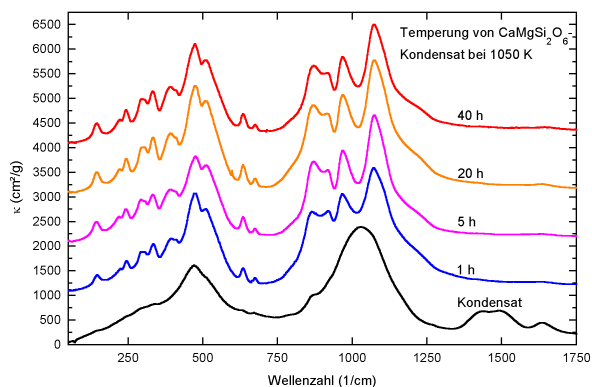
sich die Parameter  $\beta = 1,28$  und  $\kappa_0 = 0,07 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Für das getemperte SiO<sub>2</sub> (5 h bei 1220 K) ergaben sich die Werte  $\beta = 1,57$  und  $\kappa_0 = 0,008 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

#### 4.3.6 Temperung amorpher CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Nanopartikel

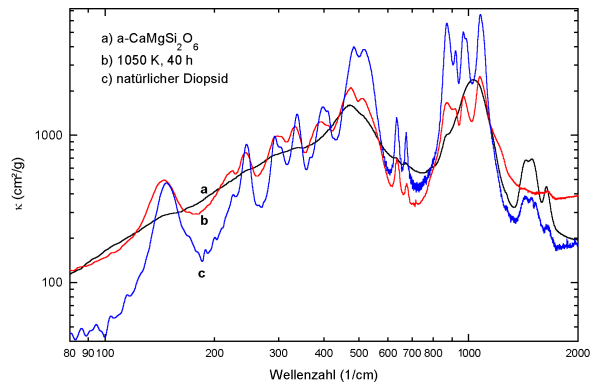
Durch Laserverdampfung eines CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Targets wurden amorphe Partikel erzeugt. Das dabei entstandene Kondensat erwies sich im TEM als homogen und zeigte Stöchiometrien nahe der des Targets. Diese Partikel wurden bei einer Temperatur von 1050 K bis zu 40 h getempert. Dabei zeigte sich, dass die Proben bereits nach einer Stunde deutliche Anzeichen von Kristallisation aufwiesen. Das IR-Absorptionsspektrum veränderte sich für längere Temperzeiten nicht mehr wesentlich. Eine ausgeprägte breite Bande des Kondensats im Bereich von 1350 bis 1550 cm<sup>-1</sup> rührt von Magnesium- und Kalziumkarbonaten her, die sich offenbar nach der Kondensation durch Aufnahme von CO<sub>2</sub> aus der Luft bildeten. Die Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup> ist eine Wasserbande. Das Verschwinden der Banden durch das Tempern zeigt, dass die Karbonate durch die Temperung zerstört wurden und das Wasser verdampfte (siehe Abb. 4.14).

Das IR-Spektrum des getemperten Kondensates zeigt deutliche Banden kristallinen Diopsids. Eine starke Verringerung der Kontinuumsabsorption konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Probe noch nicht vollständig kristallisierte und neben dem kristallinen ein amorpher Anteil vorhanden ist. So zeigte auch das Spektrum eines natürlichen kristallinen Diopsides wesentlich stärkere Absorptionsbanden (siehe Abb. 4.15). Diopsid weist eine starke Bande im Bereich von 100 - 200 cm<sup>-1</sup> auf. Aus diesem Grunde war die Ermittlung von spektralen Indices nach Gleichung 3.30 für die Proben nicht möglich.





**Abbildung 4.14:** Entwicklung der MIR-Absorption von amorphen  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Nanopartikeln bei Temperung (1050 K). Spektren um jeweils  $+1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  verschoben.



**Abbildung 4.15:** IR-Absorptionsspektrum von  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -Nanopartikeln nach Temperung bei 1050 K für 40h, verglichen mit dem Spektrum von kristallinem natürlichem Diopsid.

## 4.4 Spinell-Untersuchungen

### 4.4.1 Stöchiometrischer und nicht-stöchiometrischer Spinell

Der Spinelltyp ist der häufigste Strukturtyp der Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{M}^{[+2]}\text{A}^{[+3]}\text{O}_4$ . Die kubische Elementarzelle ( $a = 0,8086 \text{ nm}$ ) natürlichen stöchiometrischen Mg-Al-Spinells besteht aus 8  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Einheiten.

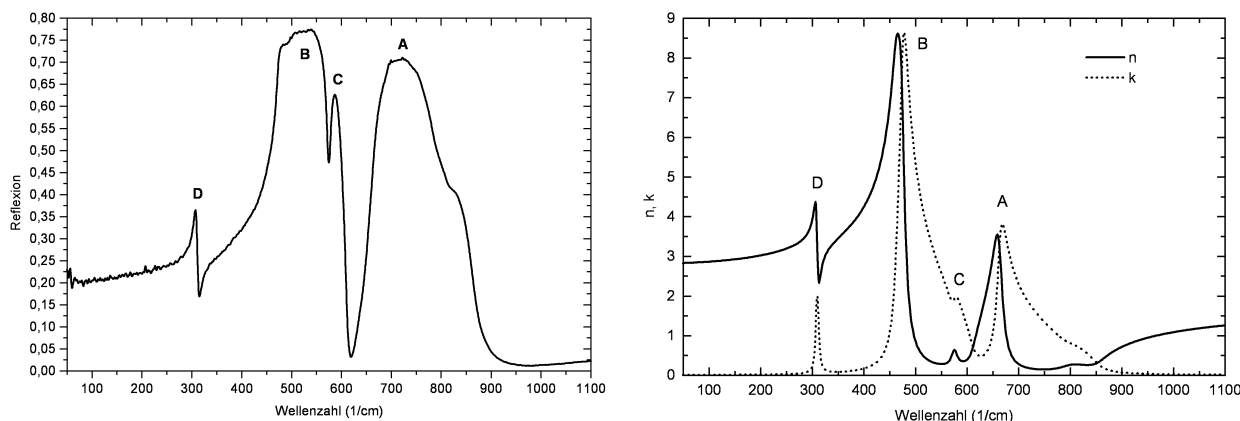
In der Struktur des Normalspinells liegt eine f.c.c.-Packung der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen vor. Die dreiwertigen Aluminiumkationen besetzen die Hälfte der oktaedrischen Lücken (Bezeichnung:  $[\text{O}]^{\circ}$ ) des kubischen dichtest gepackten Sauerstoffgitters. Die Magnesium-Ionen befinden sich in  $1/8$  der tetraedrischen Gitterlückenplätze (Bezeichnung:  $[\text{O}]^t$ ).

Nach dem Besetzungsverhältnis lassen sich unterscheiden: Normalspinell  $[\text{Mg}]^t[\text{Al}_2]^{\circ}\text{O}_4$  und Spinell mit einer teilweise inversen Kationenverteilung, die durch den Inversionsgrad  $i$  bestimmt wird:  $[\text{Mg}_{1-i}\text{Al}_i]^t[\text{Mg}_i\text{Al}_{2-i}]^{\circ}\text{O}_4$ . Der Parameter  $i$  bezeichnet den Anteil von Mg-Ionen in oktaedrischen Gitterlückenplätzen und variiert von 0 für den Normalspinell bis 1 für den Inversspinell, für welchen sich die Besetzung  $[\text{Al}]^t[\text{MgAl}]^{\circ}\text{O}_4$  ergibt. Die Mg- und die Al-Ionen besetzen in dieser Struktur die oktaedrischen Plätze im gleichen Verhältnis.

Der Anteil der Mg-Ionen, der tetraedrische Gitterplätze besetzt, hängt von der Bildungstemperatur oder der Temperatur einer Temperung ab. Für eine Bildungstemperatur von ca. 2400 K beträgt der Inversionsgrad 0,37; für eine Temperatur von 1273 K beträgt dieser 0,25 [1]. Natürliche terrestrische Spinelle entstehen dagegen hydrothermal bei niedrigeren Temperaturen und erhöhten Drücken. Der Inversionsgrad dieser Spinelle ist daher gering.

Während stöchiometrische Spinelle bereits intensiv sowohl experimentell als auch durch gruppentheoretische Rechnungen untersucht wurden, sind die optischen Eigenschaften für die astrophysikalisch relevanten nicht-stöchiometrischen Spinelle bisher nicht verfügbar.

Das Al/Mg-Verhältnis synthetischer Spinelle muss nicht dem stöchiometrischen Wert von 2:1 entsprechen. Offenbar sind die im Normalspinell ausschließlich durch Mg-Ionen besetzten tetraedrischen Plätze nicht vollständig durch Mg-Ionen besetzt, sondern teilweise durch Al-Ionen. Umgekehrt besetzen auch Mg-Ionen oktaedrische Gitterplätze, aber mehr als die Hälfte.



**Abbildung 4.16:** Reflexionsspektrum (a) und die daraus durch Oszillatorfit abgeleiteten optischen Konstanten  $n$  und  $k$  (b) eines natürlichen Spinells aus Burma.

te der oktaedrischen Gitterplätze bleiben unbesetzt. Der Inversionsgrad nicht-stöchiometrischen Spinells ist daher stets größer als Null.

Der Extremfall eines Inversspinells ohne Mg-Anteil ist die kubische Modifikation von Aluminiumoxid,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , wobei sich  $3/8$  der Al-Ionen in tetraedrischen Gitterplätzen befinden. Die Strukturformel läßt sich in diesem Fall als  $[\text{Al}]^t[\text{Al}_{1,67}\odot_{0,33}]^o\text{O}_4$  schreiben, wobei  $\odot$  die leeren oktaedrischen Gitterplätze bezeichnet. Obwohl diese strukturelle Unordnung die lokale Gittersymmetrie modifiziert, bleibt die kubische Kristallsymmetrie auch für nicht-stöchiometrische synthetische Verbindungen erhalten. Durch Röntgendiffraktometrie wurde bestätigt, dass die Gitterkonstanten der nichtstöchiometrischen Verbindungen nur geringe Abweichungen von denen des stöchiometrischen Spinells zeigten – mit Ausnahme einer linearen Zunahme der Gitterkonstanten mit wachsendem Mg-Gehalt [118]. Aus diesem Grund ist es gerechtfertigt, diese Verbindungen nicht-stöchiometrische Spinelle zu nennen und nicht allgemein Mg-Al-Oxide.

#### 4.4.2 Spinell-Schwingungsmoden

Von der Gruppentheorie werden vier IR-aktive Moden für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  erwartet [87, 127]. Die zwei stärksten Schwingungsmoden entsprechen Maxima der Reflexion bei etwa  $700$  und  $550\text{ cm}^{-1}$ . Die  $700\text{-cm}^{-1}$ -Mode sei mit „A“ und die  $550\text{-cm}^{-1}$ -Mode mit „B“ bezeichnet (siehe Abb. 4.16a). In Spektren kleiner kugelförmiger Partikel entsprechen sie Maxima des Absorptionskoeffizienten  $C_{\text{abs}}(\lambda)$  bei  $770\text{ cm}^{-1}$  und  $590\text{ cm}^{-1}$  ( $13$  und  $17\text{ }\mu\text{m}$ ). In [93] wird gezeigt, dass diese Resonanzen hauptsächlich Al–O Schwingungen entsprechen. Diese Resonanzen sind praktisch unabhängig von den zweiwertigen tetraedrisch koordinierten Kationen. Wenn zum Beispiel die Mg-Ionen im  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Gitter vollständig durch Co-Ionen ersetzt werden, verändern sich die Moden A und B nicht signifikant.

Zwei weitere theoretisch vorhergesagte IR-aktive Moden seien mit „C“ auf der kurzwelligen Seite der Mode B; und mit „D“ bei  $300\text{ cm}^{-1}$  bezeichnet (siehe Abb. 4.16b). Die Mode D kann einer Mg–O Schwingung zugeordnet werden, wohingegen die Mode C einen komplexeren Ursprung hat [93].

### 4.4.3 Synthetische und natürliche Spinellproben

Aufgrund der hohen astrophysikalischen Relevanz auch nicht-stöchiometrischer Spinelle wurde eine Serie von Proben mit Al/Mg-Verhältnissen von 1,60 bis 4,35 synthetisiert. Die Bezeichnungen (Mg12 – Mg05) in Tabelle 4.5 entsprechen dem jeweiligen Mg-Gehalt in der Summenformel. Zusätzlich wurde ein noch aluminiumreicherer Spinell spektroskopiert. Diese Probe wies ein Al/Mg-Verhältnis von 5,53 auf. Sie war mittels der Verneuil-Methode gezüchtet worden und wurde vom Mineralogischen Institut der Universität Wien zur Verfügung gestellt. Von diesen Proben wurden Reflexionsspektren aufgenommen und die optischen Konstanten ermittelt. Weiterhin wurden die Reflexionsspektren eines natürlichen Spinells („Mg10-nat“) vor und nach einer Temperung bei 1223 K gemessen („Mg10-temp“).

Die Temperung eines Normalspinells ist nachfolgend erörtert. Die Präparation der nicht-stöchiometrischen Spinelle ist in Abschnitt 4.4.5 beschrieben. Tabelle 4.5 enthält die Strukturdaten der untersuchten Proben.

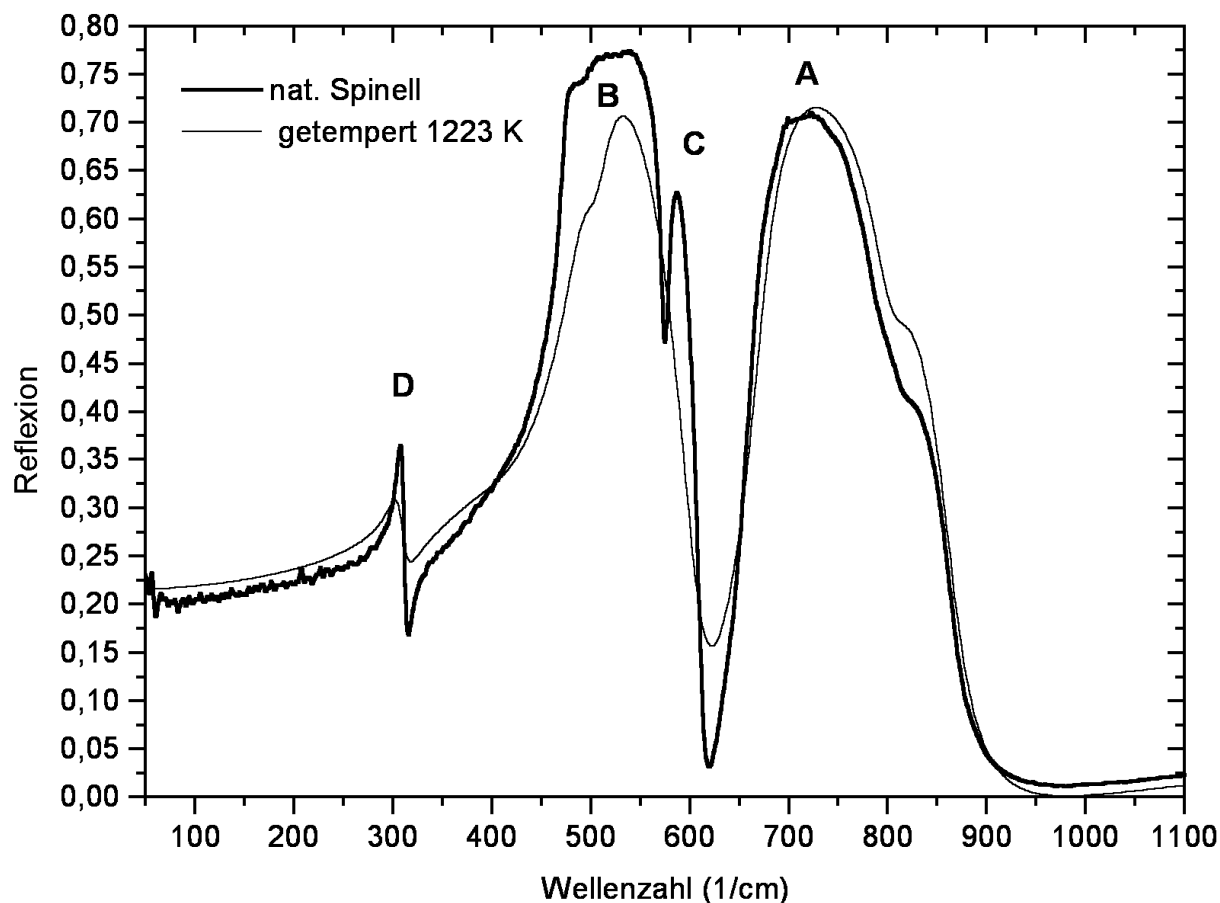
**Tabelle 4.5:** Synthetischer, natürlicher und thermisch behandelter natürlicher Spinell. In den Strukturformeln bezeichnen [ ]<sup>t</sup> tetraedrisch und [ ]<sup>o</sup> oktaedrisch koordinierte Ionen; das Symbol ⊙ bezeichnet unbesetzte oktaedrische Gitterplätze. x<sub>EDX</sub> ist das Al/Mg-Verhältnis, welches durch energiedispersive Röntgenanalyse bestimmt wurde. Verunreinigungen in den natürlichen Spinellen wurden nicht in die Formeln aufgenommen.

Probe	Summenformel	Strukturformel	x <sub>EDX</sub>
Mg12	Mg <sub>1,18</sub> Al <sub>1,88</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,63</sub> Al <sub>0,37</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,63</sub> Mg <sub>0,37</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub> + 0,18MgO	1,60
Mg10	Mg <sub>1,01</sub> Al <sub>1,99</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,63</sub> Al <sub>0,37</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,63</sub> Mg <sub>0,37</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	1,96
Mg09	Mg <sub>0,94</sub> Al <sub>2,04</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,59</sub> Al <sub>0,41</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,63</sub> Mg <sub>0,35</sub> ⊙ <sub>0,02</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	2,19
Mg08	Mg <sub>0,82</sub> Al <sub>2,12</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,52</sub> Al <sub>0,48</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,64</sub> Mg <sub>0,30</sub> ⊙ <sub>0,06</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	2,59
Mg07	Mg <sub>0,73</sub> Al <sub>2,17</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,46</sub> Al <sub>0,54</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,63</sub> Mg <sub>0,27</sub> ⊙ <sub>0,10</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	3,03
Mg05	Mg <sub>0,53</sub> Al <sub>2,31</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,33</sub> Al <sub>0,67</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,64</sub> Mg <sub>0,20</sub> ⊙ <sub>0,16</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	4,35
Mg04	Mg <sub>0,43</sub> Al <sub>2,38</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,27</sub> Al <sub>0,73</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,65</sub> Mg <sub>0,16</sub> ⊙ <sub>0,19</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	5,53
Mg10-nat	Mg <sub>1,02</sub> Al <sub>1,93</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>1,02</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,93</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	1,89
Mg10-temp	Mg <sub>1,02</sub> Al <sub>1,93</sub> O <sub>4</sub>	[Mg <sub>0,76</sub> Al <sub>0,24</sub> ] <sup>t</sup> [Al <sub>1,69</sub> Mg <sub>0,26</sub> ] <sup>o</sup> O <sub>4</sub>	1,89

### 4.4.4 Temperung natürlicher Spinelle

Der verwendete natürliche Kristall wies nach EDX-Analysen die chemische Zusammensetzung Mg<sub>1,02</sub>Al<sub>1,93</sub>Si<sub>0,03</sub>Fe<sub>0,01</sub>Cr<sub>0,01</sub>O<sub>4</sub> auf (Genauigkeit 10<sup>-2</sup>). Da die Zusammensetzungen mittels EDX gemessen wurden, einer Methode, die für leichte Elemente nicht sensitiv ist, wurde der Sauerstoffgehalt entsprechend der Stöchiometrie ergänzt. Geringe Gehalte (≤ 3%) an Si, Fe und Cr, welche die optischen Eigenschaften vom UV- bis in den NIR-Bereich stark beeinflussen, sind praktisch unbedeutend für die Resonanzbanden im MIR-Bereich.

Da sowohl synthetischer als auch getemperter natürlicher Spinell durch eine teilweise inverse Kationenverteilung charakterisiert werden können [34], wurde der natürliche Spinell 1h bei 1223 K getempert. Dieser Temperatur entspricht ein Inversionsgrad der Spinellstruktur von i = 0,25. Die Strukturdaten des Normalspinells und des getemperten Spinells sind in Tab.



**Abbildung 4.17:** IR-Reflexion eines natürlichen Spinells vor und nach einer Temperung bei 1223 K. Bei der Wellenzahl  $590\text{ cm}^{-1}$  zeigt das Spektrum des natürlichen Spinells eine Bande, die mit „C“ bezeichnet wurde. Diese Bande verschwindet nach der Temperung.

4.5 angegeben. Ein Reflexionsspektrum wurde vor und nach der Temperung aufgenommen (siehe Abb. 4.17).

Dabei treten folgende Unterschiede hervor:

- die Resonanzmode A ist vor der Temperung schmäler als danach (deutlich zu erkennen am Minimum der Reflexion bei ca.  $620\text{ cm}^{-1}$ ).
- Mode C ist nur als schwache Schulter der Mode B in den Spektren des getemperten und der synthetischen Spinelle zu erkennen.
- Die Halbwertsbreite der Mode D hat sich durch die Temperung vergrößert.

Diese Veränderungen sind auf eine teilweise Inversion der Kationenverteilung zurückzuführen. So rührt beispielsweise die Mode D im Normalspinell von einer Mg-O-Schwingung her. Bei einer teilweise inversen Kationenverteilung befinden sich dagegen weniger Mg- aber dafür Al-Ionen auf tetraedrischen Gitterplätzen. Die Mode D entspricht daher im getemperten Spinell einer (Mg,Al)-O-Schwingung, was zur Verbreiterung der Bande führt.

#### 4.4.5 Präparation nicht-stöchiometrischer Spinelle

Zur Herstellung der Proben Mg12 – Mg05 wurde von  $\text{MgCO}_3$ - und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pulver ausgegangen. Die Pulver wurden in den entsprechenden Molverhältnissen gemischt und für eine

Stunde bis zu einer Temperatur von 1273 K in einem Korundtiegel erhitzt, um das Karbonat und das Hydroxid zu zersetzen. Die Oxide wurden schließlich in einem Achatmörser nochmals homogenisiert und verpresst. Die gepressten Tabletten wurden schließlich in einem Wolfram-Lichtbogenofen mit wassergekühlter Bodenplatte unter 1 bar Argonatmosphäre zu weißlichen Schmelztropfen mit Durchmessern von 5-7 mm verschmolzen. Kontamination mit Kupfer oder Wolfram konnte dabei weitestgehend vermieden werden. Die Proben wurden vollständig aufgeschmolzen. Dies bedeutet, dass die Bildungstemperatur im Bereich der Schmelzpunkte von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) und Spinell zwischen 2323–2408 K lag. Bei dieser Temperatur liegt der Inversionsgrad  $i$  sowohl für stöchiometrischen als auch für nichtstöchiometrischen Spinell bei ca. 0,37, d.h. es werden etwa 37 % der Mg-Ionen oktaedrische Gitterplätze besetzen und die entsprechende Anzahl von Al-Ionen wandert zu tetraedrischen Gitterplätzen. Diese teilweise Inversion der Spinellstruktur erfolgt bei hohen Temperaturen rasch [1].

Im Gegensatz dazu erfolgt der Übergang zur geordneten Struktur nur bei niedrigen Temperaturen und erfordert lange Zeiträume. In einer Kurzzeitsicht können diese Veränderungen daher als irreversibel aufgefasst werden. Die Möglichkeit zur Rückordnung kann für lange Zeiträume jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Strukturformel von stöchiometrischem Spinell, synthetisiert bei einer Temperatur von 2400 K, ist  $[\text{Mg}_{0,63}\text{Al}_{0,37}]^{\text{t}}[\text{Al}_{1,63}\text{Mg}_{0,37}]^{\text{o}}\text{O}_4$ . Bei Mg-ärmeren Spinellen (Mg09 – Mg04) beträgt der Anteil von Mg-Ionen auf oktaedrischen Gitterplätzen 37 % der verfügbaren Mg-Ionen. Es sind nicht genügend Mg-Ionen vorhanden, um alle im Normalspinell besetzten oktaedrischen Gitterplätze auch in diesen Spinellen zu besetzen. Eine zunehmende Zahl von Leerstellen ist die Folge (siehe Tab. 4.5).

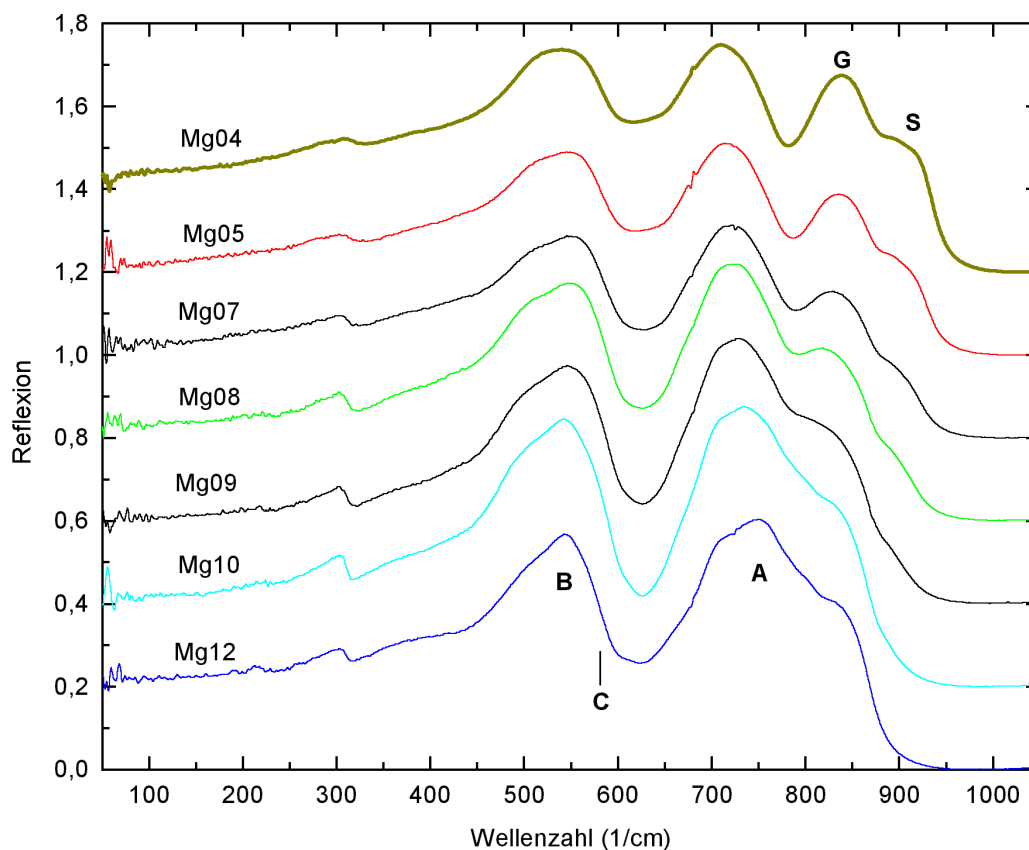
Nach Abkühlung unter die Schmelztemperatur innerhalb weniger Sekunden und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur wurden ausgewählte Teile der Probe zur Überprüfung der Stöchiometrie in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit einer Einheit zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Weder in den stöchiometrischen noch in den Mg-unterhäufigen Proben wurden Inhomogenitäten gefunden. Die Probe Mg12 enthielt dagegen MgO neben nahezu stöchiometrischem Spinell. Dies kann durch das MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm erklärt werden, wonach keine Mischung von MgO und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  erfolgt [71].

Die durchschnittlichen Al/Mg-Verhältnisse sind in Tab. 4.5, Spalte 4, angegeben. Die Proben zeigten geringe Abweichungen von den ursprünglichen Elementverhältnissen der Pulvermischungen. Diese werden entweder durch selektive MgO-Verdampfung aus der Schmelze oder durch Wasseradsorption der Pulver verursacht. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde die Spinellstruktur der Schmelzprodukte bestätigt. Wiederum wurden außer bei der Probe Mg12 keine Inhomogenitäten gefunden. Für die spektroskopischen Messungen wurden die Proben in Epoxyharz eingebettet und poliert.

#### 4.4.6 IR-Reflexionsspektren nicht-stöchiometrischer Spinelle

Die Reflexionsspektren der nicht-stöchiometrischen Spinelle sind in Abb. 4.18 dargestellt. Das Spektrum der Probe Mg04, welche durch das Verneuil-Verfahren erzeugt wurde, passt sich sehr gut in die Serie Mg12 – Mg05 ein.

In den Spektren der Abb. 4.18 tritt kein Maximum zwischen 550 und 700  $\text{cm}^{-1}$  auf, d.h. Mode C ist in diesen Spektren nicht sichtbar. Darauf wird später in diesem Abschnitt eingegangen. Die Position der Bande ist angegeben. Mode D zeigt eine Tendenz, sich mit abnehmenden



**Abbildung 4.18:** Die Reflexionsspektren synthetischer Spinelle mit relativen Mg-Gehalten von 1,18; 1,01; 0,94; 0,82; 0,73; 0,53 und 0,43 (von unten nach oben). Die Reflexionsspektren wurden jeweils um den Betrag von 0,2 vertikal verschoben. In den Spektren der Proben mit relativen Mg-Gehalten  $< 0,9$  (Mg08 – Mg04) wird die Schulter am kurzwelligen Flügel der  $14\ \mu\text{m}$  Bande (A) durch eine zusätzliche Bande (G) verstärkt, begleitet durch die Entwicklung einer vierten Schulter (S) an ihrer kurzwelligen Seite.

Mg-Gehalt abzuschwächen. Dies korreliert gut mit der Zuordnung dieser Bande zu einer Mg-O-Schwingung ([93]). Auf der anderen Seite treten in den Spektren der Al-reichen Proben (Mg08 – Mg04) zwei zusätzliche Resonanzmoden bei etwa  $830$  und  $900\ \text{cm}^{-1}$  auf. Bei den Al-reichen Spinellen der Serie erscheint die Reflexionsbande bei  $830\ \text{cm}^{-1}$  ebenso ausgeprägt wie die Bande bei  $700\ \text{cm}^{-1}$ . Die Banden werden also stärker, wenn das Al/Mg-Verhältnis zunimmt und mehr Al-Ionen tetraedrisch koordinierte Gitterplätze einnehmen.

Das Reflexionsmaximum bei  $830\ \text{cm}^{-1}$ , welches in Spektren der nicht-stöchiometrischen Spinelle beobachtet wird, ist mit den Banden des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vergleichbar. Es ist daher anzunehmen, dass die  $830\ \text{cm}^{-1}$ -Resonanzmode einer Al-O-Schwingung tetraedrisch koordinierter Al-Ionen entspricht (wohingegen die gruppentheoretischen Berechnungen auf der Annahme basieren, dass alle Al-Ionen oktaedrisch koordiniert seien, was für stöchiometrische Spinelle der Fall ist). Auf Grund der Ähnlichkeit zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird diese Resonanzmode mit „G“ (wie „gamma“) bezeichnet.

Es verbleibt jedoch die Frage, wieso in den Spektren der Abb. 4.18 die Bande C nicht auftritt, welche ein Maximum nahe  $590\ \text{cm}^{-1}$  verursachen würde. Dieses Problem ist analog der Frage, weshalb synthetische Spinelle wie Mg10 von den natürlichen in ihren IR-Spektren

und damit in ihrer inneren Struktur abweichen. Ein Vergleich des Spektrum Mg10 in Abb. 4.18 mit dem Spektrum des getemperten natürlichen Spinells in Abb. 4.17 legt nahe, dass getempertes natürlicher Spinell strukturelle Ähnlichkeit zu synthetischem Spinell aufweisen muss.

Der Grund für diese Effekte liegt in einer irreversiblen Strukturänderung bei einer Erhitzung auf Temperaturen über 1200 K. Nichterhitzter natürlicher Spinell zeigt eine geordnete Verteilung der Mg- und Al-Kationen auf tetraedrische und oktaedrische Gitterplätze des Anionengitters. Sowohl getemperte natürliche als auch synthetische Kristalle haben im Gegensatz dazu eine ungeordnetere Kationenverteilung. Dieser durch Erhitzung verursachte Zustand umfasst die Bewegung von Al-Ionen zu tetraedrischen Plätzen und von Mg-Ionen zu oktaedrischen Plätzen.

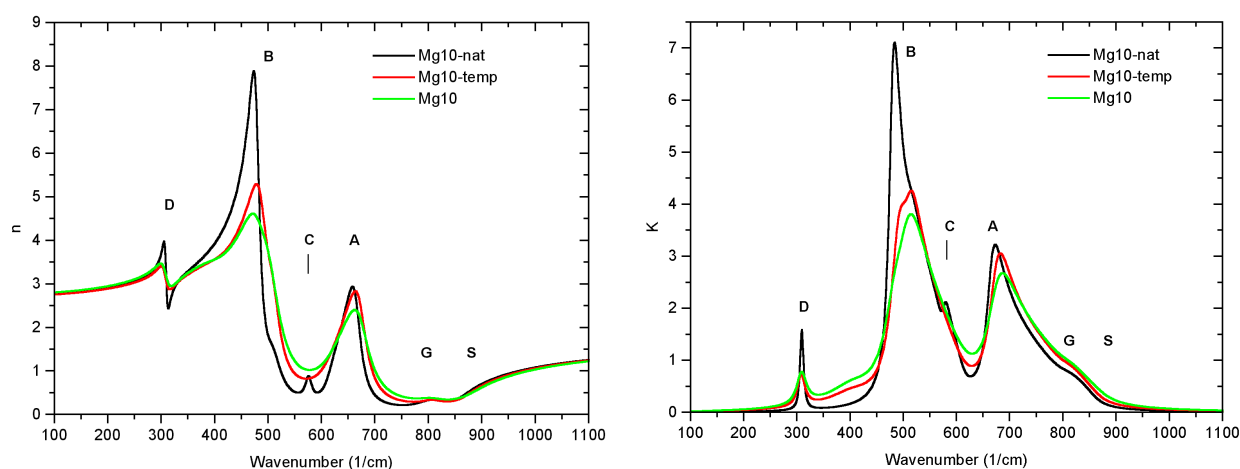
#### 4.4.7 Optische Konstanten

Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  wurden von allen Reflexionsspektren durch Oszillatorfit mit einer reellen dielektrischen Konstante und harmonischen Oszillatoren gewonnen (siehe auch Gl. 3.23). Die Probe Mg12 wurde hierbei nicht weiter berücksichtigt, da sie eine MgO-Entmischung enthielt. Die dielektrische Funktion kann daher mit den ermittelten Parametern und der Gleichung:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\Omega_i^2}{TO_i^2 - \nu^2 - I\gamma_i\nu} \quad (4.1)$$

reproduziert werden. In Gleichung 4.1 bezeichnet  $\Omega_i^2$  die Oszillatorenstärke,  $\gamma_i$  die Dämpfungskonstante und  $TO_i$  die Resonanzfrequenz des  $i$ -ten Oszillators. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 4.6 angegeben. Die ermittelten optischen Konstanten korrespondieren sehr gut mit den gemessenen Reflexionsspektren (siehe Abb. 4.17, 4.18, 4.20 und 4.21). Zusätzlich ausgeführte Kramers-Kronig-Analysen ergaben keine signifikanten Unterschiede zu den Resultaten der Oszillatoranpassungen.

Abbildung 4.19 zeigt auf, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den optischen Konstanten von nichtgetempertem natürlichem und denen von synthetischem Spinell besteht. Trotz

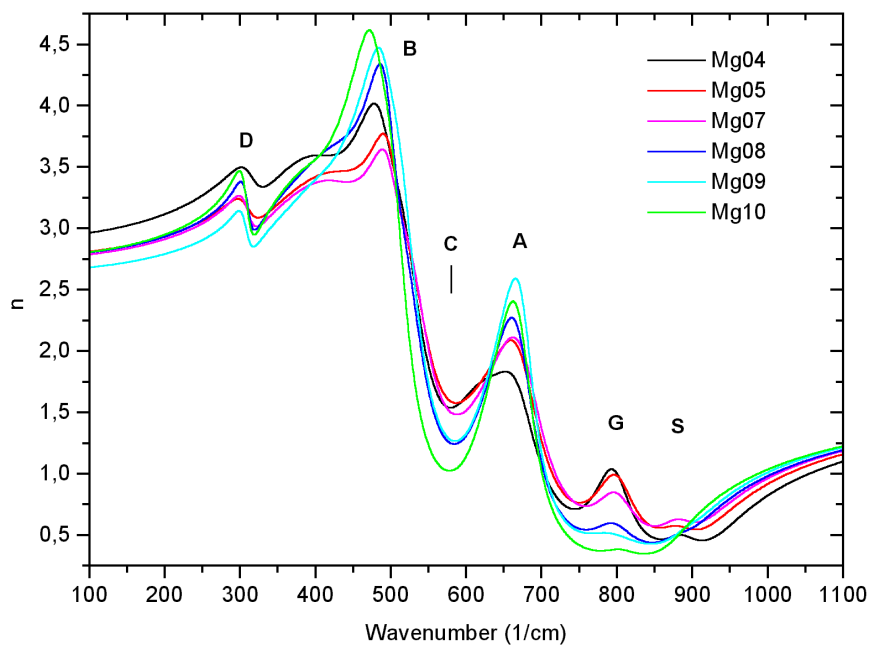


**Abbildung 4.19:** Die optischen Konstanten des natürlichen und getemperten Spinells verglichen mit den Daten der Probe Mg10.

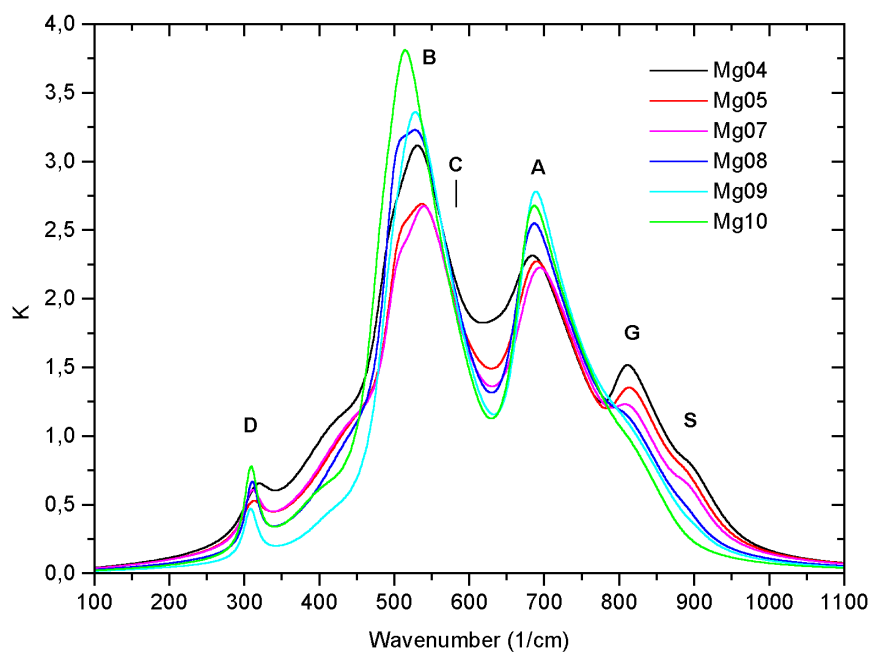
gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung des natürlichen Spinells „Mg10-nat“ und der Probe „Mg10“ unterscheiden sich ihre optischen Konstanten erheblich voneinander. Das ist eine Konsequenz der Entwicklung temperatur-induzierter Inversion in der Kationenverteilung des synthetischen und des getemperten Spinells.

Die Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen die Veränderung der optischen Konstanten mit zunehmendem Al/Mg-Verhältnis von Probe Mg10 - Mg04: Die Moden A und B werden Al-O-Schwingungen mit oktaedrisch koordinierten Al-Ionen zugeordnet. Sie schwächen sich ab, da sich mit wachsendem Al/Mg-Verhältnis immer mehr Al-Ionen auf tetraedrischen Gitterplätzen befinden. Dagegen erscheinen die Moden S und G, die offenbar Al-O-Schwingungen mit Al-Ionen auf tetraedrischen Gitterplätzen entsprechen. Die Halbwertsbreite der Mode D, die einer Mg-O-Schwingung zugeordnet wurde, nimmt mit wachsendem Al/Mg-Verhältnis ab, da immer weniger Mg-Ionen vorhanden sind [25].





**Abbildung 4.20:** Die Realteile  $n$  der optischen Konstanten der synthetischen Spinellproben. Die Daten zeigen deutlich das Erscheinen der Moden S und G bei den Proben Mg05 und Mg04.



**Abbildung 4.21:** Die Imaginärteile  $K$  der optischen Konstanten der synthetischen Spinellproben. Die Daten zeigen deutlich das Erscheinen der Moden S und G bei den Proben Mg05 und Mg04.

**Tabelle 4.6:** Frequenzen ( $TO_j$ ), Oszillatorstärken ( $\Omega_j$ ) und Dämpfungskonstanten ( $\gamma_j$ ) der Oszillatorfits an die Reflexionsspektren der natürlichen und synthetischen Spinellproben unter Benutzung von Gl. 4.1 Die dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  beträgt für alle Proben 2,892. Die Bezeichnung der Moden entspricht im Wesentlichen derjenigen der Reflexionsbanden. Die Reflexionsbande B entspricht im Oszillatorfit einer Kombination von zwei Oszillatoren  $B_1$  and  $B_2$ . Zwei Oszillatoren mit sehr großen Dämpfungskonstanten bleiben ohne Bezeichnung.

Probe	Mode	$TO_j$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Omega_j$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma_j$ [cm <sup>-1</sup> ]
Mg10	D	307,5	163,6	21,8
		403,0	300,5	100,8
	B <sub>2</sub>	481,1	514,4	46,2
	B <sub>1</sub>	505,5	694,7	51,2
		581,4	254,4	166,4
	A	673,9	564,7	49,1
	G	805,3	94,3	58,7
S	876,0	2,1	47,3	
Mg09	D	307,3	123,0	22,5
		414,9	179,6	79,2
	B <sub>2</sub>	492,3	383,7	39,8
	B <sub>1</sub>	517,2	764,4	61,7
		606,3	286,8	174,6
	A	676,7	575,2	46,2
	G	794,2	191,6	96,9
S	897,2	49,6	50,6	
Mg08	D	309,1	140,5	21,0
		445,7	510,6	126,7
	B <sub>2</sub>	497,0	527,6	39,4
	B <sub>1</sub>	525,0	574,4	61,2
		620,0	274,8	173,6
	A	673,1	555,2	55,2
	G	798,9	179,8	67,0
S	885,0	61,9	52,9	
Mg07	D	309,1	141,1	29,7
		445,7	600,0	150,0
	B <sub>2</sub>	500,0	370,9	41,7
	B <sub>1</sub>	532,0	560,0	64,9
		617,1	289,5	160,4
	A	679,1	566,5	72,3
	G	804,0	227,5	62,0
S	885,1	110,7	55,1	

**Tabelle 4.6:** fortgesetzt

Probe	Mode	$TO_j$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Omega_j$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma_j$ [cm <sup>-1</sup> ]
Mg05	D	309,7	142,7	39,0
		450,0	605,0	151,9
	B <sub>2</sub>	501,4	391,4	40,6
	B <sub>1</sub>	531,4	564,7	69,5
		622,0	339,9	135,7
	A	676,0	540,1	68,9
	G	804,7	271,6	58,4
S	882,6	107,9	57,1	
Mg04	D	314,9	172,9	44,0
		422,6	563,4	139,6
	B <sub>2</sub>	490,3	475,4	51,2
	B <sub>1</sub>	522,4	648,3	66,9
		628,0	434,2	104,8
	A	672,7	463,8	67,8
	G	800,9	287,8	52,2
S	888,4	99,8	49,8	
Mg10-nat	D	308,1	151,0	6,9
	B <sub>2</sub>	478,6	655,5	14,0
	B <sub>1</sub>	492,4	660,2	30,8
	C	577,3	132,1	11,5
	A	666,6	522,9	31,9
	G	803,6	159,7	82,5
Mg10-temp	D	306,9	142,0	17,0
		404,7	267,3	102,9
	B <sub>2</sub>	488,5	707,6	35,6
	B <sub>1</sub>	511,3	471,7	32,5
	C	575,7	261,5	163,7
	A	672,6	564,0	35,9
	G	806,8	90,1	49,1
S	872,4	2,1	49,2	

## 4.5 Ionenbestrahlung

### 4.5.1 Durchführung

Experimente zum Studium der Amorphisierung von Mineralen wurden bereits von Wang et al. [122] für 1,5 MeV Xenon-Ionen durchgeführt. Dort wurde die Amorphisierungsschwelle von Enstatit bei einer Temperatur von 298 K zu:  $n_{\text{dpa}} = 0,20$  und bei 100 K zu  $n_{\text{dpa}} = 0,14$  bestimmt. Mit Hilfe von TRIM-Rechnungen lässt sich daraus auf mittlere Dosiswerte von  $3,4 \pm 2,1 \times 10^{14}$  (298 K) bzw.  $2,4 \pm 1,8 \times 10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> (100 K) schließen. Es blieb dabei unklar, ob diese Schwellenwerte für Ionen mit niedriger Masse ebenso anwendbar sind. Die leichten Ionen sind in der kosmischen Strahlung weitaus häufiger als schwere Ionen. Dies entspricht im Wesentlichen der Frage, ob die Amorphisierung durch in-situ Ausheilungsprozesse verhindert werden kann. Diese werden bei abnehmendem  $S_n/S_e$ -Verhältnis wichtiger, wie es für schnelle leichte Ionen der Fall ist.

Erkenntnisse aus meteoritischen Proben deuten aber auch darauf hin, dass durch sehr hohe elektronische Energiedepositionen ebenfalls eine Amorphisierung erzielt werden kann. Dies ist der Fall bei schweren energiereichen Ionen. Solche Partikel erzeugen in Meteoriten ätzbare Spuren (Tracks) [94].

Aus diesem Grunde wurde der Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand durch Ionenbestrahlung für das Mineral Enstatit untersucht, dem Mg-Endglied der Pyroxen-Gruppe (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>. Zur Bestrahlung wurden He<sup>+</sup>-, Li<sup>+</sup>-, Ne<sup>+</sup>- und Ar<sup>+</sup>-Ionen im Energiebereich von 50 bis 400 keV benutzt. Die Targettemperaturen lagen bei 300 und 70 K. Die Energien der Ionen wurden so gewählt, dass bei dem jeweiligen  $S_n/S_e$ -Verhältnis eine gleichmäßige Amorphisierung in einer Oberflächenschicht erfolgen kann bzw. Mikrometerpartikel von den Ionen durchdrungen werden. Die zu den jeweiligen Experimenten entsprechenden TRIM-Rechnungen sind in Anhang B dargestellt. Die Experimente wurden am 3-MeV-Tandatron Beschleuniger des Instituts für Festkörperphysik der Universität Jena durchgeführt [104].

Die Proben bestanden aus kleinen mikrometergroßen Enstatitpartikeln, welche aus einer kristallin-erstarren Schmelze und anschließendem Mahlen in einem Achatmörser gewonnen wurden [22]. Diese Partikel wurden auf Kupfernetze für die Elektronenmikroskopie aufgebracht. Ihre innere Struktur wurde schließlich durch Elektronenbeugung vor und nach der Bestrahlung als kristallin oder amorph festgestellt [53, 104].

Die Bestrahlungen von Festkörperproben dienen als Ergänzung und Überprüfung dieser Messungen an kleinen durchstrahlten Partikeln durch eine zweite unabhängige Methode, wobei der Grad der Amorphisierung des Silikats durch IR-Spektroskopie ermittelt wurde. Der amorphe Anteil wurde durch einen Fit einer Oberflächenschicht  $d$  mit effektiver dielektrischer Funktion an das Reflexionsspektrum der bestrahlten Probe ermittelt. Die Bestrahlung erfolgte jeweils mit einer Dosisrate von  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die  $n_{\text{dpa}}$ -Werte entstammen TRIM-Rechnungen, wobei die maximale Anzahl der Deplazierungen verwendet wurde [130] (siehe Tabelle 4.7).

### 4.5.2 IR-Reflexionsspektroskopie

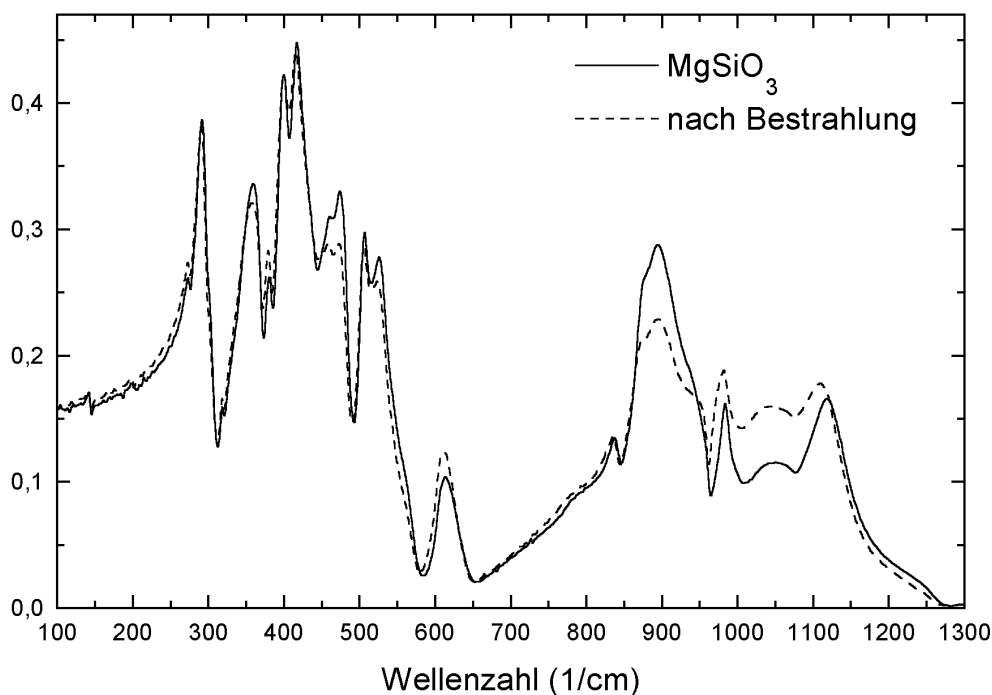
Die Proben für die IR-Reflexionsspektroskopie bestanden aus zentimetergroßen Stücken von polykristallinem MgSiO<sub>3</sub>, welche in ein Epoxydharz eingebettet und anschließend angeschlif-

**Tabelle 4.7:** Ionenimplantation in polykristallines  $\text{MgSiO}_3$  (Enstatit).  $d$  bezeichnet die mittlere Eindringtiefe der Ionen. Die letzte Spalte enthält den amorphen Anteil in der Schicht mit der Dicke  $d$ , der durch eine effektive dielektrische Funktion ermittelt wurde.

Ion	$E$ [keV]	$T$ [K]	$S_n/S_e$	Dosis [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$d$ [nm]	$n_{\text{dpa}}$	amorph [%]
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$0,17 \times 10^{16}$	500	0,10	31,8
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$5,14 \times 10^{16}$	500	3,00	47,4
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$6,86 \times 10^{16}$	500	4,00	55,4
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$8,57 \times 10^{16}$	500	5,00	57,6
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$10,3 \times 10^{16}$	500	6,00	61,7
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	$17,1 \times 10^{16}$	500	10,00	66,5
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$0,30 \times 10^{16}$	500	0,30	41,6
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$0,80 \times 10^{16}$	500	0,80	47,8
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$1,50 \times 10^{16}$	500	1,50	47,5
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$2,50 \times 10^{16}$	500	2,50	55,7
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$3,50 \times 10^{16}$	500	3,60	57,5
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	$5,00 \times 10^{16}$	500	5,10	64,3
$^{20}\text{Ne}^+$	400	70	0,70	$1 \times 10^{14}$	700	0,04	19,3
$^{20}\text{Ne}^+$	400	70	0,70	$4 \times 10^{14}$	700	0,18	46,8
$^{20}\text{Ne}^+$	400	70	0,70	$7 \times 10^{14}$	700	0,31	50,2
$^{20}\text{Ne}^+$	400	70	0,70	$10 \times 10^{14}$	700	0,45	66,2
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$1 \times 10^{14}$	475	0,11	49,9
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$2 \times 10^{14}$	475	0,21	57,4
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$3 \times 10^{14}$	475	0,32	59,5
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$4 \times 10^{14}$	475	0,43	75,3
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$7 \times 10^{14}$	475	0,75	77,8
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	$10 \times 10^{14}$	475	1,07	80,4
$^{40}\text{Ar}^+$	400	300	0,81	$1 \times 10^{14}$	475	0,11	43,2
$^{40}\text{Ar}^+$	400	300	0,81	$3 \times 10^{14}$	475	0,32	60,2
$^{40}\text{Ar}^+$	400	300	0,81	$5 \times 10^{14}$	475	0,54	78,7

fen und poliert wurden. Von diesen geschliffenen Proben wurde ein IR-Reflexionsspektrum im Wellenzahlenbereich von  $5000$  bis  $50 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Von diesen Spektren wurde mittels Kramers-Kronig-Analyse (KKR) jeweils eine dielektrische Funktion ermittelt. Nach der Bestrahlung wurde wiederum die Reflexion gemessen. Abbildung 4.22 zeigt für die Implantation von  $400 \text{ keV Ar}^+$ -Ionen die gemessenen Reflexionsspektren.

Diese Spektren wurden schließlich dazu benutzt, um durch den Fit mit einer effektiven dielektrischen Funktion den Anteil der amorphen Phase zu ermitteln. Dazu wurde der Bruggemann-Formalismus eines effektiven dielektrischen Mediums verwendet. Das Medium wird dabei als aus kugelförmigen Bereichen noch kristalliner und bereits amorpher Phase bestehend aufgefasst. Die optische Schichtanordnung bestand daher aus einer Oberflächenschicht mit der Dicke  $d$  (der Eindringtiefe der Ionen), die durch das effektive Medium simuliert wurde. Unter dieser Schicht befindet sich das unveränderte polykristalline Silikat (siehe Abb. 4.23). Für die Simulation der amorphen Phase wurden die Daten eines  $\text{MgSiO}_3$ -Glases verwendet [22]. Der Fit ergibt den Volumenanteil der kugelförmigen Bereiche amorpher Pha-



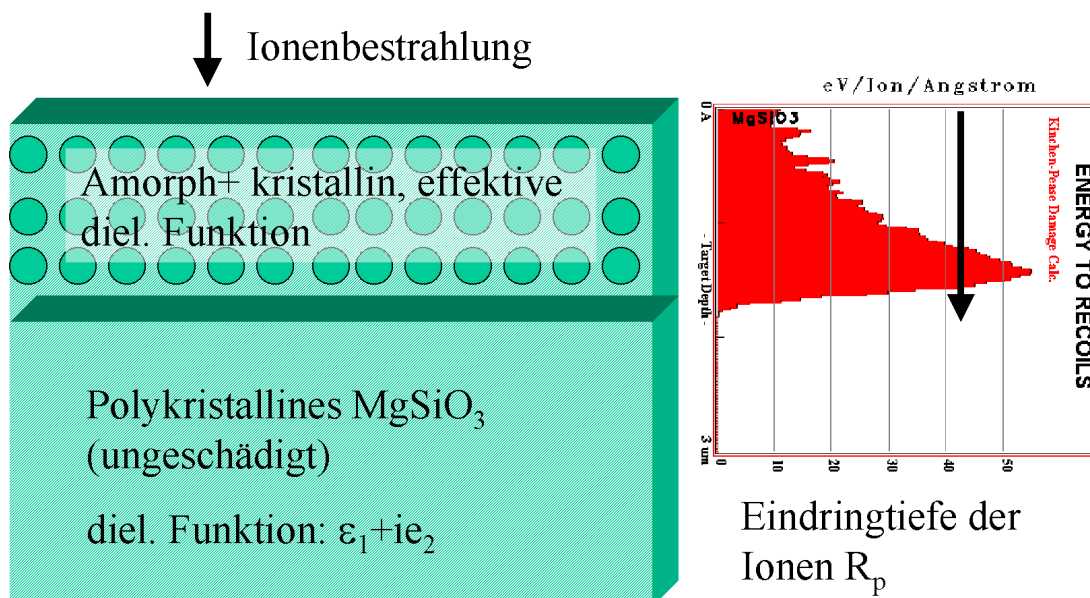
**Abbildung 4.22:** Implantation von 400 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen in  $\text{MgSiO}_3$  bei einer Temperatur von 70K: Reflexionsspektrum von polykristallinem  $\text{MgSiO}_3$  vor und nach der Bestrahlung mit einer Dosis von  $1 \times 10^{14}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ .

se (siehe letzte Spalte in Tabelle 4.7). Der Vergleich mit TEM-Analysen von Proben, die mit gleichen Ionenenergien und -dosen bestrahlt wurden, zeigte, dass diese Methode vergleichbare Werte für den Amorphisierungsgrad ergab. Die Amorphisierungsschwelle von  $\text{MgSiO}_3$  wurde auf einen amorphen Anteil von 60 % empirisch festgelegt [104].

Es stellte sich jedoch auch heraus, dass sich die Reflexionsspektren bereits bei niedrigen Dosen veränderten, ohne dass bei vergleichbaren Pulverproben durch Elektronenbeugung am TEM bereits eine deutliche Schädigung gefunden wurde. Dies geschah beispielsweise bei der Implantation von 50 keV  $\text{He}^+$ -Ionen: Bei der Bestrahlung mit der geringsten Dosis zeigte sich bereits eine Veränderung der optischen Eigenschaften der Probe. Der Fit liefert also bereits für geringe Dosen amorphe Anteile. Dies ist tatsächliche Gitterschädigung, die einsetzt, sobald mit abnehmender Geschwindigkeit des Ions das Verhältnis  $S_n/S_e$  groß genug wird, so dass die Stoßkaskade nicht vollständig rekristallisiert. Aber erst die fortlaufende Überlappung der primären Schädencluster erzeugt eine amorphe Struktur, wenngleich die Schädigung, bzw. die Akkumulation von Defekten bereits durch IR-Spektroskopie feststellbar ist.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften könnte aber auch teilweise durch die Bildung von Leeräumen, in denen sich die implantierten Edelgase sammeln, hervorgerufen worden sein. Eine solche Porosität würde die dielektrische Funktion der Oberfläche zusätzlich verändern.

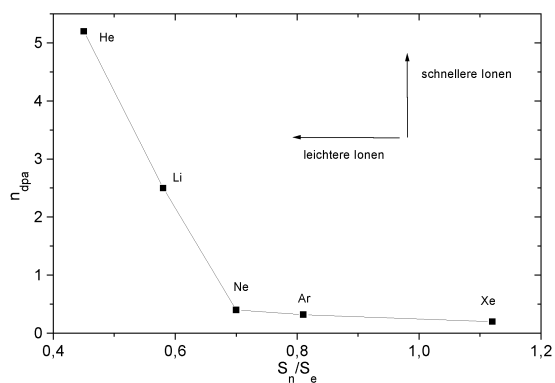
Die Anzahl der Versetzungen pro Targetatom ( $n_{\text{dpa}}$ ) wurde durch TRIM-Rechnungen ermittelt (Programm SRIM 2000.39 [130]). Die Anisotropie der Minerale bleibt dabei unberücksichtigt, da TRIM-Rechnungen ein amorphes Medium simulieren.



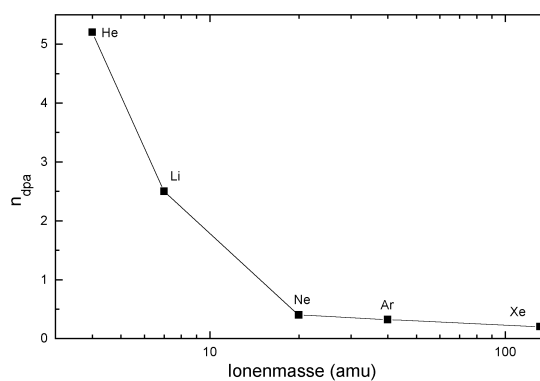
**Abbildung 4.23:** a) Schematische Darstellung der Ionenbestrahlung von polykristallinem  $\text{MgSiO}_3$ . An der Oberfläche bildet sich durch die Überlappung der Ionenbahnen eine amorphe Schicht. Diese macht sich durch die Veränderung der IR-Eigenschaften bemerkbar und wird durch eine effektive dielektrische Funktion simuliert. b) Nuklearer Bremsquerschnitt aus TRIM-Rechnung mit Ioneindringtiefe.

### 4.5.3 Auswertung der Ionenbestrahlungen

- Im Rahmen der Experimente wurde deutlich, dass die Amorphisierung von kristallinem  $\text{MgSiO}_3$  (Enstatit) durch die Erzeugung von Stoßkaskaden, d.h. durch die nukleare Energiedeposition erfolgt. Im Gegensatz dazu bewirkt der elektronische Anteil am Gesamtenergieverlust sogenannte Ausheilungsprozesse, d.h. das Rückspringen der Atome auf ihre kristallinen Gitterplätze. Aus diesem Grunde ist die Amorphisierung von Silikaten von dem Verhältnis des elektronischen zum nuklearen Energieverlust abhängig. Die Anzahl der Versetzungen, die zur Amorphisierung notwendig sind, ist größer für Ionen geringerer Masse und höherer Geschwindigkeit und damit abnehmendem Verhältnis  $S_n/S_e$ . Um dennoch eine Amorphisierung zu erreichen, ist ein Verhältnis  $S_n/S_e$  wenig kleiner als eins notwendig. Dieser Fakt kann durch das Ausdünnen der Kollisionskaskaden bei abnehmender Ionenmasse und einem in-situ-Ausheilungsprozess innerhalb der Ionenbahnen bei Überwiegen der elektronischen Energiedeposition erklärt werden. Bei vollständigem Ausheilen der einzelnen Stoßkaskaden kann schließlich auch keine noch so hohe Dosis zu einer makroskopischen Amorphisierung führen (siehe Abb. 4.24 und Tab. 4.8).
- Langsame Ionen mit großer Ordnungszahl amorphisieren wesentlich effektiver als schnelle, leichte Ionen. So beträgt die Amorphisierungsdosis für 400 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen  $N_I = 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Für  $\text{He}^+$ -Ionen der gleichen Energie wurde dagegen selbst bei einer Dosis von  $N_I = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  keine Amorphisierung beobachtet [53]. Dies wird auch durch die unterschiedlichen  $n_{\text{dpa}}$ -Werte deutlich, die für die Implantation von Ar- und He-Ionen in Enstatit mittels TRIM-Rechnungen ermittelt wurden (siehe auch Abb. 4.25).



**Abbildung 4.24:** Darstellung des Verhältnisses des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitts  $S_n/S_e$  zur Amorphisierungsschwelle  $n_{\text{dpa}}$ .



**Abbildung 4.25:** Abhängigkeit der Amorphisierungsschwelle  $n_{\text{dpa}}$  von der Ionenmasse. Zur Amorphisierung leichter Ionen ist eine höhere Dosis notwendig.

**Tabelle 4.8:** Ionenbestrahlung von Enstatit. Abhängigkeit der Amorphisierungsdosis  $n_{\text{dpa}}$  von der Ionenenergie und von der Ionenart, der Ionenenergie, der Temperatur und dem Verhältnis  $S_n/S_e$ . Die letzte Spalte enthält die Anzahl von Versetzungen pro Targetatom, die für die Amorphisierung notwendig ist. Die Werte für Xenon sind [122] entnommen.

Ion	$E$ [keV]	$T$ [K]	$S_n/S_e$	$N_{\text{Displ}}$ [ $\text{Ion}^{-1} \text{Å}^{-1}$ ]	Dosis [ $\text{Ion}/\text{cm}^2$ ]	$n_{\text{dpa,amorph}}$
$^4\text{He}^+$	50	70	0,45	0,06	$8,8 \times 10^{16}$	5,20
$^7\text{Li}^+$	70	300	0,58	0,10	$2,4 \times 10^{16}$	2,50
$^{20}\text{Ne}^+$	400	70	0,70	0,44	$8,7 \times 10^{14}$	0,40
$^{40}\text{Ar}^+$	400	70	0,81	1,05	$2,9 \times 10^{14}$	0,32
$^{40}\text{Ar}^+$	400	300	0,81	1,05	$2,9 \times 10^{14}$	0,32
$^{131}\text{Xe}^+$	1500	100	0,81	3,45	$3,9 \times 10^{13}$	0,14
$^{131}\text{Xe}^+$	1500	300	0,81	3,45	$5,5 \times 10^{13}$	0,20

- Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Amorphisierungsdosis von der Targettemperatur reicht die Anzahl der vorgenommenen Experimente nicht aus. Für solche Untersuchungen wäre es wünschenswert, orientierte Einkristalle zu verwenden, und den Amorphisierungsgrad in situ durch die Verminderung von Kanalisierungseffekten zu ermitteln.

# Kapitel 5

## Astrophysikalische Diskussion

Mit den im vorangehenden Kapitel vorgestellten Experimenten wurde eine Datenbasis zur Verfügung gestellt, mit der spezielle Aspekte der Bildung und Umwandlung oxidischer und silikatischer Minerale im Kreislauf des kosmischen Staubes näher untersucht werden können:

**Die Kristallisation amorpher Silikate** durch Temperung in expandierenden Sauerstoffreichen Hüllen entwickelter Sterne, aber auch in Umgebungen junger Sterne. Mit Hilfe kinetischer Konstanten, wie der Aktivierungsenergie, können die für die Umwandlung von amorphen zu kristallinen Festkörpern notwendigen Temperzeiten abgeschätzt werden.

**Banden kristalliner Silikate** aus Temperexperimenten werden mit berechneten Spektren von Staubpartikeln verschiedener Formen verglichen sowie mit Positionen von Banden in Spektren beobachteter kosmischer Objekte.

**Die optischen Eigenschaften von Spinellen** werden benutzt, um durch die Berechnung von Spektren kugelförmiger Partikel beobachtete Banden bei 13, 17 und 32  $\mu\text{m}$  zu identifizieren.

**Die experimentell ermittelten Amorphisierungs Dosen kristalliner Mg-Silikate** werden zu einer Abschätzung verwendet, inwiefern kosmische Strahlung und Stoßfronten zur Amorphisierung von Silikaten im interstellaren Medium beitragen.

### 5.1 Kristallisation von Silikaten in AGB-Stern-Hüllen

#### 5.1.1 Aktivierungsenergien

Für die untersuchten Mg-Silikat-Nanopartikel und die glasigen mikrometergroßen Partikel sind die Ergebnisse der Kristallisation in Tabelle 5.1 aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der astronomischen Literatur (siehe zum Beispiel [65]) wurde mit Gleichung 3.19 ein Parameter als Quotient aus der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Boltzmannkonstante  $k_B$  eingeführt. Dieser hat die Einheit der absoluten Temperatur. Eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Mg/Si-Verhältnis ist offensichtlich:  $\frac{E_a}{k_B} = 39100$  K für  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Partikel und  $\frac{E_a}{k_B} = 42040$  K für  $\text{MgSiO}_3$ -Partikel bis zu  $\frac{E_a}{k_B} = 49190$  K für solche aus amorphem  $\text{SiO}_2$ . Für Partikel aus  $\text{MgSiO}_3$ -Glas variiert der Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur.



**Tabelle 5.1:** Aktivierungsenergien der Kristallisation von Magnesiumsilikaten nach Gl. 3.19.

Zusammensetzung, Struktur	$\frac{E_a}{k_B}$ [K]	Bemerkungen
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -Nanopartikel	39100	abhängig von $T$
MgSiO <sub>3</sub> -Nanopartikel	42040	
glasige MgSiO <sub>3</sub> -Partikel	40100...43300	
SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel	49190	

### 5.1.2 Glasige Partikel

Die Temperexperimente offenbarten einen grundlegenden Unterschied im Kristallisationsverhalten von Festkörperglas bzw. mikrometergroßen Glaspartikeln der Stöchiometrie MgSiO<sub>3</sub> auf der einen Seite und nanometergroßen Partikeln (MgSiO<sub>3</sub> und Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) als Kondensate auf der anderen Seite. Dieser Unterschied äußerte sich darin, dass sich mikrometergroße Partikel und glasige Blättchen in der Struktur von Orthoenstatit kristallisierten, wohingegen sich in MgSiO<sub>3</sub>- und Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kondensaten Kristallite von Forsterit und Tridymit bildeten. Es entstand aber auch amorphes SiO<sub>2</sub>. Darüber hinaus überstiegen die Temperzeiten der Partikel, die durch Mahlen von glasigem MgSiO<sub>3</sub> erzeugt wurden, deutlich diejenigen der Kondensate aus einer Laserablation. Ursache dafür ist die starke Abhängigkeit der heterogenen Nukleation von dem Oberflächeninhalt des Partikels.

Die Experimente mit MgSiO<sub>3</sub>-Glas zeigten auf, dass eine schnelle Erhitzung auf Temperaturen von über 1100 K für weniger als eine Stunde ausreichend ist, um mikrometergroße glasige MgSiO<sub>3</sub>-Partikel ohne Aufschmelzen vollständig zu kristallisieren. Bei einer Temperatur von 1165 K wurde die Wachstumsgeschwindigkeit einer kristallinen Schicht an der Oberfläche von glasigem MgSiO<sub>3</sub> zu 3,46  $\mu\text{m min}^{-1}$  ermittelt. Da Chondren typischerweise Durchmesser von 100 bis 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen, könnte eine vollständige Kristallisation bei dieser Temperatur bereits nach 14 - 140 Minuten erfolgen. In der Geschichte des Sonnenebels haben vermutlich solche kurzzeitigen Erhitzungen tatsächlich stattgefunden, welche aus ursprünglich amorphen Silikatpartikeln Chondren erzeugten, die heute einen namensgebenden Bestandteil chondritischer Meteorite bilden. Chondritische C1-Meteorite, die keine Chondren enthalten, bildeten sich vermutlich noch vor diesen Prozessen. Da nachfolgendes rasches Abkühlen eine vollständige Kristallisation verhindert hat, werden die silikatischen Bestandteile von Chondren teilweise in kristalliner und glasiger Form gefunden. Der Mechanismus der schnellen Erhitzung von chondrengroßen Silikatpartikeln im Sonnenebel ist jedoch noch unklar [111].

Glasige Silikate sind auch als Analoga interplanetaren und interstellaren Staubes vorgeschlagen worden: In IDP's und kometarischen Partikel werden primitive silikatische Glaspartikel (GEMS, engl. glass with embedded metals and sulfides) mit vermutlich präsolarer Herkunft gefunden [4, 5].

### 5.1.3 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-, MgSiO<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Bei einer Temperatur von 1000 K wandelte sich das MgSiO<sub>3</sub>-Kondensat innerhalb von ca. 24 h in kristallinen Forsterit um. Der SiO<sub>2</sub>-Überschuss erschien dabei als kristallines Tridymit und amorphes SiO<sub>2</sub>. Da die Kondensate recht inhomogen waren und sogar sehr

Mg-unterhäufige Partikel enthielten, befinden sich auch in der getemperten Probe fast vollständig amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Es konnte gezeigt werden, dass sich  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensate weitaus schneller entwickeln. Bei einer Temperatur von 1000 K wurde deren Temperzeit zu  $1,5 \pm 0,5$  h bestimmt. Amorphe  $\text{SiO}_2$ -Partikel sowie die  $\text{SiO}_2$ -Hochtemperaturmodifikationen Tridymit und Cristobalit, ebenso wie Periklas ( $\text{MgO}$ ), treten im getemperten Kondensat auf.

Extrapolationen für die zur Kristallisation notwendige Temperzeit (unter Nutzung von Gl. 3.19) von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln veranschaulichen, dass die Kristallisation solcher Partikel bei Temperaturen unterhalb von 1000 K Zeiträume von Jahren erfordern würde. Bei einer Temperatur von 1220 K ist die Kristallisation bereits nach 4,5 h nahezu abgeschlossen. Jedoch bezieht sich dies ausschließlich auf reines  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Dagegen neigen Mg-Silikate zur Tridymitbildung auch bei niedrigeren Temperaturen.

Bei Temperaturen von ca. 1000 K können Nanopartikel aus amorphen Magnesiumsilikaten, erzeugt durch Laserablation, im Zeitraum von wenigen Stunden in einen polykristallinen Zustand überführt werden. Die dazu notwendige Temperzeit ist vom Mg/Si-Verhältnis des amorphen Materials abhängig. Es bildeten sich Forsterit, Tridymit und amorphes  $\text{SiO}_2$ , jedoch kein Enstatit.

Die Veränderung der IR-Spektren der Mg-Silikatpartikel konnte nicht durch eine ausgeprägte Ruhephase (engl. „stall“-phase) charakterisiert werden, wie sie von Hallenbeck et al. (1998) [35] beobachtet wurde. Diese sei charakterisiert dadurch, dass sich das IR-Spektrum der Proben trotz weiterer Temperung für eine bestimmte Zeitspanne nicht mehr ändert. Im Gegensatz zu Partikeln, die durch Laserverdampfung erzeugt wurden, waren die Proben von [35] in einem Gasflussreaktor produziert worden (Temperatur 770 K, Gasmischung  $\text{SiH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:4$ , Gesamtdruck 80 Torr, Mg-Verdampfung aus einem Tiegel). Obwohl beide Produkte, aus der Laserverdampfung und aus einem Gasflussreaktor, nicht-stöchiometrische Kondensate sind, wird das letztere durch mikrometergroße Partikel aus reinem  $\text{SiO}_2$  charakterisiert, welche einen nanometerdicken Mantel aus amorphen Mg-Silikaten aufweisen. Aus diesem Grunde können beide Produkte nicht direkt miteinander verglichen werden. Das Auftreten einer solchen Ruhephase wäre jedoch mit dem in Abschnitt 3.3.2 dargestellten Konzept der Nukleation und Kristallisation in amorphen Festkörpern vereinbar. Während dieser Phase verdoppeln kritische Keime ihre Radien, während weitere Nukleation unterdrückt bleibt.

Temperexperimente mit Partikeln aus der Laserverdampfung eines natürlichen Pyroxenminerals sind in der Literatur verfügbar [8]. Im Gegensatz zu Kondensaten aus reinen Mg-Silikaten, welche sich in die kristallinen Formen von Forsterit und  $\text{SiO}_2$  umwandelten, kristallisierte dies in der orthorhombischen Struktur eines Pyroxens. Vermutlich bewirkt die Gegenwart von Eisenionen die Kristallisation von amorphen Silikaten in der Pyroxenstruktur.

#### 5.1.4 Astrophysikalische Schlussfolgerungen

Modellierungen expandierender AGB-Stern-Hüllen zeigten, dass bei Massenverlustraten von  $\dot{M} \geq 2 \times 10^{-5} M_{\odot} \text{a}^{-1}$  die Temperatur in der Bildungszone von Silikatstaub 800 K übersteigt. Bei  $\dot{M} \geq 3 \times 10^{-5} M_{\odot} \text{a}^{-1}$  werden sogar Temperaturen von über 1000 K erreicht. Die Temperatur des vom AGB-Stern abströmenden Gases ändert sich nur langsam. Bei einer Ausflussgeschwindigkeit von typischerweise  $10 \text{ km s}^{-1}$  benötigen signifikante Temperaturänderungen Zeiträume von Jahren [109].

Unter Benutzung der für die verschiedenen Mg-Silikatpartikel und für Partikel aus amorphem  $\text{SiO}_2$  ermittelten Aktivierungsenergien (siehe Tab. 5.1) können die Temperzeiten auch für niedrigere Temperaturen abgeschätzt werden. Die Extrapolationen zeigten, dass bei einer Temperatur von 800 K  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Nanopartikel innerhalb von ca. 3 Jahren eine kristalline Struktur ausbilden können. Mit abnehmendem Mg/Si-Verhältnis erhöhen sich die Aktivierungsenergien und daher auch die Temperzeiten (siehe Tab. 5.2). Für die vollständige

**Tabelle 5.2:** Abschätzung der Temperzeit für amorphes  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen unter Benutzung von Gl. 3.19.

Zusammensetzung	800 K	900 K	1000 K
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	2,7 Jahre	102 h	1,3 h
$\text{MgSiO}_3$	105 Jahre	2685 h	25,1 h
$\text{SiO}_2$	$6 \times 10^5$ Jahre	700 Jahre	3 Jahre

Kristallisation von amorphem  $\text{SiO}_2$  sind längere Zeiträume bzw. höhere Temperaturen notwendig als für die untersuchten Mg-Silikate.

Sogawa und Kozasa (1999) [109] zeigten, dass in AGB-Stern-Hüllen erst bei Massenverlusten von über  $3 \times 10^{-5} M_{\odot} \text{a}^{-1}$  Temperaturen von über 1000 K auftreten können. Eine Modifikation von  $\text{SiO}_2$  könnte der Träger einer Bande bei 21  $\mu\text{m}$  sein, welche in ISO-Spektren entwickelter sauerstoffreicher Sterne beobachtet wurde [78].

### 5.1.5 Mg-Silikate als Grenzfall realer Silikate

Reine Magnesiumsilikate müssen als ein Grenzfall realer Silikate betrachtet werden. Die Parameter der Umwandlung von der amorphen in eine kristalline Struktur werden durch die Anwesenheit von Eisen, Aluminium, Kalzium und weniger häufigen Elementen beeinflusst [56, 57]. Experimente mit Partikeln, die durch Kondensation erzeugt wurden und Eisen sowie Aluminium enthielten, sind in der Literatur beschrieben: Solche amorphen Kondensate kristallisierten in der Pyroxen-Struktur, im Gegensatz zu reinen Magnesiumsilikaten [8]. Allerdings sind mit dem ISO-Satelliten in kosmischen Objekten bisher nur Mg-reiche Silikate entdeckt worden [42]. Dies bestätigt Berechnungen von Kondensationssequenzen, die die Bildung nahezu eisenfreier Silikate vorhersagen [28].

Zusätzlich ist zu erwähnen, dass hydrierte Silikate in astrophysikalischen Umgebungen beobachtet wurden: Kristalline Schichtsilikate, welche in der kühlen Staubkomponente der Hülle des Sterns HD 142527 beobachtet wurden, könnten durch thermale Umkristallisation in der Gegenwart von Wasserdampf erzeugt worden sein [70, 79, 96]. Tatsächlich reduzieren Si-OH-Bindungen in Silikaten die Aktivierungsenergien  $E_a$  und damit die für die Kristallisation notwendigen Temperaturen: Jäger et al. 2002 [52] zeigten, dass sich für amorphe Silikate, die durch Sol-Gel-Synthese erzeugt wurden,  $\frac{E_a}{k_B} = 26600 \dots 31700$  K ergibt. Die Aktivierungsenergie hing dabei nicht nur von der chemischen Zusammensetzung sondern auch vom Gehalt an Si-OH-Bindungen ab. Solche Silikate kristallisieren daher bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als wasserfreie Silikate und könnten Beobachtungen kristalliner Silikate in vergleichsweise kaltem Staub zirkumstellarer Scheiben erklären [79].

Insgesamt kann die Bildung kristalliner Silikate nicht unabhängig von Gas-Staub-Reaktionen behandelt werden. Dies schließt die Kondensation kristalliner Silikate bei sehr niedrigen

Drücken und Temperaturen von über 1000 K mit ein, die experimentell beobachtet wurde [116].

Durch Temperung werden zusätzlich Phasentrennungen hervorgerufen. Hierbei sei insbesondere auf Mischungslücken im Phasendiagramm  $\text{MgO-SiO}_2$  verwiesen. Fremdatome (z. B. Al, Ca) können zudem aus dem Gitter herausdiffundieren und sich in Einschlüssen oder an der Oberfläche anreichern [29]. Ein Beispiel hierfür ist die Disproportionierung von SiO in  $\text{SiO}_2$  und Si durch Temperung bei Temperaturen von über 1000 °C. Dieser Prozess führt zur Entwicklung von Silizium-Nanokristallen in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix [55]. Die Phasentrennungen können messbare Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Partikel zur Folge haben.

## 5.2 Kristalline Silikatpartikel verschiedener Formen

Massenabsorptionskoeffizienten (MAC,  $\kappa$ ) von Forsterit-Partikeln wurden für verschiedene Formen und Verteilungen von Formen unter Benutzung der in Abschnitt 3.4.2 gegebenen optischen Konstanten berechnet. Die für die Berechnung von Spektren kleiner Kugeln, Ellipsoiden und Verteilungen von Ellipsoiden im Rayleigh-Grenzfall notwendigen Gleichungen wurden in Abschnitt 3.4.6 zusammengestellt.

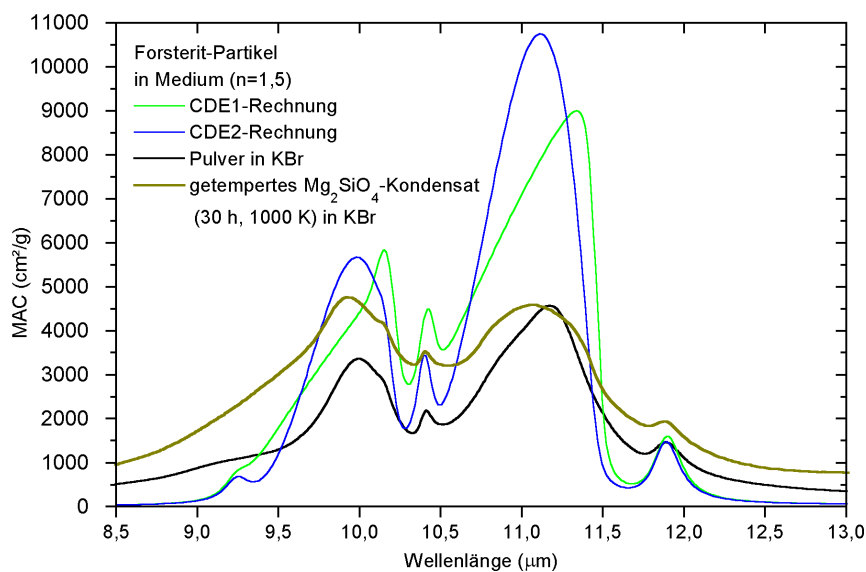
Absorptionskoeffizienten kleiner Partikel werden für den direkten Vergleich mit Spektren astronomischer Messungen benötigt. Bei einer optisch dünnen isotropen Schicht und einem Planckschen Spektrum sind die gemessenen Flüsse den Massenabsorptionskoeffizienten direkt proportional. Wegen der besseren Vergleichbarkeit zur astronomischen Literatur werden in diesem Abschnitt die Spektren über einer Wellenlängenskala statt über der Wellenzahl aufgetragen. Der Vergleich wird verdeutlichen, dass die Bandenpositionen beträchtlich mit der Partikelform variieren und daher nicht allein kugelförmige Partikel zur Interpretation von astronomischen Beobachtungen verwendet werden sollten.

Im Folgenden sollen die berechneten MAC-Spektren auch zum Vergleich mit Spektren von Partikeln verwendet werden, die in KBr- oder PE-Presslinge eingebettet und spektroskopiert worden sind.

### 5.2.1 Transmissionsspektren und Matrix-Effekte

Für die Diskussion von Matrix-Effekten wurden Spektren kleiner Forsteritpartikel (Durchmesser  $< 1\mu\text{m}$ ) und von getempertem  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensat (30 h bei 1000 K) verwendet. Diese Partikel wurden für die Spektroskopie in KBr- und PE-Presslinge eingebettet. Abbildung 5.1 zeigt die MAC-Spektren dieser Partikel und MAC von Rechnungen für Verteilungen ellipsoidischer Forsterit-Partikel (CDE1 und CDE2) in einem Medium mit der dielektrischen Konstante  $\epsilon_m = 2,25$ . Dieser Wert entspricht näherungsweise den dielektrischen Konstanten von KBr und PE im spektroskopierten Wellenzahlenbereich. Das Spektrum des Forsteritpulvers stammt aus [51], die verwendeten optischen Konstanten von Forsterit aus [106] (siehe auch Abschnitt 3.4.2). Bei CDE1 handelt es sich um eine Ellipsoidverteilung mit konstanter Wichtung aller Formen. CDE2 ist eine Verteilung von Ellipsoiden mit quadratischer Wichtung, wobei kugelähnliche Formen am wahrscheinlichsten sind.

Die Rechnungen für Ellipsoidverteilungen ergeben eine unbefriedigende Übereinstimmung



**Abbildung 5.1:** MACs von Forsteritpartikeln: CDE1 und CDE2 in einem umgebenden Medium mit  $\epsilon_m = 2,25$ . Diese Berechnungen wurden hier mit Forsteritpulver ( $d < 1\mu\text{m}$ ) und einem bei 1000 K für 30 h getemperten  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -Kondensat verglichen. Die Proben wurden in KBr- und PE-Presslingen eingebettet spektroskopiert (siehe auch Abschnitt 4.3.3).

mit den gemessenen Spektren von Forsteritpulver und von getempertem Kondensat. Das Pulver enthält dabei mehr unregelmäßig geformte Partikel und ist daher der CDE1 ähnlicher. Dies wird insbesondere deutlich an einer ausgeprägteren Bande bei  $11\mu\text{m}$ . Das getemperte Kondensat enthält offenbar mehr kugelhähnliche Partikel und kann daher besser durch die CDE2 angenähert werden. Die Übereinstimmungen der Positionen der Bandenmaxima sind besonders bei Banden im Bereich von  $10\mu\text{m}$  und  $11\mu\text{m}$  unbefriedigend. Auffällig ist weiterhin, dass die Maximumwerte der Absorption in den gemessenen Spektren deutlich niedriger liegen als in den Berechnungen. Dies deutet darauf hin, dass für Partikel mit Durchmessern von  $1\mu\text{m}$  die Rayleigh-Näherung zumindest im Bereich starker Resonanzen nur bedingt angewendet werden kann. Zusätzlich ist die Kontinuumsabsorption in den Transmissionspektren verglichen mit den berechneten Spektren erhöht. Der Grund dafür liegt bei der Pulvermessung vermutlich an der Partikelagglomeration in der KBr-Matrix oder Streuung an Korngrenzen des Presslings. Das getemperte Kondensat enthält Anteile von amorphem  $\text{SiO}_2$ , wodurch das Kontinuum angehoben wird.

Gemessene MAC-Spektren von Partikeln in einer Matrix können daher nicht direkt für den Vergleich mit astronomischen Spektren verwendet werden, da sowohl Absorptions- als auch Streuquerschnitt von der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums abhängen. Dies beeinflusst insbesondere die Bandenpositionen aber auch die Bandenformen. Hierbei sei als Beispiel der Extinktionsquerschnitt einer Kugel im Rayleigh-Limit angeführt, der bei  $\epsilon = -2\epsilon_m$  ein Maximum aufweist.

Darüber hinaus treten bei der Presslingsspektroskopie störende Effekte wie Partikelagglomeration in der Matrix oder Streuung an Korngrenzen des Presslings auf. Die Summe dieser Effekte lässt Spektren von Partikeln in KBr- und PE-Presslingen für den astronomischen Bandenvergleich als ungeeignet erscheinen. Diese Spektren werden daher im Folgenden nicht verwendet.

### 5.2.2 Spektren von Kugeln und Verteilungen von Ellipsoiden

MACs von Forsteritpartikeln wurden für Kugeln, CDE1 und CDE2 in Vakuum berechnet (siehe Abb. 5.2). Um diese Daten mit beobachteten astronomischen Spektren zu vergleichen, wurde eine umfangreiche Analyse von Banden in Spektren zirkumstellaren Staubes von F. Molster [80] genutzt. Diese Studie umfasst alle verfügbaren ISO-Spektren optisch dünner Staubhüllen Sauerstoff-reicher entwickelter Sterne. Einige der beobachteten Banden wurden darin dem Mineral Forsterit zugeordnet. In Abb. 5.2 sind die Wellenlängenintervalle dieser Banden durch vertikale Striche markiert und die mittleren Bandenpositionen angegeben.

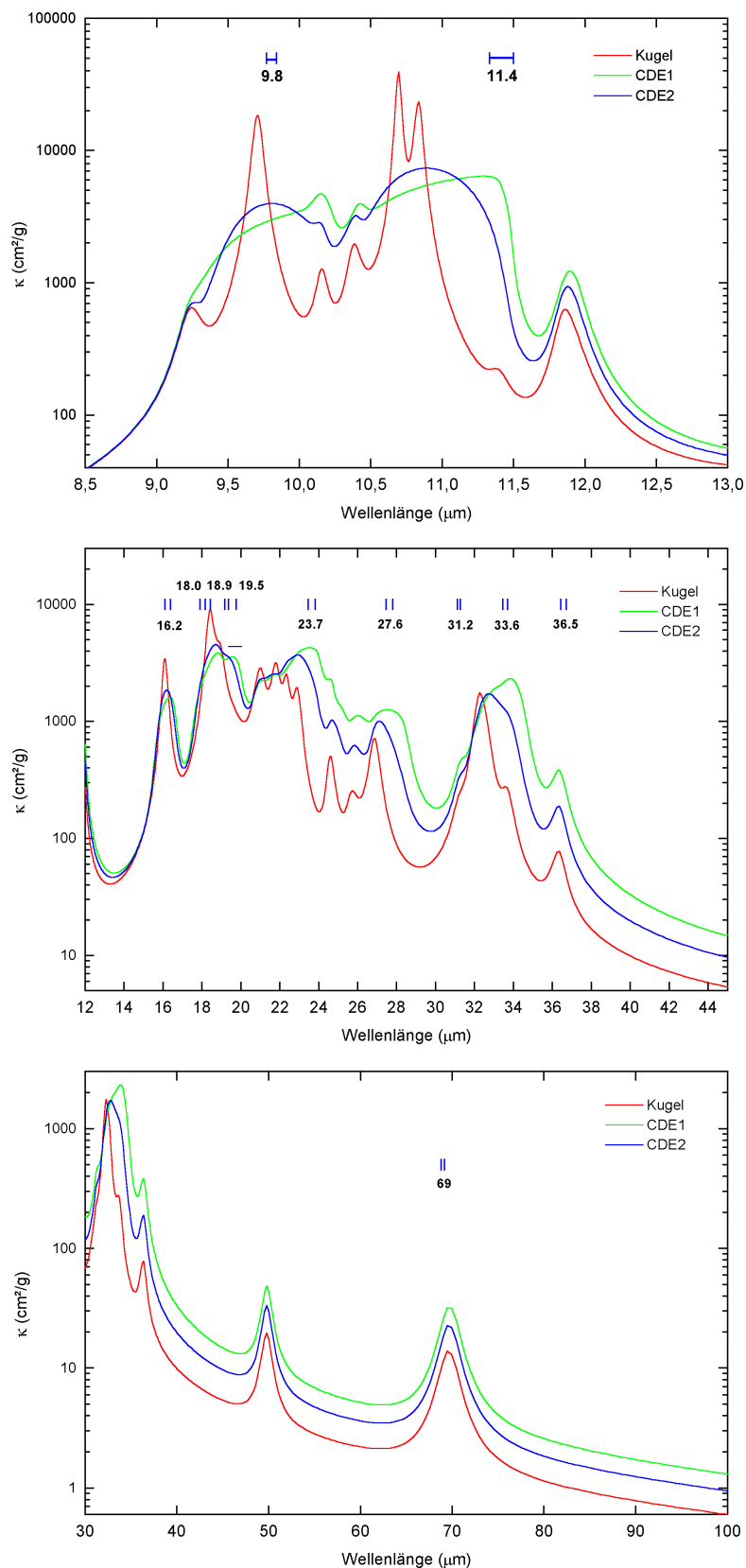
Der Vergleich der Bandenpositionen der MAC-Spektren mit denen von astronomischen Spektren zeigt, dass die beobachteten Bandenpositionen bei etwas größeren Wellenlängen als die der Kugelspektren liegen. Bestimmte Banden, wie z. B. die  $11,4 \mu\text{m}$ -Bande kann nicht allein durch die Anwesenheit von Kugeln erklärt werden. Es stellt sich heraus, dass eine gute Übereinstimmung für viele Bandenpositionen durch die Ellipsoidverteilung CDE1 erreicht werden kann. Eine der Ausnahmen ist eine Bande bei  $9,8 \mu\text{m}$ , welche am Besten durch das Absorptionsmaximum angenähert wird, welches kugelförmige Partikel hervorrufen würden. Die Banden im FIR werden von Formeffekten wenig beeinflusst.

### 5.2.3 Spezielle ellipsoidische Formen

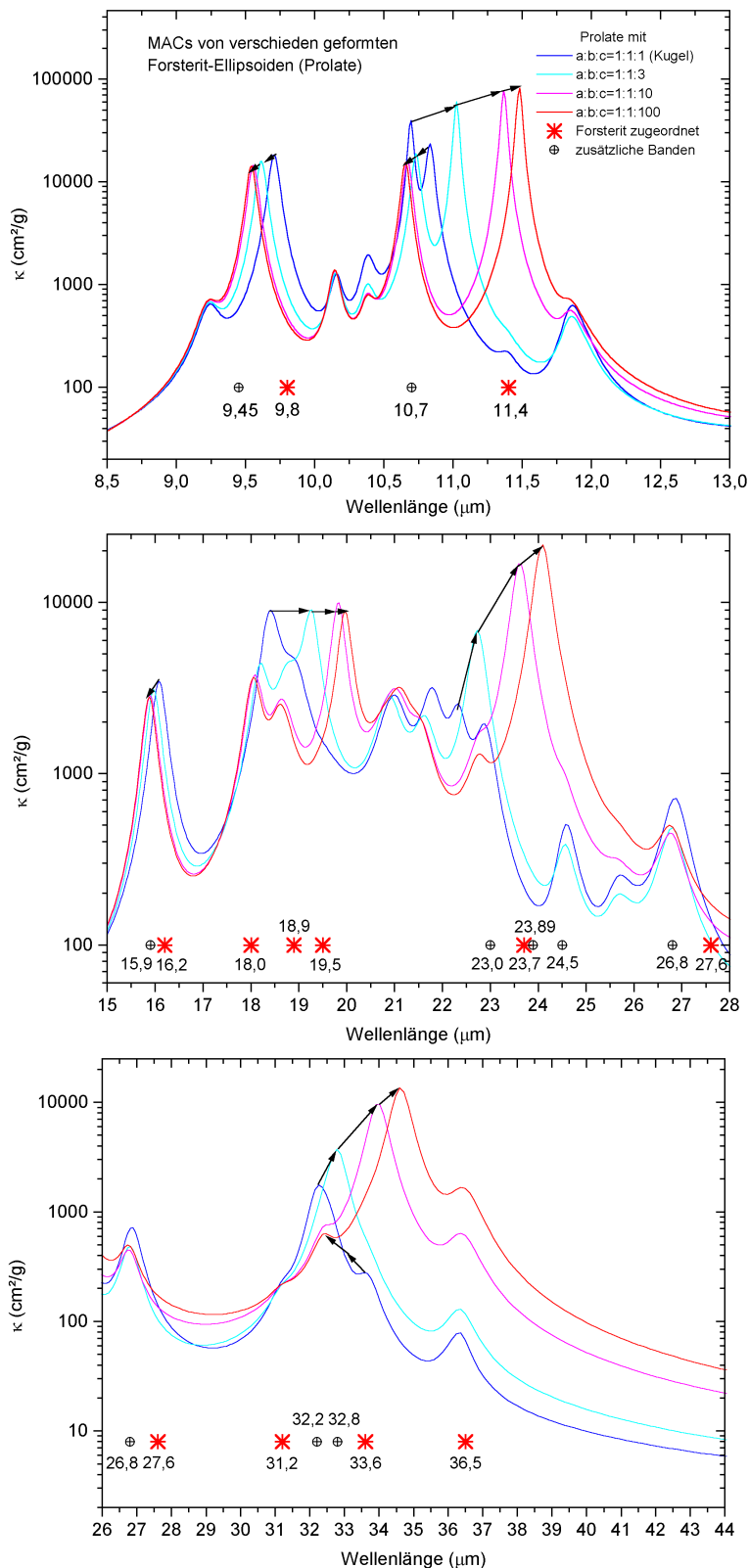
Der Vergleich berechneter MACs mit den Beobachtungen bestätigt, dass die beobachteten Bandenpositionen durch eine breite Verteilung von ellipsoidischen Formen (CDE1) besser reproduziert werden als durch kugelförmige Partikel. Dagegen sind die berechneten Bandenhalbwertsbreiten der CDE1 zu breit im Vergleich mit den Halbwertsbreiten der beobachteten Silikatbanden. Aus diesem Grund wurden ellipsoidische Formen einschließlich stark elongierter Formen näher untersucht, die Banden an Positionen der CDE1-Bande aufweisen können, aber eine wesentlich schmalere Bandenhalbwertsbreite besitzen.

Die Formverteilung der Partikel in kosmischen Umgebungen ist praktisch unbekannt, obwohl die interstellare Polarisation des Sternlichts darauf hindeutet, dass nicht-kugelförmige Partikel im diffusen interstellaren Medium vorhanden sind [126]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass Kondensationsexperimente die Bildung langgestreckter Forsteritkristalle bei geringen Drücken zeigten. In solchen Experimenten wurde die Kondensation von Nanokristallen bei hohen Temperaturen beobachtet. Die Kristalle wiesen in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur vielfältige Formen auf, waren aber häufig durch eine größere Ausdehnung in Richtung der  $c$ -Achse charakterisiert [116]. Berechnungen von verschiedenen in  $c$ -Richtung verlängerten Ellipsoiden zeigt Abb. 5.3.

Andererseits entstehen polykristalline Forsteritpartikel aus amorph kondensierten Silikaten durch Temperung. Dabei ist die Bildung nahezu kugelförmiger Partikel am wahrscheinlichsten. Kosmischer Staub könnte daher zwei verschiedene kristalline Forsterit-Komponenten enthalten: Kugelförmige polykristalline Partikel, die aus amorphen Kondensaten entstehen, und Kristalle, die direkt aus der Gasphase kondensieren und daher stark von der Kugelform abweichende Formen aufweisen. Daher wurde im folgenden Abschnitt überprüft, ob kugelförmige und ellipsoidische in Richtung der  $c$ -Achse verlängerte Forsteritkristalle mit den beobachteten Bandenpositionen vereinbar sind.



**Abbildung 5.2:** MACs von Forsteritpartikeln: Kugeln, CDE1 und CDE2 in Vakuum im Rayleigh-Limit. Bandenpositionen, die in astronomischen Spektren Forsterit zugeordnet wurden, und weitere Banden, deren Träger Forsterit sein könnte, sind angegeben [80]. Die Spektren werden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in drei Wellenlängenintervallen gezeigt.



**Abbildung 5.3:** MACs von Forsterit-Ellipsoiden, die in Richtung der c-Achse verlängert sind in Vakuum im Rayleigh-Limit. Bandenpositionen, die von [80] Forsterit zugeordnet wurden, sind mit '\*' gekennzeichnet. Weitere Banden, dessen Träger Forsterit sein könnte, sind durch '⊕' gekennzeichnet [80]. Im 10-μm-Bereich sind die Bandenverschiebungen beim Übergang von Kugeln zu Ellipsoiden, die stark in c-Richtung gestreckt sind (Nadeln), durch Pfeile angedeutet.



### 5.2.4 Diskussion der Bandenidentifikationen

Die Ergebnisse der Berechnungen kleiner nahezu kugelförmiger und ellipsoidischer Forsteritkristalle werden erneut den Bandenpositionen in Spektren zirkumstellaren Staubes gegenübergestellt. Die beobachteten Bandenpositionen sind in Abbildung 5.3 gezeigt [80].

**10- $\mu\text{m}$ -Bereich (7 - 13  $\mu\text{m}$ ):** In diesem Spektralbereich werden Banden bei 9,8 und 11,4  $\mu\text{m}$  in Spektren vieler astronomischer Objekte beobachtet, die bereits Forsteritpartikeln zugeordnet werden. Weitere Banden treten bei 9,4 und 10,7  $\mu\text{m}$  auf. Der Vergleich zeigt, dass die 9,4- und die 11,4- $\mu\text{m}$ -Bande von Partikeln erzeugt werden können, die stark in c-Richtung verlängert sind. Die 9,8- $\mu\text{m}$ -Bande lässt dagegen auf die Existenz kugelförmiger Partikel schließen. Zusätzlich könnte eine Emissionsbande bei 10,7  $\mu\text{m}$ , die bisher durch die Existenz von Enstatit erklärt wurde, auch von solchen in c-Richtung verlängerten ellipsoidischen Forsteritkristallen erzeugt werden (siehe Abb. 5.3a).

**18- $\mu\text{m}$ -Bereich (15 - 21  $\mu\text{m}$ ):** Zwei schmale, eng benachbarte Banden bei 15,9 and 16,2  $\mu\text{m}$  können beide durch Forsterit-Nanokristalle erzeugt werden: die Bande bei 15,9  $\mu\text{m}$  durch nadelartige, extrem in c-Richtung verlängerte Ellipsoide, und die Bande bei 16,2  $\mu\text{m}$  durch kugelförmige Partikel. Der Bereich von 18 bis 19,5  $\mu\text{m}$  wird durch einige starke Banden charakterisiert. Während die Banden kugelähnlicher Forsteritkristalle (CDE2) den 18- $\mu\text{m}$ -Bereich dominieren, können leicht in c-Richtung verlängerte Kristalle Banden im Bereich von 19  $\mu\text{m}$  hervorrufen. Allerdings weisen diese Ellipsoide eine starke Bande bei 20  $\mu\text{m}$  auf, welche bisher nicht beobachtet wurde (siehe Abb. 5.3b).

**23- $\mu\text{m}$ -Bereich (22 - 25,5  $\mu\text{m}$ ):** Eine Bande bei 23,7  $\mu\text{m}$  wurde dem Mineral Forsterit zugeordnet. Weitere Banden, die bisher keinem oder anderen Mineralen zugeordnet wurden, befinden sich bei 23,0  $\mu\text{m}$  (Enstatit), 23,89  $\mu\text{m}$  und 24,5  $\mu\text{m}$  (Enstatit) [80]. Forsterit-Ellipsoide zeigen sehr starke Banden im Bereich von 22,5  $\mu\text{m}$  für kugelförmige Partikel bis zu 24,1  $\mu\text{m}$  für extrem in c-Richtung verlängerte Kristalle. Möglicherweise handelt es sich bei diesen beobachteten Banden um keine Einzelbanden, da diese Absorptionen durch eine Verteilung von in c-Richtung verlängerten Formen hervorgerufen werden können. Die Bande bei 24,5  $\mu\text{m}$  ist in den Spektren aller Formen von Forsteritellipsoiden vorhanden, sie zeigt sich jedoch nur in den Spektren der kugelähnlichen Ellipsoide als Einzelbande, in den Spektren der gestreckten Ellipsoide erscheint sie nur als Schulter (siehe Abb. 5.3b).

**28- $\mu\text{m}$ -Bereich (26 - 32  $\mu\text{m}$ ):** Banden bei 27,6 und 31,2  $\mu\text{m}$  wurden Forsterit zugeordnet. Eine weitere Bande befindet sich bei 26,8  $\mu\text{m}$  [80]. Sowohl in Spektren von Kugeln als auch in denen von in c-Richtung verlängerten Ellipsoiden sind Banden bei 26,8 und 31,2  $\mu\text{m}$  vorhanden. Die Zuweisung einer Bande bei 27,6  $\mu\text{m}$  zu Forsterit ist fraglich, da sie weder durch Kugeln noch durch Ellipsoide erzeugt werden kann (siehe Abb. 5.3b).

**Bereich von 32 - 100  $\mu\text{m}$ :** Die Beobachtungen zeigten starke Banden bei 32,2, 32,8, 33,6 und 36,5  $\mu\text{m}$ . Im FIR wird außerdem eine Bande bei 69,7  $\mu\text{m}$  beobachtet [80]. Alle Banden können Forsterit zugeordnet werden: Die Bande bei 32,2  $\mu\text{m}$  ist im Spektrum von Kugeln enthalten, die Banden bei 32,8 und 33,6  $\mu\text{m}$  könnten durch c-elongierte Ellipsoide hervorgerufen werden. Die Resonanzposition von stark in c-Richtung gestreckten Ellipsoiden liegt bei 35  $\mu\text{m}$ , was für diese Bande zu langwellig ist. Die Banden bei 36,5 und 69,7  $\mu\text{m}$  sind in den Spektren aller Formen von Forsteritpartikeln präsent, ihre spektrale Position variiert kaum bei Veränderung der Partikelform (siehe Abb. 5.3c).

**Tabelle 5.3:** Eigenschaften von ausgewählten Banden. Minimale und maximale FWHM von Banden, die in Spektren zirkumstellarer Staubhüllen beobachtet wurden [80] im Vergleich mit FWHM von Berechnungen von Kugeln, Ellipsoiden und der Ellipsoidverteilung CDE1. Die Einheit aller Daten ist  $\mu\text{m}$ .

Bande	Beobachtung	Kugel/Ell.	CDE1
$\lambda_{\text{Bande}}$	(FWHM)	(FWHM)	(FWHM)
9,80	0,14...0,29	0,08	0,49
10,70	0,11...0,66	0,06	-
11,40	0,38...0,86	0,06	1,00
16,20	0,08...0,62	0,36	0,95
33,6	0,52...1,15	0,65	2,20
36,50	0,25...0,97	0,63	0,65
69,0	0,46...1,04	2,30	2,35

**Schlußfolgerung:** Die Anwesenheit von Forsteritpartikeln im kosmischen Staub, die Kugeln und gestreckten Ellipsoiden ähneln, könnte eine größere Zahl von beobachteten Banden erklären als die Annahme von rein kugelförmigen Partikeln. Zwei Prozesse werden für die Bildung solcher Staubteilchen angenommen: Amorphe Silikate kondensieren als kugelförmige Partikel, und Forsteritkristalle entstehen in diesen durch Temperung. Gestreckte Kristalle entstehen bei genügend hohen Temperaturen direkt aus der Gasphase [26].

### 5.2.5 Bandenbreiten und Temperatureffekte

Die Halbwertsbreiten (FWHM, engl. Full Width of Half Maximum) der beobachteten Banden scheinen darauf hinzudeuten, dass die Staubpartikel eine sehr schmale Formenverteilung aufweisen. In diesem Zusammenhang zeigt Tabelle 5.3, dass die FWHMs der Banden von Verteilungen von Ellipsoiden (CDE1 und CDE2) im Vergleich mit denen beobachteter Banden zu groß sind. Lediglich Kugeln und andere spezielle Ellipsoide können ausreichend schmale Banden für die meisten Banden erzeugen. Einige der schwächeren beobachteten Banden zeigen in einigen astronomischen Objekten sogar noch schmalere FWHMs als in berechneten Spektren von Ellipsoiden. Für diese Banden verbleibt die Möglichkeit, dass sie von einem anderen Staubmineral erzeugt wurden. Eine andere Erklärung könnte sein, dass in den dielektrischen Funktionen, die durch Spektroskopie von Festkörperproben abgeleitet worden sind, die Dämpfungskonstante der Gitterschwingungen überschätzt wird.

Weiterhin beeinflussen Temperatureffekte die Halbwertsbreiten und die spektralen Positionen von Banden. Die Abhängigkeit der Bandenbreiten von der Temperatur ist im FIR ausgeprägter als im MIR und verursacht beispielsweise kaum Änderung in den Eigenschaften der Banden im 10- $\mu\text{m}$ -Bereich [3, 12, 40]. Nach [3] entsprechen die Bandenbreiten im Spektralbereich von 9-40  $\mu\text{m}$  bei einer Temperatur von 3,5 K ca. 90 % derjenigen, die bei Raumtemperatur gemessen werden. Dies bedeutet, dass nicht der Einfluss der Temperatur sondern lediglich Formeffekte die geringen Halbwertsbreiten der Banden im Wellenlängenbereich von 8 - 40  $\mu\text{m}$  erklären können.

Im FIR-Bereich ist die Verschmälerung der Banden bei Abkühlung ausgeprägter: Nach [12] vermindert sich die FWHM einer Bande bei 49  $\mu\text{m}$  Bande von 0,59 bei Raumtemperatur auf

0,17  $\mu\text{m}$  bei der Temperatur flüssigen Heliums. Die FWHM der 69,7  $\mu\text{m}$  Bande verringert sich von 1,34 auf 0,27. Die geringen Halbwertsbreiten der beobachteten FIR-Banden können durch Temperatureffekte hervorgerufen werden. Die Temperatur von Silikatpartikeln in zirkumstellaren Hüllen liegt aber im Bereich um 100 K, so dass der Einfluss der Temperatur auf die Banden zumindest begrenzt bleiben sollte [80].

### 5.3 Spinell als Träger von Emissionsbanden bei 13, 17 und 32 $\mu\text{m}$

Entsprechend der solaren Häufigkeitsverteilung ist Magnesium ca. 15-mal häufiger als Aluminium [69]. Aus diesem Grunde ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich Mg-reicher Spinell in den staubigen Hüllen Sauerstoff-reicher AGB-Sterne bildet. Ein Gegenargument ist allerdings, dass bisher nur eine geringe Anzahl Al-reicher präsolare Spinelle gefunden wurden.

Wenn Spinell tatsächlich in zirkumstellaren Hüllen kondensiert, sollte erwartet werden, dass er durch eine teilweise Kationeninversion charakterisiert ist, die derjenigen synthetischen oder getemperten natürlichen Spinells entspricht. Dies wird verständlich bei Betrachtung von Kondensationssequenzen. Außerdem ist es eine plausible Konsequenz der hohen Bildungstemperatur (etwa 1300 K) [28, 105].

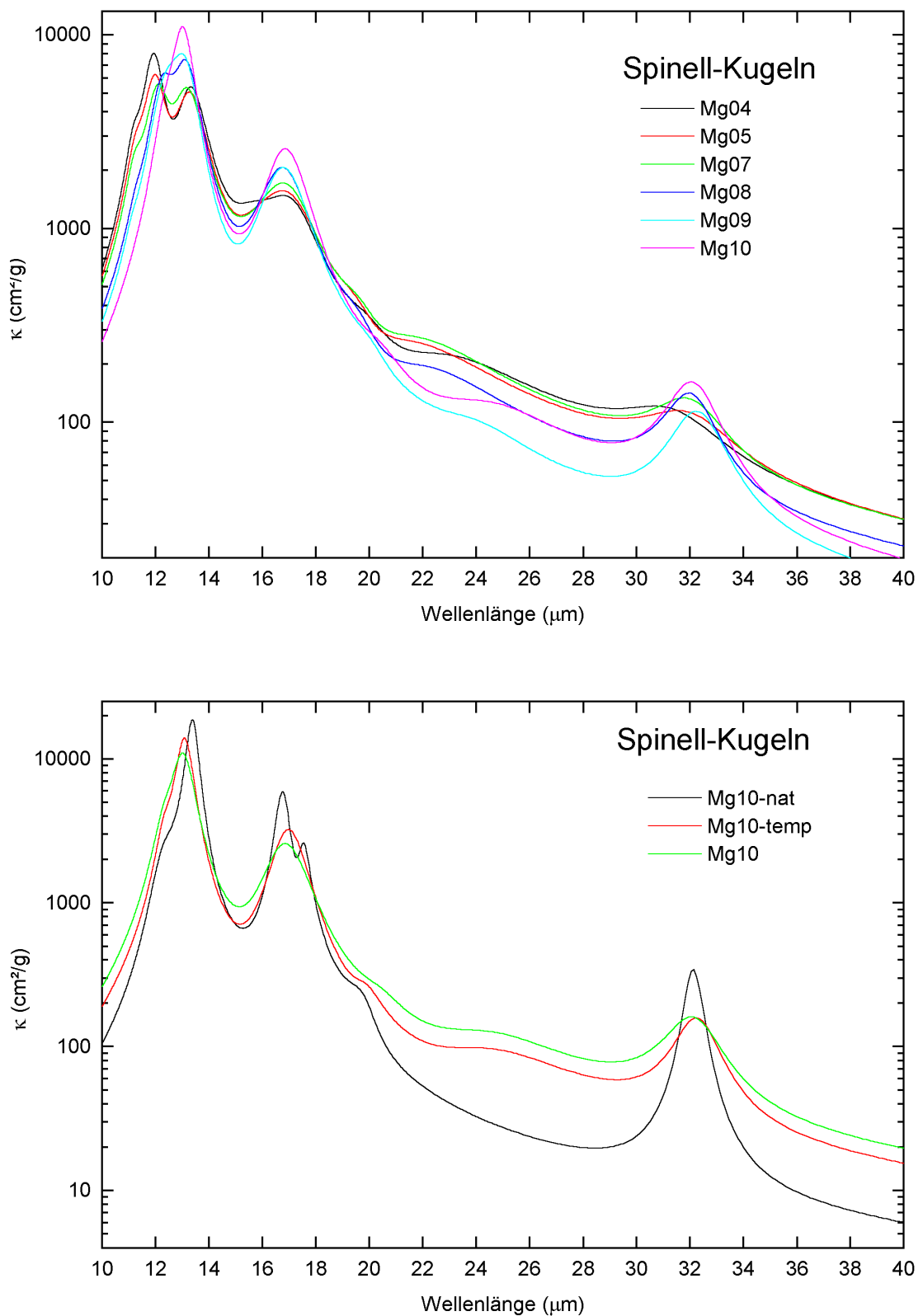
Eine Vielzahl von Spektren Sauerstoff-reicher AGB-Stern-Hüllen zeigt eine Emissionsbande bei 13  $\mu\text{m}$ , deren Halbwertsbreite durchschnittlich nur 0,6  $\mu\text{m}$  beträgt. Als Träger dieser Bande wurden zum Beispiel kugelförmige Partikel von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) diskutiert, welche aber ein Maximum der Absorption bei 12,7  $\mu\text{m}$  aufweisen. Verteilungen von ellipsoidischen Teilchen dieses Material zeigen eine zu große Halbwertsbreite. Weiterhin wurden Kern-Mantel-Teilchen, die aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kern und einem Silikatmantel gebildet werden, als Träger der Bande betrachtet. Eine Bande solcher Partikel liegt aber bei einer Wellenlänge von 14  $\mu\text{m}$ . Spinell erschien als wahrscheinlichster Träger der Bande [92].

Eine solche geringe Halbwertsbreite der 13- $\mu\text{m}$ -Bande kann auch bei Spinellpartikeln (unter Nutzung der verfügbaren optischen Konstanten) nur durch Spektren von Kugeln erreicht werden, wohingegen eine Verteilung von Ellipsoiden (CDE1) eine zu große Halbwertsbreite von 2  $\mu\text{m}$  aufweist. Spezielle Formen von Ellipsoiden wären ebenfalls denkbar, da sich Spinell in kosmischen Umgebungen durch Reaktion von kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem umgebenden Gas bildet. Solche Formen erzeugen aber keine Bande bei 13  $\mu\text{m}$ , wie durch Streurechnungen für Partikel im Rayleigh-Limit überprüft wurde. Pulvertransmissionsmessungen zeigten ebenfalls breite Absorptionsbanden - ähnlich denen von CDE-Spektren. Aus diesem Grunde werden sie hier nicht benutzt, um Vergleiche zu den Spektren zirkumstellaren Staubes zu ziehen.

Es stellte sich heraus, dass Spektren kleiner kugelförmiger Partikel, berechnet unter Benutzung optischer Konstanten von Spinell, in guter Übereinstimmung mit den Staubemissionsprofilen von ISO-Spektren sind. Dies soll nachfolgend gezeigt werden:

Von den in Abschnitt 4.4.7 ermittelten optischen Konstanten wurden die Massenextinktionskoeffizienten kugelförmiger Partikel im Rayleigh-Limit berechnet. Die relevanten Gleichungen wurden bereits in Abschnitt 3.4.6 gegeben (Glg. 3.37 und 3.40).

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit mit astronomischen Spektren werden die Daten in den folgenden Abbildungen über der Wellenlänge in Mikrometern aufgetragen.



**Abbildung 5.4:** Obere Abb.: Der Massenabsorptionskoeffizient (MAC) kugelförmiger Partikel der synthetischen Spinelle Mg04, Mg05, Mg07, Mg08, Mg09 und Mg10. Untere Abb.: MAC von Kugeln des natürlichen Spinells vor und nach einer Temperung bei 1273 K. Zum Vergleich wurde das Spektrum der synthetischen Probe Mg10 hinzugefügt. Beachtenswert ist das Verschwinden der Struktur bei 17  $\mu\text{m}$  nach der Temperung. Die Bande bei 32  $\mu\text{m}$  (Resonanzmode „D“) wird durch Temperaturbehandlung breiter.

Aufgrund der globalen  $\lambda^{-1}$ -Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten erzeugt die Mode „B“ eine schwächere Bande als die Resonanzmode „A“, obgleich die Oszillatorstärke der Mode B größer als die der Mode A ist. Die Resonanzmode „G“, welche charakteristisch für Al-reiche Spinelle ist, erscheint in den Spektren kugelförmiger Partikel (im Rayleigh-Limit) sehr deutlich. Für die Proben Mg04, Mg05 and Mg07 ist die 12- $\mu\text{m}$ -Bande ebenso stark wie die 13  $\mu\text{m}$ -Bande oder stärker.

Im Falle des stöchiometrischen Spinells Mg10 ist das 13- $\mu\text{m}$ -Emissionsmaximum eindeutig das dominierende spektrale Merkmal, wohingegen eine zusätzliche 17- $\mu\text{m}$ -Bande (die mit der Reflexionsbande B korrespondiert) weniger ausgeprägt ist (um etwa einen Faktor 4). Die 32- $\mu\text{m}$ -Bande in den Spektren kleiner kugelförmiger Partikel wird in logarithmischer Darstellung deutlicher. Diese Bande entspricht der Resonanzmode „D“ einer Mg-O-Schwingung.

Aus der unteren Hälfte der Abb. 5.4 wird klar, dass das Spektrum von Spinell-Kugeln im Rayleigh-Limit nach der Temperung deutlich breitere Banden aufweist. Die Doppelbande bei 17  $\mu\text{m}$  verschwindet nach der thermischen Behandlung des Kristalls. Das Maximum der 13- $\mu\text{m}$ -Bande hat sich zu 13,1  $\mu\text{m}$  verschoben, gleichzeitig nahm die Bandenbreite zu. Die Maxima der Extinktion der verschiedenen Spektren sind noch einmal in Tabelle 5.4 dargestellt.

**Tabelle 5.4:** Übersicht zu den Positionen der Bandenmaxima von  $\kappa$  für kugelförmige Partikel mit verschiedenen Al/Mg-Verhältnissen im Rayleigh-Limit (siehe auch Abb. 5.4).

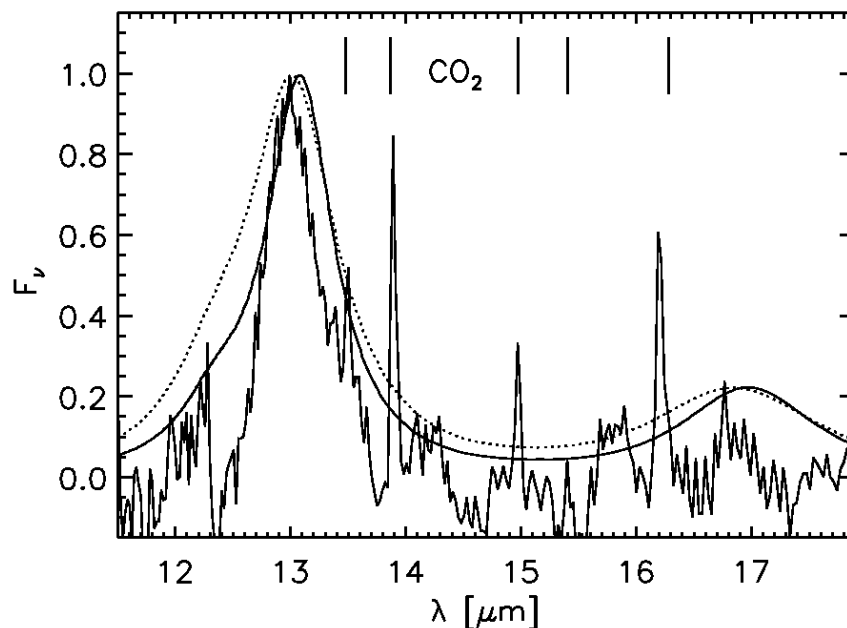
Probe	Summenformel	Maxima von $\kappa(\lambda)$ [ $\mu\text{m}$ ]
Mg10-nat	$\text{Mg}_{1,02}\text{Al}_{1,93}\text{O}_4$	13,4 16,8 17,5 32,2
Mg10-temp	$\text{Mg}_{1,02}\text{Al}_{1,93}\text{O}_4$	13,1 16,9 32,0
Mg10	$\text{Mg}_{1,01}\text{Al}_{1,99}\text{O}_4$	13,1 16,9 31,9
Mg09	$\text{Mg}_{0,94}\text{Al}_{2,04}\text{O}_4$	13,1 16,8 31,9
Mg08	$\text{Mg}_{0,82}\text{Al}_{2,12}\text{O}_4$	13,2 16,7 31,5
Mg07	$\text{Mg}_{0,73}\text{Al}_{2,17}\text{O}_4$	12,2 13,2 16,7 31,6
Mg05	$\text{Mg}_{0,53}\text{Al}_{2,31}\text{O}_4$	12,0 13,3 16,6 30,7
Mg04	$\text{Mg}_{0,43}\text{Al}_{2,38}\text{O}_4$	11,9 13,3 16,9 30,5

### 5.3.1 ISO-Beobachtungen im Vergleich mit experimentellen Daten

#### Der 8 – 18- $\mu\text{m}$ -Wellenlängenbereich:

Als Datenbasis standen 2 Quellen (*fkerschb.zzagb2pn*; *jhron.varlpu*) und Spektren des ISO-Archivs zur Verfügung. Die Spektren wurden mittels des ISO Spectral Analysis Package (ISAP) reduziert. In Anhang A sind die Grundeigenschaften der Beispielsterne und die 8–18- $\mu\text{m}$ -Regionen dieser SWS-Spektren dargestellt.

Nach einer Methode von Posch et al. (1999) [92] wurden Emissionsprofile im Wellenlängenbereich von 12–17  $\mu\text{m}$  gewonnen. Aus diesen wurde zusammen mit Spektren aus [92] ein mittleres Emissionsprofil abgeleitet, welches die Information von 23 ISO-Spektren enthält (siehe Abb. 5.5). Die stärkste Bande hat ihr Maximum bei 13,0  $\mu\text{m}$  und weist eine mittlere Halbwertsbreite (FWHM) von 0,6  $\mu\text{m}$  auf. Die Existenz einer schwächeren Bande bei



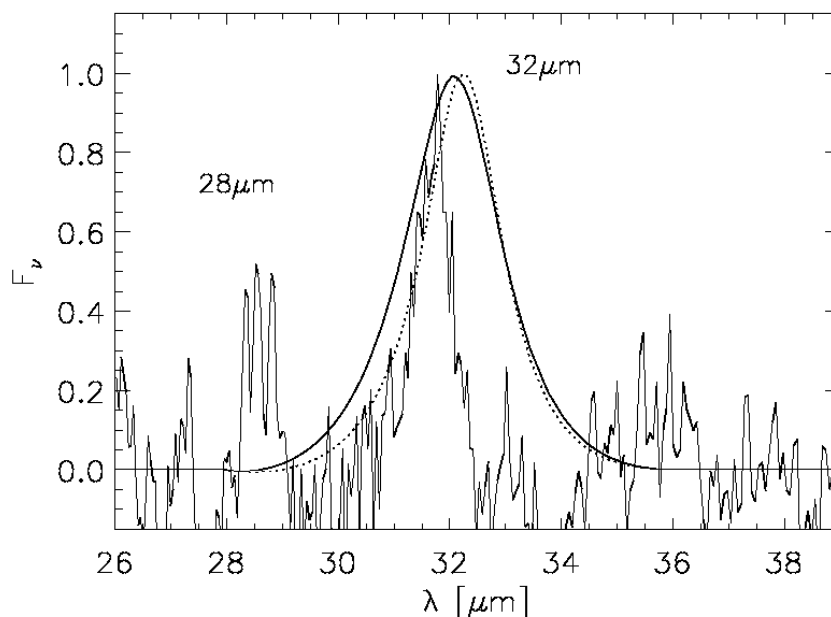
**Abbildung 5.5:** Das mittlere Emissionsprofil im 12–18  $\mu\text{m}$ -Bereich, ermittelt durch Summation der normalisierten Spektren und von Spektren aus Posch et al. (1999) [92]. Zum Vergleich sind die normalisierten Extinktionsprofile von kugelförmigen Partikeln der Proben Mg10 (punktiert) und Mg10-temp (durchgezogen) eingetragen (nach [25]). Die vertikalen Striche bezeichnen die Positionen von  $\text{CO}_2$ -Banden.

16,8  $\mu\text{m}$  wird ebenfalls bestätigt. In dem mittleren Emissionsprofil der Abbildung 5.5 ist zusätzlich eine schmale Bande bei 12  $\mu\text{m}$  erkennbar; ihre Stärke ist jedoch nicht vergleichbar mit der der 13  $\mu\text{m}$ -Emissionsbande und deutet auf einen höchstens leicht Al-reichen Spinell hin.

Auf der Basis der Labordaten, welche in Abschnitt 4.4 präsentiert wurden, kann nun die Frage beantwortet werden, welche Al/Mg-Verhältnisse mit den beobachteten Staubemissionsspektren vereinbar sind:

Beim Vergleich der Abbildungen 5.5 und 5.4 wird deutlich, dass das Emissionsprofil im Wellenlängenbereich von 12–17  $\mu\text{m}$  mit großen Al/Mg-Verhältnissen nicht kompatibel ist. Für Al/Mg-Verhältnisse größer als 2,5 wird die 12- $\mu\text{m}$ -Bande der Massenabsorptionskoeffizienten in ihrer Stärke mit der 13- $\mu\text{m}$ -Bande vergleichbar, was definitiv nicht mit den astronomischen Spektren in Einklang zu bringen ist. Bei Al/Mg-Verhältnissen zwischen 1,6 und 2,19 ist die 12- $\mu\text{m}$ -Bande weniger deutlich als die 13- $\mu\text{m}$ -Bande, und die Position dieser Bande stimmt sehr gut mit der von ISO beobachteten überein.

Eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Beobachtung liefern daher die berechneten Spektren von Kugeln der Proben Mg10 und des getemperten natürlichen Spinells. Der natürliche Spinell war bei einer Temperatur von 1300 K getempert worden. Diese Temperatur liegt sehr nahe am Temperaturbereich des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Übergangs [28] und ist daher besser geeignet, zirkumstellaren Spinell zu repräsentieren. Die synthetische Probe Mg10 war dagegen bei ca. 2400 K erzeugt worden und weist daher einen anderen Grad von struktureller Unordnung auf.



**Abbildung 5.6:** Das mittlere Emissionsprofil im Bereich von 26–39  $\mu\text{m}$ , in der selben Weise erhalten wie in Abb. 5.5, aber auf der Basis der ausgewählten sechs hellsten Sterne. Die normalisierten Extinktionsprofile von kugelförmigen Partikeln der Probe Mg10 (punktiert) und des getemperten natürlichen Spinells Mg10-temp sind zum Vergleich eingezeichnet.

#### Eine zusätzliche Emissionsbande bei 32 $\mu\text{m}$ :

In Abschnitt 4.4.2 wurde bereits dargelegt, dass eine Bande, resultierend aus einer Mg-O-Schwingung, bei einer Wellenlänge von 32  $\mu\text{m}$  erwartet wird. Diese Bande ist in den Spektren der Laboranaloge deutlich zu erkennen. In den astronomischen Spektren, deren Signal-zu-Rausch-Verhältnis jenseits von 30  $\mu\text{m}$  noch gut ist, kann ebenso eine Bande bei dieser Wellenlänge erkannt werden.

Ein mittleres Profil des 30- $\mu\text{m}$ -Bereiches wurde in der gleichen Weise wie im Bereich von 12–18  $\mu\text{m}$  ermittelt. Dafür wurden die sechs Spektren mit den höchsten Signal-zu-Rausch-Verhältnissen ausgewählt (ISO-Spektren von R Dor, W Hya, R Hya, T Cep, S Pav und  $\vartheta$  Aps). Dieses Profil ist in Abb. 5.6 im Vergleich mit den normierten Extinktionsprofilen kugelförmiger Partikel der Proben Mg10 und Mg10-temp dargestellt. Dabei kann festgestellt werden, dass das Spektrum des getemperten natürlichen Spinells hinsichtlich der Bandenposition das beobachtete Spektrum gut annähert. Hinsichtlich der Bandenbreite ist die Übereinstimmung jedoch nicht so gut. Die beobachtete Halbwertsbreite beträgt  $\text{FWHM}_{32\mu\text{m}} \approx 0,5 \mu\text{m}$ . Die Halbwertsbreite des Spektrums Mg10-temp beträgt  $\text{FWHM}_{32\mu\text{m}} \approx 1,5 \mu\text{m}$ .

## 5.4 Amorphisierung kristalliner Silikate durch Partikelstrahlung

Während das Spektrum der kosmischen Strahlung bei Energien oberhalb von ca. 100 MeV/amu recht gut bekannt ist, existieren nur begrenzte Informationen über das Spektrum bei niedrigeren Energien, welche aber einen Großteil der Ionisation im interstellaren Medium (ISM)

hervorrufen. Eine qualitative Abschätzung ermöglicht jedoch der Verlauf des elektronischen Bremsquerschnitts  $S_e$ : Bei 100 MeV/amu besitzen die Ionen bereits eine nichtrelativistische Geschwindigkeit. In diesem Bereich nimmt der elektronische Energieverlust mit abnehmender Ionengeschwindigkeit gemäß:  $S_e \sim (Z/v)^2$  zu. Die Abbremsung der Ionen durch Ionisation im interstellaren Gas wird daher umso effektiver, je langsamer sie werden. Aus diesem Grund kann erwartet werden, dass das Spektrum der kosmischen Strahlung zu geringeren Energien hin abfällt. Die gesamte Energiedichte des lokalen interstellaren Spektrums wird zu 1,8 eV/cm<sup>3</sup> abgeschätzt [124].

Allerdings können nur Partikel geringster Energie durch Amorphisierung zur beobachteten amorphen Struktur interstellarer Silikate beitragen, da hochenergetische Partikel kaum elastische Stöße mit Atomen hervorrufen. Aus diesem Grunde kann der Beitrag der kosmischen Strahlung zur Amorphisierung der Silikate im ISM gegenwärtig nur qualitativ abgeschätzt werden, und andere Prozesse, wie Staubzerstörung oder auch Amorphisierung durch schnelle Stoßfronten und Neubildung amorphen Si-haltigen Staubes in kalten HI-Wolken und Molekülwolken können zudem nicht vernachlässigt werden. Daher ist eine genauere Kenntnis des Spektrums von Partikeln geringer Energie in der kosmischen Strahlung wünschenswert.

Die Ionenbestrahlungsexperimente zeigten, dass die Amorphisierung des Mg-Silikates Enstatit durch Ionen verschiedener Massen, z. B. durch leichte Heliumionen aber auch durch schwere Argonionen erfolgen kann. Dabei amorphisieren leichte Ionen nur bei geringen Geschwindigkeiten ( $\text{He}^+ < 50$  keV). Schwerere Ionen wie Argon amorphisieren selbst bei Energien von ca. 400 keV. Ob auch Protonen eine Amorphisierung hervorrufen können, bleibt allerdings unklar.

Die Häufigkeiten der Elemente in der kosmischen Strahlung weichen von der solaren ab. Allgemein konnte festgestellt werden:

- Die leichten Elemente Li, Be und B sind überhäufig verglichen mit den Werten im Sonnensystem.
- Die Häufigkeit von Eisen stimmt mit den Werten des Sonnensystems überein.
- Es existiert eine Unterhäufigkeit von Wasserstoff und Helium im Vergleich zu den schwereren Elementen.

Wasserstoff- und Heliumkerne weisen bei einem Verhältnis von 7:1 die höchsten Häufigkeiten in der kosmischen Strahlung auf. Der Fluss der Heliumkerne ist wiederum zehnmal größer als der aller übrigen schwereren Elemente (siehe auch Tab. 5.5) [66].

### 5.4.1 Bedingungen im Sonnenwind

Der Sonnenwind weist in Erdnähe eine Geschwindigkeit von 300 - 500 km/s auf, die bei solaren Flares bis auf über 1000 km/s ansteigen kann. Dies entspricht mittleren Ionenenergien von ca. 1 keV/amu, d. h. He-Ionen von 4 keV, die den für die Amorphisierung von Silikaten effektivsten Anteil der solaren Partikelstrahlung ausmachen. So zeigen silikatische Staubpartikel des Mondes eine amorphe Schicht an der Oberfläche, die eine gleichmäßige Dicke von ca. 100 nm aufweist und ca. 2000 - 20000 Jahre zu ihrer Ausbildung benötigt [23, 72]. Diese Beobachtung korrespondiert sehr gut mit TRIM-Rechnungen für He-Ionen dieser Energie, die eine Eindringtiefe von tatsächlich ca. 100 nm in Enstatit erreichen. Dabei beträgt das



**Tabelle 5.5:** Chemische Häufigkeiten der Elemente in der kosmischen Strahlung im Vergleich mit der Häufigkeit im Sonnensystem (relativ zu C=100) [66].

Elemente	Terminologie	kosmische Strahlung	Sonnensystem
H		26000	270000
He		3600	18728
Li - B	L (light)	56	$3 \times 10^{-3}$
C - F	M (medium)	218	314
Ne - Ca	H (heavy)	63	53,7
Sc - Zn	VH (very heavy)	16	7,7
$z > 30$	VVH (very very heavy)	ca. $6 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$

Verhältnis  $S_n/S_e \approx 1$ . Es ist also sogar größer als im vorgenommenen Experiment mit 50 keV He-Ionen mit  $S_n/S_e \approx 0,1$ , bei welchem eine Amorphisierung bei einer Dosis von ca.  $N = 8,8 \times 10^{20}$  Ionen/m<sup>2</sup> eintrat. Im durchschnittlichen Sonnenwind beträgt der Partikelfluss in Erdnähe  $I_{\text{Sonnenwind}} \approx 1,5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  [67]. Bei Berücksichtigung der solaren Häufigkeit der Elemente ( $n_{\text{H}}/n_{\text{He}} \approx 0,1$ ) ergibt sich daraus ein Fluss von He-Partikeln von  $I_{\text{Sonnenwind,He}} \approx 1,5 \times 10^{11} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die He-Partikel (He, He<sup>+</sup> He<sup>2+</sup>) sollen nachfolgend als  $\alpha$ -Partikel bezeichnet werden.

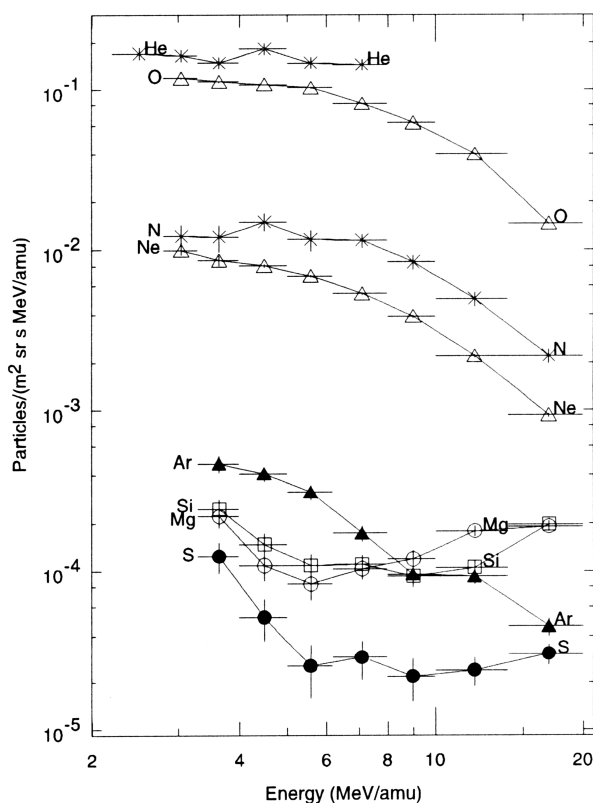
Daraus kann eine Dosis  $N = I_{\text{Sonnenwind},\alpha} \times t$  ermittelt werden für eine gegenüber dem Sonnenwind exponierte Fläche über die Zeit  $t$ . Die oben angegebene Amorphisierungsdosis wird danach im Sonnenwind nach  $5,9 \times 10^9 \text{ s} = 186$  Jahren erreicht. Bei Berücksichtigung der Kugelform der Partikel und der tatsächlich erhaltenen Dosis an der Mondoberfläche kann die Amorphisierungsdosis tatsächlich innerhalb von 2000 - 20000 Jahren erreicht werden.

Diese Abschätzung bestätigt, dass amorphe Schichten an der Oberfläche von silikatischen Partikeln des Mondstaubes auf die amorphisierende Wirkung des Sonnenwindes zurückgeführt werden können, wobei hier lediglich die He-Kerne berücksichtigt wurden. Alle übrigen Elemente tragen jedoch ebenfalls zur Amorphisierung bei, die schweren Kerne erzeugen auch ätzbare Tracks.

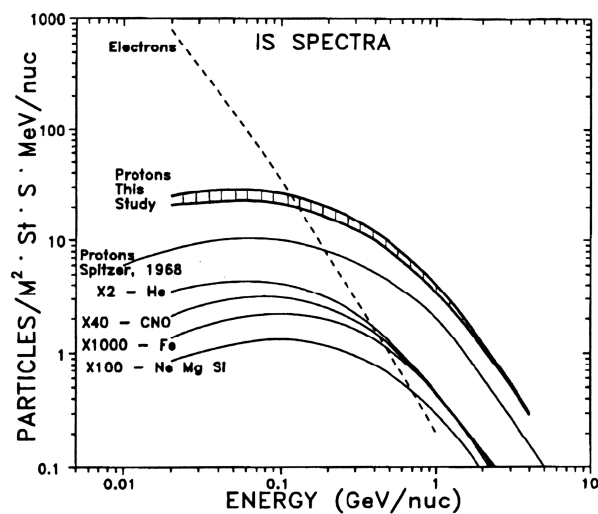
#### 5.4.2 Kosmische Strahlung und Stoßfronten im interstellaren Medium

**KOSMISCHE STRAHLUNG:** Die eindeutig amorphe Struktur silikatischen Staubes im ISM ist durch Spektren in Richtung des Galaktischen Zentrums bestätigt worden. Sie zeigen eine strukturlose breite Bande bei einer Wellenlänge von  $10 \mu\text{m}$  (siehe auch Abb. 2.2) [11]. Die mittlere Lebenszeit von silikatischem Staub im ISM  $t_{\text{Silikat}}$  beträgt ca.  $6 \times 10^7$  Jahre. Diese wird durch die Produktion von Sternenstaub, die Akkretion des Staubes im ISM und die Staubzerstörung im ISM bestimmt [115].

**Abschätzung für He-Ionen:** Ausgehend von der hohen Häufigkeit der He-Ionen in der kosmischen Strahlung soll im folgenden angenommen werden, dass zur Amorphisierung vor allem He-Ionen beitragen und der Beitrag der Protonen und der schwereren Ionen vernachlässigt werden kann. Um die für 50 keV He-Ionen ermittelte Amorphisierungsschwelle von Enstatit von  $N_{\text{amorph},50 \text{ keV He}^+} = 8,8 \times 10^{20}$  Ionen/m<sup>2</sup> innerhalb der mittleren Lebenszeit zu



**Abbildung 5.7:** Energiespektrum der kosmischen Strahlung bei niedrigen Energien, moduliert durch den Sonnenwind. Die Spektren weisen eine sogenannte anomale Komponente der kosmischen Strahlung (ACR) auf (nach [95]).



**Abbildung 5.8:** Lokales interstellares Spektrum der kosmischen Strahlung in der Sonnenumgebung (nach [124]).

erreichen, ist ein He-Fluss von  $F_{\alpha} = N/t_{\text{Silikat}} = 4,6 \times 10^5$  Ionen  $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  notwendig.

Der Fluss von Partikeln der kosmischen Strahlung der niedrigsten Energie, die in Erdnähe gemessen werden können, ist in Abb. 5.7 gegeben. Diese Spektren weisen eine so genannte anomale Komponente der kosmischen Strahlung (ACR) auf, die durch Wechselwirkung des neutralen interstellaren Gases mit der Heliosphäre erklärt wird [95]. Eine Abschätzung des tatsächlichen Spektrums der kosmischen Strahlung im interstellaren Raum der Sonnenumgebung enthält Abbildung 5.8.

Für Helium-Partikel ist das in Erdnähe messbare Spektrum einschließlich einer anomalen Komponente (ACR) im Bereich von 12 - 32 MeV nahezu konstant. Der Fluss beträgt  $F_{\alpha, \text{sr}} \approx 0,05$  Partikel/ $(\text{m}^2 \text{sr s MeV})$  [95]. Bei Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt sich  $F_{\alpha} \approx 0,63$  Partikel/ $(\text{m}^2 \text{s MeV})$ .

Der tatsächliche He-Fluss im lokalen interstellaren Medium ist in [124] abgeschätzt worden. Der Fluss beträgt bei 80 MeV  $F_{\alpha, \text{sr}} \approx 0,44$  Partikel/ $(\text{m}^2 \text{sr s MeV})$ . Bei Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt sich  $F_{\alpha} \approx 5,5$  Partikel/ $(\text{m}^2 \text{s MeV})$ .

Obwohl es sich bei dieser Abschätzung um einen Energiebereich handelt, in dem Heliumionen keine Amorphisierung von Enstatit hervorrufen können, zeigt die Betrachtung, dass der Fluss der Ionen geringer ist als für die Amorphisierung notwendig wäre. Wenn es im ISM keine weiteren Quellen für kosmische Strahlung geringer Energie gibt, kann der Fluss

von Ionen geringer Energie nicht höher liegen als der von Ionen hoher Energie aus den bisher gemessenen Spektren. Der Grund wurde bereits erwähnt, er liegt darin, dass sowohl der elektronische als auch der nukleare Bremsquerschnitt mit Verlangsamung der Ionen zunehmen und erst bei verhältnismäßig geringen Energien ein Maximum erreichen. Ionen im Energiebereich, in dem Silikate amorphisiert werden können, werden im ISM somit rasch abgebremst. Ihr Beitrag zur Amorphisierung von Staubpartikeln ist daher unsicher.

Eine Zusammenstellung von Abschätzungen des Spektrums niedrigenergetischer kosmischer Strahlung verschiedener Autoren geben Jäger et al. [53]. Danach beträgt der astrophysikalisch relevante Fluss von kosmischen Partikeln im MeV-Bereich  $(3 \dots 10) \times 10^4$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Dies entspricht in der Lebenszeit silikatischen Staubes einer Dosis von über  $10^{20}$  Ionen  $\text{m}^{-2}$  und liegt damit zumindest im Bereich der experimentell ermittelten Amorphisierungsdosen.

Die Abschätzungen des Flusses von Ionen niedriger Energie führen zum Ergebnis, dass unter Berücksichtigung der experimentell gefundenen Amorphisierungsdosen eine vollständige Amorphisierung von Enstatitpartikeln im ISM durch kosmische Strahlung nicht sicher erscheint.

**Abschätzung für schwere Ionen:** Der Fluss aller im Vergleich zu Helium schwereren Ionen im lokalen interstellaren Medium beträgt ca. 10 % des Heliumflusses, also  $F_{Z>2} \approx 0,55$  Partikel/ $(\text{m}^2 \text{s MeV})$ . Für diese Partikel soll die Amorphisierungsdosis von Enstatit durch Argonionen als einem typischen schweren Ion verwendet werden ( $N_{\text{amorph}, 400 \text{ keV Ar}^+} = 2,9 \times 10^{18}$  Ionen/ $\text{m}^2$ ). Um diese Amorphisierungsdosis innerhalb der mittleren Lebenszeit silikatischen Staubes zu erreichen, ist jedoch ein deutlich höherer Fluss von  $F_{Z>2} = N/t_{\text{Silikat}} = 1,5 \times 10^3$  Ionen  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  notwendig.

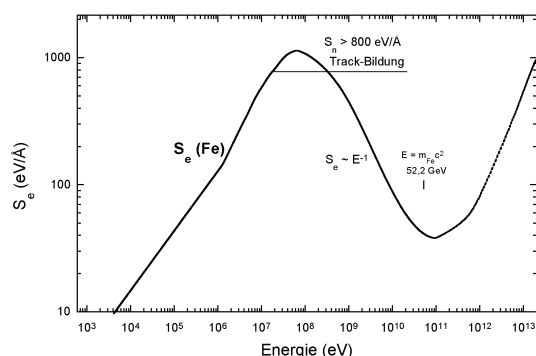
Bei sehr schweren Partikeln könnte auch der elektronische Energieverlust  $S_e$  einen Beitrag zur Amorphisierung von Silikaten leisten: Mit wachsender Ionenenergie nimmt  $S_e$  zu, bis ein Maximum erreicht wird und  $S_e$  wieder abfällt. Bei relativistischen Energien durchläuft  $S_e$  ein Minimum im Bereich von  $E \approx mc^2$ , um bei noch höheren Partikelenergien wieder anzusteigen (siehe auch Abschnitt 3.6.1). Fe-Ionen mit Energien von ca. 20 - 400 MeV erfahren in Enstatit einen elektronischen Energieverlust von über  $800 \text{ eV}/\text{\AA}$  und erzeugen ätzbare Spuren (engl.: Tracks) (siehe Abb. 5.9).

Das Spektrum der kosmischen Strahlung ist aber erst bei Partikelenergien von über 1 GeV bekannt [124]. In Abbildung 5.10 wurde der Fluss von Fe-Teilchen (nach [124]) in diesem Energiebereich über den ganzen Raumwinkel und die mittlere Lebenszeit silikatischen Staubes von  $6 \times 10^7$  Jahren [115] integriert. Wenn der Fluss von Partikeln im Bereich von 20 - 400 MeV nicht wesentlich unter dem Fluss von Partikeln mit Energien von 1 GeV liegen sollte, würde sich eine Dosis von Fe-Partikeln mit Energien von 20 - 400 MeV von ca.  $1 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  ergeben.

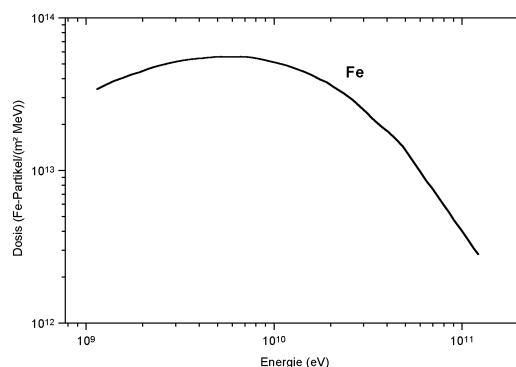
Schwere energiereiche Partikel könnten somit ebenfalls zur Amorphisierung von Silikaten im ISM beitragen. In der Tat weisen auch einige meteoritische Silikatpartikel Trackdichten von über  $1 \times 10^{11}$  Tracks  $\text{m}^{-2}$  auf [75].

**STOSSFRONTEN:** In interstellaren Stoßfronten sind silikatische Staubkörner einer Bestrahlung mit Partikeln ausgesetzt, deren Geschwindigkeiten denen des Sonnenwindes nahekommen. Die effektive Supernovarate in der Milchstraße kann zu  $8 \times 10^{-3}$  pro Jahr angenommen werden [114].

In einer durch eine Supernova erzeugten Stoßfront wird das interstellare Gas ionisiert und



**Abbildung 5.9:** Der elektronische Bremsquerschnitt  $S_e$  von Fe-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ . Bei  $S_e > 800$   $\text{eV}/\text{Å}$  bilden sich Tracks [94].



**Abbildung 5.10:** Der lokale interstellare Fluss von Fe-Partikeln der kosmischen Strahlung in der Sonnenumgebung (nach [124], siehe auch Abb. 5.8) über den ganzen Raumwinkel und die mittlere Lebenszeit silikatischen Staubes von  $60 \times 10^6$  Jahren [115] integriert.

beschleunigt, womit eine Verdichtung zu einer Gassäule von  $10^{22} - 10^{23}$  H-Atome/ $\text{m}^2$  verbunden ist. Dieses Gas trifft als Partikelstrahlung auf die Staubpartikel, die aufgrund ihrer Trägheit langsamer beschleunigt werden.

Ein Staubpartikel mit einem Radius von 5 nm ist so einer Partikeldosis von  $N_p \approx 10^{20}$  (H,  $\text{H}^+$ )/ $\text{m}^2$  ausgesetzt. Die entsprechende Dosis von Helium beträgt dann entsprechend der mittleren kosmischen Häufigkeit  $N_\alpha \approx 10^{19}$  (He,  $\text{He}^+$ )/ $\text{m}^2$  [18]. Die Dosis aller übrigen Elemente macht bei Annahme einer solaren Häufigkeit etwa 2 % dieses Wertes aus, d. h.  $N_{Z>2} \approx 2 \times 10^{17}$  Ionen/ $\text{m}^2$ .

Damit sind die Staubpartikel Bestrahlungsdosen ausgesetzt, die in der Größenordnung der experimentell ermittelten Amorphisierungsdosen für Enstatit liegen, und zwar sowohl für Helium ( $N_{\text{amorph}, 50 \text{ keV He}^+} = 8,8 \times 10^{20}$  Ionen/ $\text{m}^2$ ) als auch für die schwereren Elemente ( $N_{\text{amorph}, 400 \text{ keV Ar}^+} = 2,9 \times 10^{18}$  Ionen/ $\text{m}^2$ ).

In einer Stoßfront mit einer Geschwindigkeit von 100 km/s betragen die kinetischen Energien von Helium- und Argonionen ca. 0,2 bzw. 2 keV. Bei diesen Geschwindigkeiten betragen die Eindringtiefen der genannten Partikel in Enstatit 2,8 bzw. 3,4 nm.

Schnellere Stoßfronten, deren Geschwindigkeiten mit dem Sonnenwind vergleichbar sind, amorphisieren schließlich auch größere Staubpartikel. So beträgt die Eindringtiefe für Heliumionen mit einer Geschwindigkeit von  $500 \text{ km s}^{-1}$  (5,2 keV) bereits 51 nm (TRIM-Rechnungen [130]). Darüber hinaus werden größere Partikel in der Stoßfront langsamer beschleunigt, sie sind daher einer höheren Partikeldosis ausgesetzt.

Zusammenfassend ergibt sich für die Wirkung von interstellaren Stoßfronten auf silikatische Partikel folgendes Bild: Sowohl die Zahl der auftreffenden Gasatome und -ionen als auch deren Eindringtiefen sind bereits bei Geschwindigkeiten von ca.  $100 \text{ km s}^{-1}$  vollkommen ausreichend, um kleine silikatische Partikel bei allseitiger Exposition zum Teilchenstrom zu amorphisieren. Der starke Teilchenstrom in Stoßfronten führt darüber hinaus durch Sputterprozesse zu einer Erosion bzw. auch zu vollständiger Zerstörung des interstellaren Staubes [114].

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In den expandierenden Hüllen entwickelter sauerstoffreicher Sterne kondensieren mit abnehmender Temperatur oxidische und silikatische Staubpartikel, die sich durch Reaktionen mit Gasen auch in weitere Verbindungen umwandeln können. So bildet sich beispielsweise das Mineral Spinell durch Reaktionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem umgebenden Gas. In amorph kondensierten Silikaten bilden sich kristalline Keime und bei genügend hohen Temperaturen der Hülle wandeln sich diese zumindest teilweise in kristalline Silikate um. Durch diesen Prozess bilden sich bevorzugt kugelförmige Partikel. Kristalliner Forsterit kann jedoch auch direkt kondensieren, wobei sich in kristallografischer c-Richtung langgestreckte Kristalle bilden. Der Silikatstaub könnte daher neben Teilchen anderer Zusammensetzungen folgende Komponenten enthalten: polykristalline kugelförmige Silikatpartikel und langgestreckte Forsteritkristalle.

Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über wichtige Prozesse in sauerstoffreichen AGB-Stern-Hüllen, von denen die Temperung von Silikaten und die Eigenschaften von Spinellen in dieser Arbeit näher untersucht worden sind.

**Tabelle 6.1:** Prozesse in Sauerstoff-reichen AGB-Stern-Hüllen: Wichtige Minerale und Temperatur bei einem Druck von  $p = 10^{-5}$  Pa. Dies entspricht etwa dem Druck, der in einem stellaren Wind eines M-Sternes mit einem Massenverlust von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5} M_{\odot}$ /Jahr im Temperaturbereich von 800 - 1300 K herrscht [28].

Mineral	Bildung durch	T [K]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , kristallin	Kondensation	> 1300
Spinell, $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , kristallin	Reaktion $\text{Al}_2\text{O}_3$ und Gas	> 1100
Forsterit, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , kristallin	Kondensation	> 1100
Mg-Silikate $\text{Mg}_x\text{SiO}_y$ , amorph	Kondensation	1100 - 800
Forsterit, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , kristallin	Temperung	800-1000
Enstatit, $\text{MgSiO}_3$ , amorph, kristallin	Reaktion Forsterit und Gas	800-1000
$\text{SiO}_2$ , amorph und kristallin	Temperung von Mg-Silikaten	800-1000

Nach Zerstreuung der Hülle im interstellaren Medium sind die Partikel der kosmischen Strahlung und Schockwellen ausgesetzt, die kristalline Silikate amorphisieren können. Durch Ionenbestrahlungsexperimente wurden in dieser Arbeit die hierfür notwendigen Dosiswerte der Bestrahlung für das Mineral Enstatit bestimmt. Weiterhin wurden berechnete Absorptionskoeffizienten kleiner Teilchen und Spektren getemperter Silikate benutzt, um anhand

von beobachteten Bandenpositionen und Bandenhalbwertsbreiten in den Spektren kosmischer Objekte die Form silikatischer Partikel abzuschätzen.

**Die Existenz von Spinellpartikeln** in Sternhüllen wurde durch die Übereinstimmung von drei Banden in Spektren astronomischer Objekte mit Banden kugelförmiger Spinellpartikel vorgeschlagen. Für diese Identifikation wurden optische Daten von stöchiometrischen und nicht-stöchiometrischen synthetischen Spinellen und von natürlichem Spinell vor und nach einer Temperung verwendet. Die dielektrischen Funktionen dieser Proben wurden durch Oszillatorfit ermittelt.

Es wurde gezeigt, dass bei Temperaturen oberhalb von ca. 1200 K eine Neuverteilung der Kationen im Spinellgitter erfolgt. Stöchiometrische synthetische Aluminiumspinelle weisen vergleichbare Gitterstrukturen und IR-Eigenschaften wie getemperte natürliche Spinelle auf. Dabei ist die strukturelle Unordnung beim synthetischen Spinell aufgrund der höheren Bildungstemperatur noch größer. Bei nicht-stöchiometrischen Al-reichen Spinellen erscheint eine zusätzliche Resonanzbande bei  $12\ \mu\text{m}$ , zusätzlich zur  $13\ \mu\text{m}$  Mode.

Mittels einer Auswahl von 23 ISO-Spektren Sauerstoff-reicher AGB-Sterne wurden mittlere Profile im Bereich von  $12 - 18\ \mu\text{m}$  und im Bereich von  $26 - 39\ \mu\text{m}$  abgeleitet und mit Spektren von kleinen kugelförmigen Spinellpartikeln im Rayleigh-Limit verglichen. Dabei zeigte sich, dass stöchiometrischer getempertes Spinell in der Tat als Laboranalogon für den Träger von Emissionsbanden bei  $13,0$  und  $16,8\ \mu\text{m}$  sowie einer neu entdeckten Bande bei  $32\ \mu\text{m}$  betrachtet werden kann. Nicht-Stöchiometrie der Spinelle mit Al/Mg-Verhältnissen größer als 2,5 zeigte sich als nicht kompatibel zu den beobachteten Staubspektren.

Die Bildung von Spinell aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  legt nahe, dass es Partikel geben sollte, die aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kern mit einem Spinellmantel bestehen. Solche Partikel könnten in zukünftigen Experimenten produziert und spektroskopiert werden. Interessante Effekte könnten resultieren, wenn sich langgestreckte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle bilden und diese Form bei der Umwandlung zu Spinell erhalten bleibt.

**Kristalliner Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) bildet sich durch Temperung** aus amorph kondensierten Mg-Silikaten. Das Mineral Enstatit entsteht durch eine Reaktion von Forsterit mit Atomen aus der Gasphase.

In langsam expandierenden Hüllen entwickelter Sterne sind amorphe Mg-Silikatpartikel über Monate bis Jahre Temperaturen von 1000 - 800 K ausgesetzt, wobei ein Teil der Kondensate vom amorphen in den kristallinen Zustand übergeht. Mit der Kristallisation ist auch eine Änderung der optischen Eigenschaften der Partikel verbunden, wodurch das Strahlungsgleichgewicht der Sternhüllen verändert wird. Aus diesem Grunde wurden durch Temper-Experimente kinetische Parameter der Kristallisation von Silikaten mit verschiedenen Mg/Si-Verhältnissen und von  $\text{SiO}_2$  abgeleitet. Zu diesem Zwecke wurden amorphe Silikat-Nanopartikel durch Laserablation und glasige Silikate aus Schmelzen erzeugt:

Die Nanopartikel wurden durch Laserablation in oxidierender Atmosphäre erzeugt und wiesen Durchmesser von 10 bis 100 nm auf. Die Zusammensetzung der Partikel wurde entsprechend der gewählten Targetstöchiometrie von reinem  $\text{SiO}_2$  über  $\text{MgSiO}_3$  bis zu  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  variiert. Die Mg/Si-Verhältnisse der Partikel variierten jedoch auch innerhalb der Proben. Weiterhin wurden durch Laserablation Partikel der Zusammensetzung  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  erzeugt. Zusätzlich wurde an glasigem  $\text{MgSiO}_3$  die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Von dem Glas wurden auch mikrometergroße Partikel durch Mahlen hergestellt. Diese Partikel kristallisierten schneller als die Glasstücke.

Die aus der Gasphase gewonnenen Magnesiumsilikatpartikel wurden bei einer Temperatur von 1000 K getempert und wandelten sich unabhängig von ihrer Ausgangszusammensetzung in kristallinen Forsterit und stöchiometrisch überzähliges amorphes sowie kristallines  $\text{SiO}_2$  um. Die Ca-Mg-Silikatpartikel wandelten sich in kristallinen Diopsid um.

Im Rahmen der Experimente konnte anhand abgeleiteter kinetischer Konstanten, wie der Aktivierungsenergie, gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung amorph-kristallin deutlich vom Mg/Si-Verhältnis abhängt und zwar mit dem Mg-Gehalt wächst. Bei einer Temperatur von 1000 K fand die Umwandlung bei einem Mg/Si-Verhältnis von 2 innerhalb von 1 - 2 h statt. Bei einem Mg/Si-Verhältnis von 1 benötigte die Umwandlung 20 - 30 h.  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel entwickelten erst bei einer Temperatur von 1220 K eine kristalline Struktur innerhalb von Stunden.

Das glasige  $\text{MgSiO}_3$  zeigte ebenfalls erst bei Temperaturen von über 1000 K Anzeichen von Kristallisation: Dies korrespondiert mit der Beobachtung, dass die Nukleation heterogen an der unregelmässigen Partikeloberfläche beginnt. Bei Nanopartikeln, die aus der Gasphase kondensieren, ist das Verhalten anders. In diesen existiert eine Vielzahl innerer Oberflächen, an denen die Nukleation beginnen kann. Dieser Effekt reduziert die makroskopisch ermittelte Aktivierungsenergie. Die beginnende Kristallisation wurde durch das Auftauchen und die Verstärkung der für die kristalline Phase typischen Banden im ursprünglich amorphen IR-Transmissionspektrum charakterisiert.

Die für die Temperung verwendeten Nanopartikel sind bei Drücken produziert worden, die weit über denen staubbildender kosmischer Umgebungen liegen. Zukünftige Experimente sollten die Bildung von Silikaten unter Bedingungen geringster Drücke untersuchen, wobei womöglich während der Kondensation bereits Temperung auftritt und beide Prozesse nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können.

**Massenabsorptionskoeffizienten von Silikatpartikeln** wurden für verschiedene Partikelformen berechnet und den Spektren getemperter Silikate und Silikatpulver gegenübergestellt. Diese Daten wurden zu einem direkten Vergleich mit den Positionen von Banden in ISO-SWS-Spektren zirkumstellarer Staubhüllen verwendet. Diese Analyse zeigte, dass Formeffekte eine wichtige Rolle für die Interpretation astronomischer Spektren spielen, und dass sowohl kugelförmige als auch langgestreckte Ellipsoide benötigt werden, um eine zufriedenstellende Bandenzuordnung zu erreichen. Offensichtlich bilden sich in Hüllen entwickelter Sterne tatsächlich kugelförmige polykristalline Partikel durch Temperung ursprünglich amorpher Silikate. Um die beobachteten Bandenpositionen zu erklären, sind aber auch kristalline Silikate (Forsterit) notwendig, die bei hohen Temperaturen direkt kondensieren.

Breite Verteilungen von Ellipsoiden erwiesen sich als ungeeignet, da ihre Bandenhalbwertsbreiten die der Beobachtungen überstiegen. Temperatureffekte wie Bandenverschmälerung können zumindest bei Banden im FIR die beobachteten schmalen Banden in astronomischen Spektren erklären.

**Spektren des interstellaren Mediums (ISM)** zeigen im Gegensatz zu stellaren Hüllen amorphe Banden. Ein Beispiel ist eine Beobachtung des Staubes in Richtung des galaktischen Zentrums, wobei eine breite strukturlose Bande bei 9 bis 10  $\mu\text{m}$  beobachtet wurde [17]. Dies ist ebenfalls der Fall in Spektren von HII-Gebieten. Eine solche Absorptionsbande ist charakteristisch für vollkommen amorphe Silikate und kann nur erzeugt werden, wenn der Anteil kristalliner Silikate im ISM wenige Prozent nicht überschreitet, wie Strahlungstransportrechnungen zeigen.

Die Abwesenheit kristalliner Silikate im ISM und im Staub der Hüllen massereicher junger Sterne kann durch amorphisierende Partikelbestrahlung verursacht werden. Während der durchschnittlichen Lebenszeit Si-haltigen Staubes von ca.  $6 \times 10^7$  Jahren [114] sind die Partikel dem steten Fluss der kosmischen Strahlung und Schockwellen ausgesetzt.

Daher war eine experimentelle Vorgehensweise notwendig, in deren Folge die Amorphisierung kristalliner Silikate durch Ionenimplantation untersucht und kritische Dosen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Ordnungszahl der Ionen abgeleitet wurden.

Die minimalen Dosiswerte der Bestrahlung, die zur Amorphisierung des Minerals Enstatits führen, waren bisher nur unzureichend bekannt. Aus diesem Grunde wurde die Amorphisierung von polierten Enstatitproben durch Bestrahlung mit 50 keV Helium-, 70 keV Lithium-, 400 keV Neon- und 400 keV Argonionen untersucht. Der Amorphisierungsgrad wurde mittels Oszillatorfit an die Reflexionsspektren bestimmt und daraus eine Amorphisierungsschwelle abgeleitet. Als ein Ergebnis wurde gefunden, dass die Amorphisierung von Enstatit einerseits durch Ionen geringer Masse wie 50 keV  $\text{He}^+$  durch eine Dosis von  $N_{\text{amorph}, 50 \text{ keV He}^+} = 8,8 \times 10^{20}$  Ionen/ $\text{m}^2$  erfolgen kann. Bei Benutzung von Ionen vergleichbarer Geschwindigkeit aber höherer Masse wie 400 keV  $\text{Ar}^+$  kann eine Amorphisierung durch eine Dosis von  $N_{\text{amorph}, 400 \text{ keV Ar}^+} = 2,9 \times 10^{18}$  Ionen/ $\text{m}^2$  erfolgen.

Das Spektrum der kosmischen Strahlung ist erst ab Energien von ca. 100 MeV/amu in Erdnähe unverfälscht messbar. Partikel geringerer Energie können die Erdumgebung wegen des Einflusses des Sonnenwindes nicht oder nur mit veränderter Energie erreichen. Da die häufigen leichten Partikel Silikate nur bei geringen Ionenenergien amorphisieren können, musste der Fluss der kosmischen Strahlung bei niedrigen Energien abgeschätzt werden. Diese Abschätzung liefert für den Fluss von Partikeln dieser Energie niedrigere Werte als die experimentell ermittelten Dosiswerte der Amorphisierung. Dabei wurde angenommen, dass die Partikel diesem Partikelfluss  $6 \times 10^7$  Jahre ausgesetzt sind. Die Abschätzung lässt eine vollständige Amorphisierung von Enstatit durch kosmische Partikelstrahlung bei niedrigen Energien als nicht realistisch erscheinen.

Eine verlässliche Aussage über die Rolle der kosmischen Strahlung in Hinsicht auf die Amorphisierung kann erst getroffen werden, wenn der Fluss von Partikeln niedriger Energien genauer bekannt ist. Die Erweiterung der Kenntnisse über das Spektrum der kosmischen Strahlung hin zu niedrigen Energien wäre somit sehr wünschenswert.

Eine effektive Amorphisierung von Nanopartikeln scheint jedoch durch interstellare Schockwellen möglich zu sein. Partikel sind in diesen Schockwellen einer verdichteten und teilweise ionisierten Gassäule ausgesetzt. Daraus resultieren für Partikel mit einem Durchmesser von 5 nm Dosiswerte von  $N_{\alpha} \approx 10^{19}$  (He,  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ )/ $\text{m}^2$  und  $N_{Z>2} \approx 2 \times 10^{17}$  Partikel/ $\text{m}^2$  [18]. Diese Werte liegen in der Größenordnung der experimentell ermittelten Amorphisierungsdosen für Enstatit. Eine Amorphisierung könnte somit durch wiederholte Schockwellen erfolgen.

Um die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu vertiefen, wäre die Bestimmung von Amorphisierungsdosen für weitere Minerale denkbar. Dabei erscheint insbesondere das Mineral Forsterit als wichtig, welches neben Enstatit eine weitere Hauptkomponente silikatischen Staubes darstellt. Es wäre vorteilhaft, wenn für solche Untersuchungen einkristalline Materialien zur Verfügung stünden.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. B. Andreozzi, F. Princivalle, H. Skobgy, A. Della Giusta, *Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: An X-ray single-crystal study*, American Mineralogist 85, 1164 (2000).
- [2] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Scattering and absorption of light by small particles*, New York, Wiley (1983).
- [3] J.E. Bowey, C. Lee, C. Tucker et al., *Temperature effects on the 15-85  $\mu$ m spectra of olivines and pyroxenes*, MNRAS 325, 886 (2001).
- [4] J. P. Bradley, *Chemically anomalous preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets*, Science 265, 925 (1994).
- [5] J. P. Bradley, L.P. Keller, T.P. Snow et al., *An infrared spectral match between GEMS and interstellar grains*, Science 285, 1716 (1999).
- [6] J. P. Bradley, T.P. Snow, D.E. Brownlee, M.S. Hanner, *Mg-rich olivine and pyroxene grains in primitive meteoritic materials: Comparison with crystalline silicate data from ISO*, In: L. d'Hendecourt, C. Joblin, A. Jones (Hrsg.), *Solid interstellar matter: The ISO revolution*, Springer-Verlag, Berlin, 298 (1999).
- [7] D. E. Brownlee, P. Tsou, B. Clark, *Stardust: A comet sample return mission*, Meteoritics & Planetary Science 35, Supplement A35 (2000).
- [8] J.R. Brucato, L. Colangeli, V. Mennella et al., *Mid-infrared spectral evolution of thermally annealed amorphous pyroxene*, A&A 348, 1012 (1999).
- [9] D. Bruggemann, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Ann. Phys (Leipzig), 24, Seiten 636-679 (1935).
- [10] M.W. Chase et al., *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 14, Supplement No. 1 (1985).
- [11] J.E. Chiar, A.G.G.M. Tielens, D.C.B. Whittet et al., *The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center*, ApJ 537, 749 (2000).
- [12] H. Chihara, C. Koike, A. Tsuchiyama, *Low-temperature optical properties of silicate particles in the far-infrared region*, PASJ 53, 243 (2001).
- [13] B.-G. Choi, G.R. Huss, G.J. Wasserburg et al., *Presolar corundum and spinel in ordinary chondrites: Origins from AGB stars and supernovae*, Science 282, 1284 (1998).

- [14] B.-G. Choi, G.J. Wasserburg, G.R. Huss, *Circumstellar hibonite and corundum and nucleosynthesis in asymptotic giant branch stars*, ApJ 522, L 133 (1999).
- [15] J.R. Christman, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München (1992).
- [16] J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelee-Morvan et al., *The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the sun*, Science 275, 1904 (1997).
- [17] K. Demyk, A.P. Jones, E. Dartois et al., *The chemical composition of the silicate dust around RAFGL 7009S and IRAS 19110+1045*, A&A 349, 267 (1999).
- [18] K. Demyk, P. Carrez, H. Leroux et al., *Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low He<sup>+</sup> irradiation*, A&A 368, L38-L41 (2001).
- [19] P.F. Dennis, *Oxygen self-diffusion in quartz under hydrothermal conditions*, J. of Geophysical Research 89, B6, 4047 (1984).
- [20] J. Dorschner, *Astronomie heute*, Edition Leipzig, 1. Ausgabe (1974).
- [21] J. Dorschner, Th. Henning, *Dust metamorphosis in the galaxy*, A&AR 4, 271 (1995).
- [22] J. Dorschner, B. Begemann, Th. Henning, C. Jäger, H. Mutschke, *Steps toward interstellar silicate mineralogy. II. Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition*, A&A 300, 503 (1995).
- [23] J.C. Dran, L. Durrieu, C. Jouret, M. Maurette, *Habit and texture studies of lunar and meteoritic materials with a 1 MeV electron microscope*, Earth and planetary science letters 9, 391-400 (1970).
- [24] D. Fabian, C. Jäger, Th. Henning et al., *Steps toward interstellar silicate mineralogy. V. Thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica*, A&A 364, 282 (2000).
- [25] D. Fabian, T. Posch, H. Mutschke, F. Kerschbaum, J. Dorschner, *Infrared optical properties of spinels. A study of the carrier of the 13, 17 and 32  $\mu\text{m}$  emission features observed in ISO-SWS spectra of oxygen-rich AGB stars*, A&A 373, 1125 (2001).
- [26] D. Fabian, Th. Henning, C. Jäger, H. Mutschke, J. Dorschner, O. Werhan, *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VI. Dependence of crystalline olivine IR spectra on iron content and particle shape*, A&A 378, 228 (2001).
- [27] A. Feltz, *Amorphous inorganic materials and glasses*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993).
- [28] H.P. Gail, *Chemical reactions in protoplanetary accretion disks. IV. Multicomponent dust mixture*, A&A 332, 1099 (1998).
- [29] H. P. Gail, E. Sedlmayr, *Dust formation in M stars*, In: T.W. Hartquist, D.A. Williams (Hrsg.), *The molecular astrophysics of stars and galaxies*, Clarendon Press, Oxford, 285 (1998).
- [30] W. Glaccum, *Infrared dust features of late-type stars and planetary nebulae*, In: M.R. Haas, J.A. Davidson, E.F. Erickson (Hrsg.), *Airborne astronomy symposium on the galactic ecosystem*, ASP Conf. Series 73, 395 (1995).

- [31] E. Gruen, M. Landgraf, H. Svedhem, M. Horanyi, *Galactic dust measurements near earth*, 30th Annual Lunar and Planetary Science Conference Abstract No. 1405, Houston (1999).
- [32] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The vitreous state*, Springer Verlag, Berlin (1995).
- [33] A. Hadni, *Lattice absorption in the very far infrared*, In: S.S. Mitra, S. Nudelman (Hrsg.), *Far-infrared properties of solids*, Plenum Press, New York (1970).
- [34] S. Hafner, F. Laves, *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. III. Die Systeme  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$  und  $MgAl_2O_4-LiAl_5O_8$* , Z. Krist. 115, 321 (1961).
- [35] S.L. Hallenbeck, J.A. Nuth, P.L. Daukantus, *Mid-infrared spectral evolution of amorphous magnesium silicate smokes annealed in vacuum: comparison to cometary spectra*, Icarus 131, 198 (1998).
- [36] S.L. Hallenbeck, J.A. Nuth, R.N. Nelson, *Evolving optical properties of annealed silicate grains: From amorphous condensate to crystalline mineral*, ApJ 535, 247-255 (2000).
- [37] M.S. Hanner, *The silicate material in comets*, Space Science Reviews 90, Issue 1/2, 99-108 (1999).
- [38] B. Hapke, *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*, Cambridge University Press (1993).
- [39] Th. Henning, B. Michel, R. Stognienko, *Dust opacities in dense regions*, Planetary and Space Science 43, 1333-1343 (1995).
- [40] Th. Henning, H. Mutschke, *Low-temperature infrared properties of cosmic dust analogues*. A&A 327, 743 (1997).
- [41] Th. Henning, *Grain formation and evolution in the interstellar medium*, In: L. d'Hendecourt, C. Joblin, A. Jones (Hrsg.), *Solid interstellar matter: The ISO revolution*, Springer-Verlag, Berlin, 247 (1999).
- [42] Henning, Th., *Cosmic silicates - a review*, In: V.Pirronello, J. Uretowski, *Solid state astrochemistry*, Kluwer, in press (2002).
- [43] W. Hinz, *Silikate*, Verlag für Bauwesen, Berlin (1969).
- [44] A.M. Hofmeister, T.P. Rose et al., *Infrared spectroscopy of natural, synthetic, and  $^{18}O$ -substituted alpha-tridymite - structural implications*, J. Phys. Chem. 96, 10213 (1992).
- [45] A.M. Hofmeister, *Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects*, Phys. Chem. Minerals 24, 535-546 (1997).
- [46] J. Hron, B. Aringer, F. Kerschbaum, *Semiregular variables of types SRa and SRb. Silicate dust emission features*, A&A 322, 280 (1997).
- [47] H.C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications Inc., New York (1981).

- [48] K. Iishi, *Lattice dynamics of forsterite*, American Mineralogist 63, 1198, (1978).
- [49] N. Imae, A. Tsuchiyama, M. Kitamura, *An experimental study of enstatite formation reaction between forsterite and Si-rich gas*, Earth and Planetary Science Letters 118, 21-30 (1993).
- [50] C. Jäger, H. Mutschke, B. Begemann et al., *Steps toward interstellar silicate mineralogy. I: Laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition*, A&A 292, 641 (1994).
- [51] C. Jäger, F.J. Molster, J. Dorschner et al., *Steps toward interstellar silicate mineralogy. IV. The crystalline revolution*, A&A 339, 904 (1998).
- [52] C. Jäger, J. Dorschner, Th. Posch, Th. Henning, *Steps toward interstellar silicate mineralogy. VII. Spectral properties and crystallization behaviour of magnesium silicates produced by the sol-gel method*, A&A, eingereicht
- [53] C. Jäger, D. Fabian, F. Schrempel, W. Wesch, *Structural processing of enstatite by ion bombardement*, A&A, eingereicht
- [54] A.P. Jones, A.G.G.M. Tielens, D.J. Hollenbach et al., *Grain destruction in shocks in the interstellar medium*, ApJ 433, 797 (1994).
- [55] U. Kahler, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (2001).
- [56] J.M Karner, F.J.M. Rietmeijer, *A first result of isothermal annealing of an Fe-SiO smoke*, Lunar and Planetary Science 27, 647 (1996).
- [57] J.M Karner, F.J.M. Rietmeijer, J. Janeczek, *AEM, XRD, and IR analyses of an AlSiO condensate annealed for two hours at room temperature up to 1100 degrees C*, Meteor. Planet. Science 31, A69 (1996).
- [58] S. Messenger, L. P. Keller, R. M. Walker, *Discovery of abundant interstellar silicates in cluster IDPs*, 33rd Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 11-15, Houston, Texas, No.1887 (2002).
- [59] F. Kerschbaum, H. Olofsson, *Oxygen-rich semiregular and irregular variables. A catalogue of circumstellar CO observations*, A&AS 138, 299 (1999).
- [60] F. Kerschbaum, Th. Posch, B. Aringer, *On the mineralogy of oxygen-rich AGB variables*, In: A. Salama, M.F.Kessler, K. Leech, B. Schulz (Hrsg.), *ISO beyond the peaks: The 2nd ISO workshop on analytical spectroscopy.*, ESA-SP 456. (2000).
- [61] C. Koike, H. Shibai, A. Tsuchiyama, *Extinction of olivine and pyroxene in the mid infrared and far infrared*, MNRAS 264, 654 (1993).
- [62] T. Kojima, K. Tomeoka, *Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body: Microtextures of a dark inclusion from Allende*, Geochim. et Cosmochim. Acta 60, 14, 2651 (1996).
- [63] T. Kozasa, H. Sogawa, *Formation of dust grains in circumstellar envelopes of oxygen-rich AGB stars*, Ap&SS 251, 165 (1997).

- [64] T. Kozasa, H. Sogawa, *Formation of  $Al_2O_3$  grains and the 13 micron feature in circumstellar envelopes of oxygen-rich AGB stars*, Ap&SS 255, 437 (1997).
- [65] P. Lenzuni, H.P. Gail, Th. Henning, *Dust evaporation in protostellar cores*, ApJ 447, 848 (1995).
- [66] M.S. Longair, *High energy astrophysics*, Cambridge University Press, Cambridge (1981).
- [67] M.S. Longair, *High energy astrophysics, Volume 1*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [68] N. Lovergine, *Principles of VPE and MOVPE and applications*, Materials Science Forum Vol. 276-277, 153-174 (1998).
- [69] O. Madelung (Hrsg.), *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Vol 3A, Berlin (1993).
- [70] K. Malfait, C. Waelkens, J. Bouman, A. de Koter, L.B.F.M. Waters, *The ISO spectrum of the young star HD 142527*, A&A 345, 181 (1999).
- [71] S. Matthes, *Mineralogie*, Berlin, Springer Verlag (1990).
- [72] M. Maurette, *Ion implantation effects in space*, Nuclear instruments and methods 132, 579-586 (1976).
- [73] J. Maxwell-Garnet, *Colours in metal glasses and in metallic films*, Phil. Trans. Roy. Soc., A203, Seiten 385-420 (1904).
- [74] V. Mennella, J. Brucato, L. Colangeli et al., *Temperature dependence of the absorption coefficient of cosmic analog grains in the wavelength range 20 microns to 2 millimeters*, ApJ 496, 1058 (1998).
- [75] K. Metzler, *Preirradiated olivines in CM chondrites*, Meteoritics & Planetary Science 32, No. 4, A91 (1997).
- [76] Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien spezieller kolloidaler Metalllösungen*, Annalen der Physik, 25, 377 (1908).
- [77] F.J. Molster, L.B.F.M. Waters, J.Th. van Loon et al., *ISO's view on AFGL 4106*, Ap&SS 255, 469 (1998).
- [78] F.J. Molster, L.B.F.M. Waters, N. Trams et al., *The composition and nature of the dust shell surrounding the binary AFGL 4106*, A&A 350, 163 (1999).
- [79] F.J. Molster, I. Yamamura, L.B.F.M. Waters et al., *Low-temperature crystallization of silicate dust in circumstellar disks*, Nature 401, 563 (1999).
- [80] F.J. Molster, *Crystalline silicates in circumstellar dust shells*, Dissertation, University of Amsterdam (2000).
- [81] H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner et al., *Steps toward interstellar silicate mineralogy. III. The role of aluminium in circumstellar amorphous silicates*, A&A 333, 188 (1998).

- [82] B.O. Mysen, I. Kushiro, *Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: Experimental data in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> to 1.0 × 10<sup>-9</sup> bar and 1870 °C with variable oxygen fugacity*, *American Mineralogist* 73, 1-19 (1988).
- [83] H. Nagahara, K. Ozawa, *Evaporation of forsterite in H<sub>2</sub> gas*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 8, 1445-1459 (1996).
- [84] L.R. Nittler, *Presolar oxide grains in meteorites*, In: T.J. Bernatowicz, E. Zinner (Hrsg.), *Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials*, AIP Conference Proceedings 402, 59 (1997).
- [85] J.A. Nuth, *Grain formation and metamorphism*, In: J.M. Greenberg (Hrsg.), *The Cosmic dust connection*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 205 (1996).
- [86] R.A. Nyquist, 1997, *Infrared spectra of inorganic compounds vol. 4*, Academic Press, Inc., San Diego, 208 (1997).
- [87] M.P. O'Horo, A.L. Frisillo, W. B. White, *Lattice vibrations of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 23 (1973).
- [88] F. M. Olmon, E. Raimond, G. Neugebauer et al., *IRAS catalogues and atlases - Atlas of low-resolution spectra*, *A&AS* 65, 607 (1986).
- [89] T. Onaka, T. de Jong, F. J. Willems, *A study of M Mira variables based on IRAS LRS observations. I - Dust formation in the circumstellar shell*, *A&A* 218, 169 (1989).
- [90] V. Ossenkopf, Th. Henning, J.S. Mathis, *Constraints on cosmic silicates*, *A&A* 261, 567 (1992).
- [91] A.B. Pevtsov, V.Y. Davydov N.A. Feoktistov, *Nanoscale-crystallite nucleation and growth in amorphous solids*, *Physical Review B* 52, 2, 955 (1995).
- [92] Th. Posch, F. Kerschbaum, H. Mutschke, et al., *On the origin of the 13 μm feature. A study of ISO-SWS spectra of oxygen-rich AGB stars*, *A&A* 352, 609 (1999).
- [93] J. Preudhomme, P. Tarte, *Infrared studies of spinels. III. The normal II-III spinels.*, *Spectrochim. Acta* 27A, 1817 (1971).
- [94] P.B. Price, R.L. Fleischer, *Identification of very heavy cosmic-ray tracks in meteorites*, *Physical Review*, Vol. 167, 2, 277-281 (1968).
- [95] D.V. Reames, *Quiet-time spectra and abundances of energetic particles during the 1996 solar minimum*, *ApJ* 518, 473-479 (1999).
- [96] F.J.M. Rietmeijer, *An analytical electron microscope (AEM) study of hydrous alteration of amorphous magnesiosilica smokes*, *LPS* 26, 1163 (1995).
- [97] F.J.M. Rietmeijer, J.A. Nuth, I.D.R. Mackinnon, *Analytical electron microscopy of Mg-SiO smokes: A comparison with infrared and XRD studies*, *Icarus* 66, 211 (1986).
- [98] F.J.M. Rietmeijer, J.A. Nuth, J.M. Karner, *Metastable eutectic, gas to solid, condensation in the FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1511 (1999).

- [99] F.J.M Rietmeijer, *Metastable eutectic condensation in a Mg-Fe-SiO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> vapor: Analogs to circumstellar dust*, ApJ 527, 395-404 (1999).
- [100] H. Ryssel, I. Ruge, *Ionenimplantation*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig (1978).
- [101] S. Sandford, *The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system*, Meteoritics & Planetary Science 31, 449 (1996).
- [102] A.D. Sappey, N.S. Nogar, *Diagnostic studies of laser ablation for chemical analysis*, In: Miller, J.C. (Hrsg.), *Laser ablation*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [103] H. Scholze, *Glas*, Springer Verlag, Berlin (1988).
- [104] F. Schrempel, C. Jäger, D. Fabian, J. Dorschner, Th. Henning, W. Wesch, *Study of the amorphization process of MgSiO<sub>3</sub> by ion irradiation as a form of dust processing in astrophysical environments*, NIMPB 191, 411 (2002).
- [105] E. Sedlmayr, D. Krüger, *Formation of dust particles in cool stellar outflows*, In: T. Bernatowicz, E. Zinner (Hrsg.), *Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials*, AIP Conference Proceedings 402, 425 (1997).
- [106] J.L. Servoin, B. Piriou, *Infrared reflectivity and raman scattering of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> single crystal*, Phys. Stat. Sol. (b) 55, 677 (1973).
- [107] G.C. Sloan, P.D. LeVan, I.R. Little-Marenin, *Sources of the 13 micron feature associated with oxygen-rich circumstellar dust*, ApJ 463, 310 (1996).
- [108] J. Sneddon, *Lasers in analytical atomic spectroscopy*, VCH Publishers Inc., New York (1997).
- [109] H. Sogawa, T. Kozasa, *On the origin of crystalline silicate in circumstellar envelopes of oxygen-rich asymptotic giant branch stars*, ApJ 516, L33 (1999).
- [110] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*, Akademie Verlag, Berlin (1996).
- [111] S. Taylor, *Solar system evolution*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1992).
- [112] S.P. Thompson, A. Evans, A.P. Jones, *Structural evolution in thermally processed silicates*, A&A 308, 309 (1996).
- [113] A.G.G.M. Tielens, L.J. Allamandola, *Composition, structure, and chemistry of interstellar dust*, In: D.J. Hollenbach, H.A. Thronson (Hrsg.), *Interstellar processes*, D. Reidel, Dordrecht, S. 397 (1987).
- [114] A.G.G.M. Tielens, L.B.F.M. Waters, F.J. Molster, K. Justannont, *Circumstellar silicate mineralogy*, Ap&SS 255, 415 (1997).
- [115] A.G.G.M. Tielens, *Interstellar depletions and the life cycle of interstellar dust*, ApJ 499, 267 (1998).
- [116] A. Tsuchiyama, *Condensation experiments using a forsterite evaporation source in H<sub>2</sub> at low pressures*, Mineralogical Journal 20, 59 (1998).

- [117] M.S. Vardya, T. De Jong, F.J. Willems, *IRAS Low-Resolution Spectrograph observations of silicate and molecular SiO emission in Mira variables*, ApJ 304, L29 (1986).
- [118] H.U. Viertel, F. Seifert, *Physical properties of defect spinels in the system  $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$* , Neues Jahrbuch der Mineralogie/Abhandlungen 134, 167 (1979).
- [119] W. Vogel, *Glass chemistry*, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [120] C. Waelkens, K. Malfait, L.B.F.M. Waters, *ISO Observations of Isolated Herbig AE/BE Stars*, Ap&SS 255, 25 (1998).
- [121] F.E. Wagstaff, *Crystallization and melting kinetics of cristobalite*, J. Am. Ceram. Soc. 52, 12 (1969).
- [122] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing et al., *Ion beam induced amorphization in MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . I. Experimental and theoretical basis*, J. Non-Crystal. Solids 238, 198 (1998).
- [123] L.B.F.M. Waters, F.J. Molster, T. de Jong et al., *Mineralogy of oxygen-rich dust shells*, A&A 315, L361 (1996).
- [124] W.R. Webber, *A new estimate of the interstellar energy density and ionisation rate of galactic cosmic rays*, ApJ, 506, 329 (1998).
- [125] W. Wesch, O. Herre, P.I. Gaiduk et al., *Damage formation in InP due to high electronic excitation by swift heavy ions*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 146, 341 (1998).
- [126] A. Weigert, H.J. Wendker, *Astronomie und Astrophysik - ein Grundkurs*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1982).
- [127] W.B. White, B.A. De Angelis, *Interpretation of the vibrational spectra of spinels*, Spectrochim. Acta 23A, 985 (1967).
- [128] Q. Williams, *Infrared, Raman and optical spectroscopy of earth materials*, In: T.J. Ahrens (Hrsg.), *A handbook of physical constants: Mineral physics and crystallography (Vol.2)*, AGU Reference Shelf (1995).
- [129] D.H. Wooden, D.E. Harker, C.E. Woodward, *Silicate mineralogy of the dust in the inner coma of comet C/1995 01 (Hale-Bopp) pre- and post-perihelion*, ApJ 517, 1034 (1999).
- [130] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, New York (1999).



# Anhang A

## Reduzierte ISO-SWS01-Spektren (nach [25])

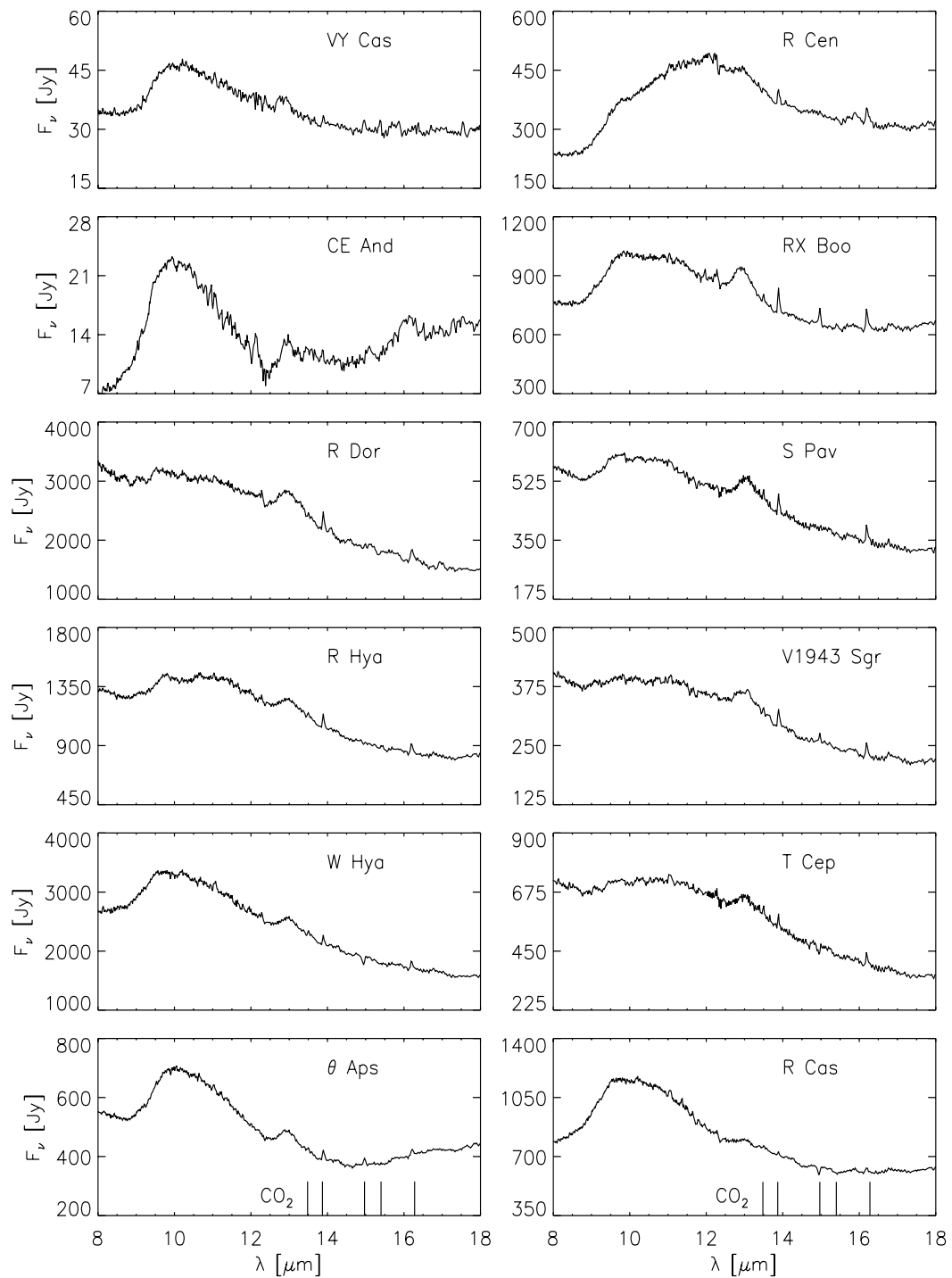
Die Belichtungszeit der Spektren wurde entsprechend der Sternhelligkeit gewählt. R Dor zum Beispiel, wurde mit der Scangeschwindigkeit 1 gemessen, wohingegen der schwächste Stern, CE And, mit der Scannergeschwindigkeit 4 gemessen wurde.

In Tabelle A.1 sind die Grundeigenschaften der Beispielsterne zusammengefasst: Spalte 3 und 4 enthalten die Pulsationseigenschaften der veränderlichen Sterne und ihre Periode. Die LRS-Klassen in Spalte 6 stammen aus dem LRS-Atlas (IRAS Science Team [88]). Die 12- $\mu\text{m}$ -Flussdichten ( $F_{12}$ ) wurden aus den ISO-Spektren nach der Reduktion der spektralen Auflösung zu  $R = 50$  gewonnen. Die Ausflussgeschwindigkeiten  $v_{\text{exp}}$  und die Massenverlustraten ( $dM/dt$ ) sind aus [59] entnommen. Die beiden letzten Spalten enthalten die spektrale Position und die Halbwertsbreite (FWHM) der 13- $\mu\text{m}$ -Bande in den Spektren.

**Tabelle A.1:** Grundeigenschaften der Beispielsterne

Name	IRAS-Name	Typ	Periode [d]	Spektral- typ	LRS- Klasse	$F_{12}$ [Jy]	$v_{\text{exp}}$ [km/s]	$dM/dt$ [ $M_{\odot}/\text{yr}$ ]	13 $\mu\text{m}$ -Bande [ $\mu\text{m}$ ]	FWHM [ $\mu\text{m}$ ]
VY Cas	00484+6238	SRb	100	M6–M7	22	38	–	$20 \times 10^{-8}$	12.9	0.6
CE And	01265+4624	Lb	–	M2	28	13	12	$10 \times 10^{-8}$	13.0	0.6
R Dor	04361–6210	SRb	338	M7	1n	5157	6	$7 \times 10^{-8}$	13.1	0.75
R Hya	13269–2301	M	389	M6e–M9e	15	1293	10	$9 \times 10^{-8}$	13.1	0.7
W Hya	13462–2807	SRa	361	M8e–M9e	02	2665	8	$7 \times 10^{-8}$	13.0	0.5
$\vartheta$ Aps	14003–7633	SRb	119	M3	22	734	6	$10 \times 10^{-8}$	13.0	0.6
R Cen	14129–5940	M	546	M4e–M8e	22	485	–	$7 \times 10^{-8}$	13.0	0.5
RX Boo	14219+2555	SRb	340	M7e–M9e	2n	895	10	$10 \times 10^{-8}$	13.0	0.6
S Pav	19510–5919	SRa	381	M7	14	502	9	$9 \times 10^{-8}$	13.1	0.7
V1943 Sgr	20038–2722	Lb	–	M8	15	359	7	$10 \times 10^{-8}$	13.0	0.7
T Cep	21088+6817	M	388	M6e	15	753	6	$8 \times 10^{-8}$	13.1	0.7
R Cas	23558+5106	M	430	M6e–M10e	24	868	12	$20 \times 10^{-8}$	13.1	0.5

Während einige der Sterne (wie CE And, W Hya,  $\vartheta$  Aps, RX Boo und R Cas) eine mehr oder weniger klassische Silikatemission aufweisen, gibt es auch den außergewöhnlichen (engl. peculiar) Fall von R Cen: Die Position des Maximums der Staubemission liegt hier bei 12  $\mu\text{m}$ . Eine mögliche Erklärung für diese seltsame spektrale Eigenart ist, dass ein Al-reicher Spinellstaub (wie z.B. Mg07) verantwortlich ist für *sowohl* die 12- als auch für die 13- $\mu\text{m}$ -Bande (siehe auch Abb. 5.4). In den meisten anderen ISO-Spektren (Abb. A.1) ist keine deutliche 12- $\mu\text{m}$ -Emissionsbande vorhanden.



**Abbildung A.1:** Die reduzierten ISO-SWS01-Spektren im 8–18- $\mu\text{m}$ -Wellenlängenbereich. Die Positionen der  $\text{CO}_2$ -Linien sind in der untersten Abbildung angegeben (nach [25]).

# Anhang B

## Implantation von Ionen in MgSiO<sub>3</sub>

Für die Ionenbestrahlungen an MgSiO<sub>3</sub>-Proben (Enstatit) wurden TRIM-Rechnungen mit dem Programm SRIM2000 [130] durchgeführt. Die Ionenarten und Ionenenergien wurden so gewählt, dass sich für verschiedene Ionen vergleichbare Eindringtiefen der Ionen ergaben. Die Amorphisierung von Enstatit wurde für 50 keV He<sup>+</sup>, 70 keV Li<sup>+</sup>, 400 keV Ne<sup>+</sup> und 400 keV Ar<sup>+</sup> untersucht. Im Rahmen der Untersuchungen sollte die Abhängigkeit der Amorphisierungsdosen des Minerals von der Ionenart und dem Verhältnis des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitt ermittelt werden.

Für die TRIM-Rechnungen wurden folgende Daten verwendet: Dichte  $\rho(\text{MgSiO}_3) = 3,2 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $N(\text{MgSiO}_3) = 9,77 \times 10^{22} \text{ Atome/cm}^3$ , Versetzungsenergie Mg: 25 eV/Atom, Versetzungsenergie Si: 15 eV/Atom, Versetzungsenergie O: 28 eV/Atom.

### 50 keV He<sup>+</sup>-Ionen:

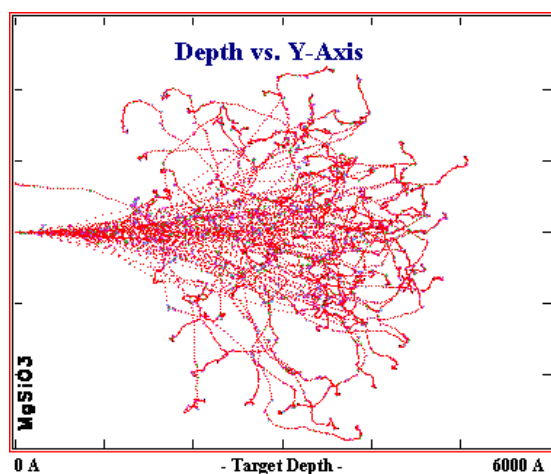


Abbildung B.1: Implantation von 50 keV He<sup>+</sup>-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

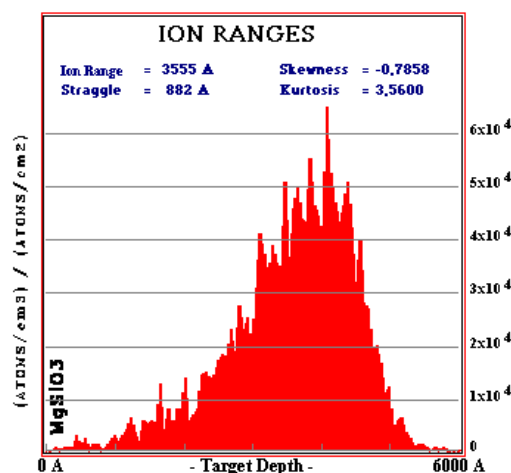


Abbildung B.2: Reichweiteverteilung von 50 keV He-Ionen, implantiert in MgSiO<sub>3</sub>.

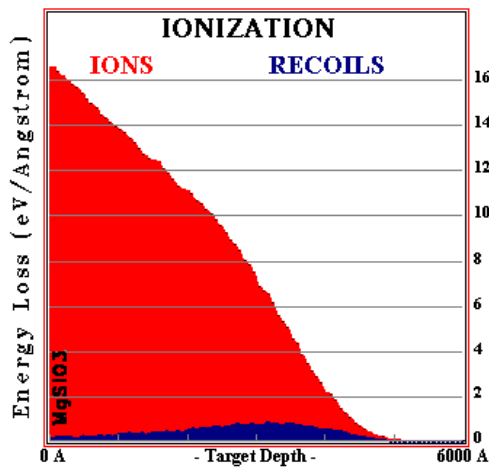


Abbildung B.3: Der elektronische Bremsquerschnitt  $S_e$  bei Implantation von 50 keV He-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

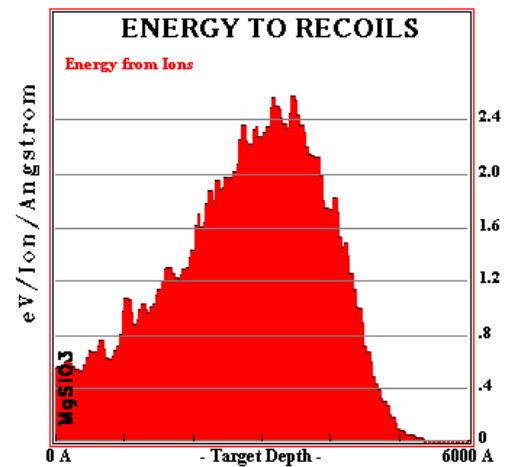


Abbildung B.4: Der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n$  bei Implantation von 50 keV He-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

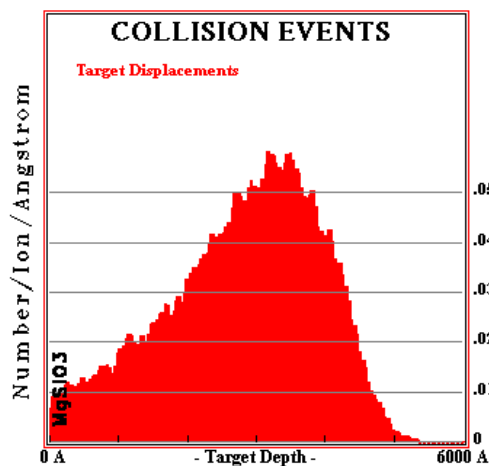


Abbildung B.5: Anzahl der Versetzungen von Atomen des Targets bei Implantation von 50 keV He-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

Implantation von 50 keV  $\text{He}^+$  in  $\text{MgSiO}_3$ :  
 Die Zahl der Versetzungen von Targetatomen pro Ion wurde zu  $N_{\text{Depl}} = 0,057 \text{ Ion}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  ermittelt. Das Verhältnis des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitt wurde zu  $S_n/S_e = 0,45$  bestimmt. Die maximale Eindringtiefe der Ionen beträgt ca. 500 nm.

## 70 keV Li<sup>+</sup>-Ionen:

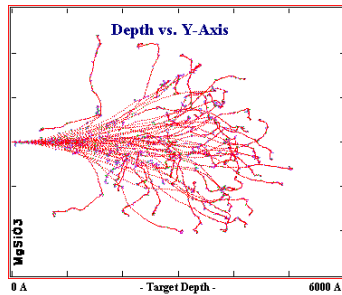


Abbildung B.6: Implantation von 70 keV Li-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

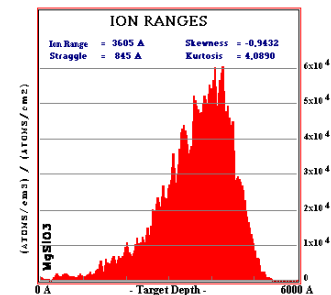


Abbildung B.7: Reichweiteverteilung von 70 keV Li-Ionen, die in MgSiO<sub>3</sub> implantiert wurden.

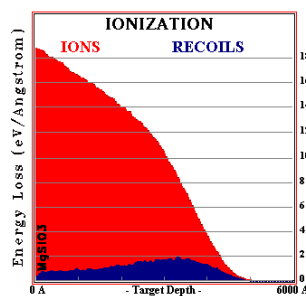


Abbildung B.8: Der elektronische Bremsquerschnitt  $S_e$  bei Implantation von 70 keV Li-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

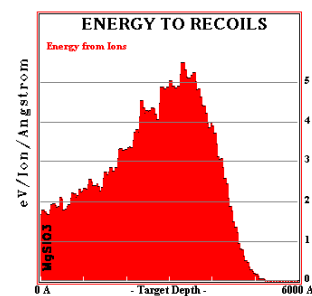


Abbildung B.9: Der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n$  bei Implantation von 70 keV Li-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

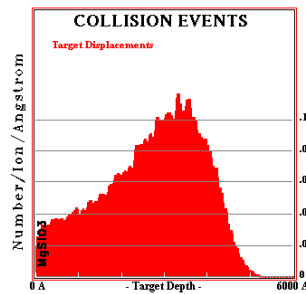


Abbildung B.10: Anzahl der Versetzungen von Targetatomen bei Implantation von 70 keV Li-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

Implantation von 70 keV Li<sup>+</sup> in MgSiO<sub>3</sub>:  
 Zahl der Versetzungen von Targetatomen pro Ion:  $N_{\text{Depl}} = 0,10 \text{ Ion}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Das Verhältnis des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitt wurde zu  $S_n/S_e = 0,58$  bestimmt. Die maximale Eindringtiefe der Li-Ionen beträgt ca. 500 nm.

## 400 keV $\text{Ne}^+$ -Ionen:

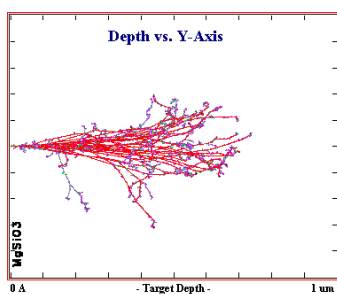


Abbildung B.11: Implantation von 400 keV Ne-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

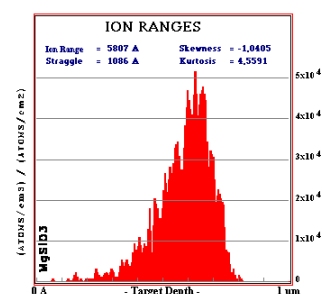


Abbildung B.12: Reichweiteverteilung von 400 keV Ne-Ionen bei Implantation in  $\text{MgSiO}_3$ .

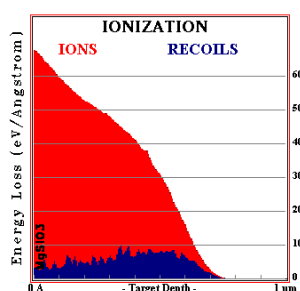


Abbildung B.13: Der elektronische Bremsquerschnitt  $S_e$  bei Implantation von 400 keV Ne-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

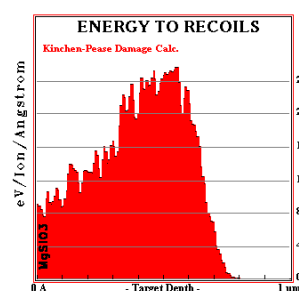


Abbildung B.14: Der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n$  bei Implantation von 400 keV Ne-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

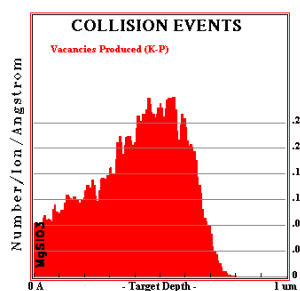


Abbildung B.15: Anzahl der Versetzungen von Atomen des Targets bei Implantation von 400 keV Ne-Ionen in  $\text{MgSiO}_3$ .

Implantation von 400 keV  $\text{Ne}^+$  in  $\text{MgSiO}_3$ :  
Zahl der Versetzungen von Targetatomen pro Ion:  $N_{\text{Depl}} = 0,44 \text{ Ion}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Das Verhältnis des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitt wurde zu  $S_n/S_e = 0,70$  bestimmt. Die maximale Eindringtiefe der Ne-Ionen beträgt ca. 700 nm.

## 400 keV Ar<sup>+</sup>-Ionen:

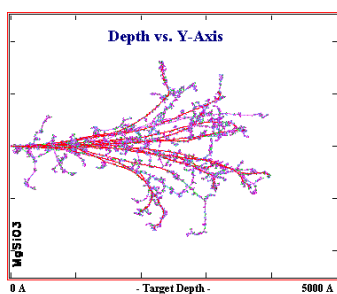


Abbildung B.16: Implantation von 400 keV Ar-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

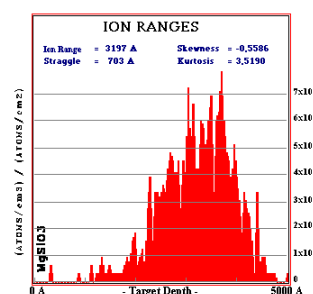


Abbildung B.17: Reichweiteverteilung von 400 keV Ar-Ionen bei Implantation in MgSiO<sub>3</sub>.

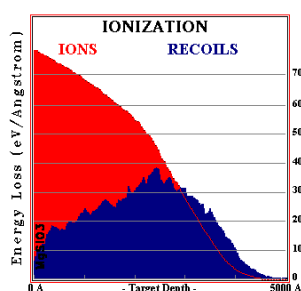


Abbildung B.18: Der elektronische Bremsquerschnitt  $S_e$  bei Implantation von 400 keV Ar-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

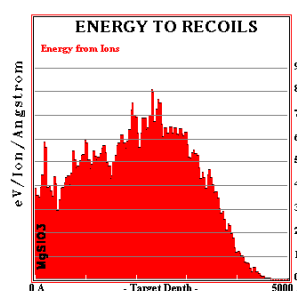


Abbildung B.19: Der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n$  bei Implantation von 400 keV Ar-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

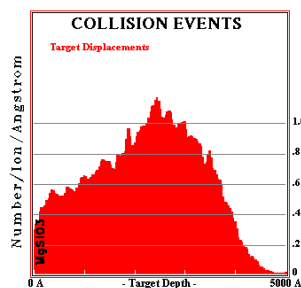


Abbildung B.20: Anzahl der Versetzungen von Targetatomen bei Implantation von 400 keV Ar-Ionen in MgSiO<sub>3</sub>.

Implantation von 400 keV Ar<sup>+</sup> in MgSiO<sub>3</sub>:  
Zahl der Versetzungen von Targetatomen pro Ion:  $N_{\text{Depl}} = 1,05 \text{ Ion}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Das Verhältnis des nuklearen zum elektronischen Bremsquerschnitt wurde zu  $S_n/S_e = 0,81$  bestimmt. Die maximale Eindringtiefe der Ar-Ionen beträgt ca. 475 nm.

# Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die nachstehend aufgeführten Personen haben in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Prof. Dr. Th. Henning (Astrophysikalisches Institut und Universitätssternwarte der Friedrich-Schiller-Universität Jena)  
Betreuung der Arbeit
- Prof. Dr. F. Kerschbaum und Dr. Th. Posch  
(Institut für Astronomie der Universität Wien)  
Bereitstellung und Analyse von Infrarotspektren astronomischer Objekte

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 3. Juli 2002

Dirk Fabian



# Lebenslauf

Dirk Fabian

geboren am 2. 10. 1971 in Schmölnn (Thür.)

ledig

- 1978 - 1988 Besuch der 10-klassigen Polytechnischen Oberschule in Schmölnn
- 1988 - 1990 Ausbildung zum Maschinen- und Anlagenmonteur
- 1990 - 1992 Abitur an der VHS in Schmölnn, gleichzeitig Zivildienst
- 1992 - 1998 Physikstudium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena  
Studienabschluss als Diplomphysiker, Titel der Diplomarbeit:  
„Erzeugung und Untersuchung amorpher Kohlenstoff-Nanopartikel  
durch Widerstandsverdampfung und Laserablation in Inertgas-  
und wasserstoffangereicherten Atmosphären.“
- 1998 - 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Astrophysikalischen Institut  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena und am  
Physikalischen Institut der Technischen Universität Chemnitz  
im Rahmen des DFG-Projekts „FIR-Spektroskopie von  
Laboranalogprodukten des kosmischen Staubes“  
und in der DFG-Forschergruppe „Laborastrophysik“
- 1998 - 2002 Promotionsstudium am Astrophysikalischen Institut der FSU Jena

Jena, den 3. Juli 2002

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Betreuer Herrn Prof. Henning für die Überlassung des interessanten Themas und die Betreuung der Arbeit danken. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Dorschner für steten Rat bei astronomischen Fragen.

Mein Dank gilt auch Prof. Wesch und Dr. Schrepel vom Institut für Festkörperphysik für die Unterstützung bei der Durchführung der Ionenbestrahlungsexperimente. Diese Untersuchungen wären sonst nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gilt Prof. Kerschbaum und Dr. Posch vom Institut für Astronomie der Universität Wien für die Zusammenarbeit und die Gastfreundschaft bei einem Besuch der Sternwarte Wien.

Meinen Kollegen Dr. Harald Mutschke und Dr. Cornelia Jäger möchte ich für die vielen Diskussionen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt den Kollegen Dominik Clement und Martin Fricke, die ebenfalls im Promotionsprozess standen und mir damit moralische Unterstützung boten.

Weiterhin bin ich Herrn Dipl.-Phys. Walther Teuschel und Frau Gabriele Born für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei Experimentaufbau, Messung und Präparation zu Dank verpflichtet.

Dank sagen möchte ich weiterhin allen anderen Kollegen der Arbeitsgruppe, die ebenso zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, sei es durch freundschaftliche Diskussionen oder moralische Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, Verwandten, sowie Freunden und Bekannten, die mich vorbehaltlos unterstützten.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der DFG-Projekte **Do 575/4-1** und **Do 575/4-2** durchgeführt.