

УДК 524.316.7-852-36

Особенности молекулярного состава атмосфер субзвезд

В. А. Захожай¹, С. И. Котелевский², Ю. Ф. Педаш²,
А. И. Писаренко¹, А. А. Яценко³

¹Астрономическая обсерватория Харьковского национального университета
61022, Харьков, ул. Сумская, 35

²Институт химии при Харьковском национальном университете
61077, Харьков, пл. Свободы, 4

³Национальный Научный Центр ХФТИ
61108, Харьков, ул. Академическая, 1

В приближении локального термодинамического равновесия проведены расчеты равновесных концентраций химических частиц в газовой смеси на основе водорода и гелия ($X = 0.70$, $Y = 0.27$, $Z = 0.03$), где для моделирования атмосфер и поверхностных слоев субзвезд взято по массе по одному проценту углерода, азота и кислорода. Рассмотрено 115 различных молекул, ионов и радикалов. Установлены основные химические формы существования тяжелых элементов. Определены концентрации ионных форм, обеспечивающие электронейтральность системы.

ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНОГО СКЛАДУ АТМОСФЕР СУБЗІРОК, Захожай В. А., Котелевський С. І., Педаш Ю. Ф., Писаренко А. І., Яценко О. О. — У наближенні локальної термодинамічної рівноваги проведено розрахунки концентрацій хімічних сполук у газовій суміші на основі водню та гелію ($X = 0.70$, $Y = 0.27$, $Z = 0.03$), куди для моделювання атмосфер і поверхневих шарів субзірок додано по одному масовому відсотку вуглецю, азоту та кисню. Враховано 115 різних молекул, іонів та радикалів. Визначено основні хімічні форми існування важких елементів. Одержано концентрації йонних форм, що забезпечують електричну нейтральність системи.

PECULIARITIES OF THE MOLECULAR ABUNDANCES IN THE ATMOSPHERES OF SUBSTARS, by Zakhozaj V. A., Kotelevskii S. I., Pedash Yu. F., Pysarenko A. I., Yatsenko A. A. — Equilibrium gas phase concentrations of molecular species are calculated within the LTE approximation in a H, He-based system ($X = 0.70$, $Y = 0.27$, $Z = 0.03$) with an addition of carbon, nitrogen, and oxygen, one percent by weight per element. In all 115 molecules, ions, and radicals are taken into account. The most abundant chemical species are determined for each elements. The ionic forms governing the charge balance in the system are also specified and discussed.

ВВЕДЕНИЕ

С середины 1980-х гг. интенсивно моделируется внутренняя структура субзвезд [23, 47]. Наибольшее развитие получили модели, описываемые политропными зависимостями [24]. Элементный состав недр субзвезд ожидается звездным, поскольку механизм их образования предполагается одинаковым. Моделирование внешних слоев субзвезд требует знания не только элементного, но и молекулярного состава, существенно влияющего на непрозрачность атмосферы субзвезд, которая определяет их эффективную температуру и светимость.

Проведенное нами [3] моделирование внутреннего строения субзвезд с учетом частичного вырождения электронов показало, что конечные радиусы субзвезд изменяются в значительных пределах и результаты отличаются от полученных из политропных моделей. Это существенно влияет на интерпретацию наблюдательных данных, из которых по светимостям субзвезд вычисляется эффективная температура. Поэтому ожидается, что знание молекулярного состава атмосфер субзвезд в сочетании с неполитропным моделированием внутренней структуры субзвезд позволит правдоподобнее определить эффективную температуру, а также вычислить коэффициент непрозрачности внешних слоев атмосфер субзвезд.

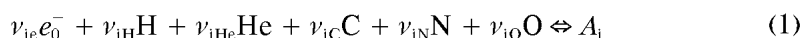
Результаты расчетов молекулярного состава звездного вещества [25, 31, 43, 59, 60, 63, 64] могут быть существенно дополнены и уточнены. К настоящему времени появились новые данные по структуре и спектроскопическим свойствам связанных состояний молекулярных систем [16, 17, 27, 29, 32, 33, 38, 39, 41, 46, 54, 58, 65, 66], что позволяет значительно повысить достоверность вычисляемых параметров химических равновесий в газовой фазе и, как следствие, получить надежные значения концентраций атомных, молекулярных, ионных и радикальных частиц.

МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве основной модели используется приближение локального термодинамического равновесия смеси идеальных газов. Принимается, что атомные и молекулярные частицы подчиняются статистике Максвелла — Больцмана, а для свободных электронов учитывается их квантовая природа в рамках статистики Ферми — Дирака [5]. Кроме того, для ионов и электронов вводится поправка на кулоновскую корреляцию по методу Дебая — Хюккеля (см. например, [5, 10]).

Рассматривается химический состав вещества в интервале плотностей $10^{-6} \leq \rho \leq 10^{-2}$ г/см³ и температур $1000 \leq T \leq 10000$ К. Ясно, что при таких условиях в газовой смеси типичного элементного состава $X = 0.70$, $Y = 0.27$, $Z = 0.03$ [25] могут быть многие тысячи устойчивых частиц. Мы ограничимся описанием результатов расчетов водородно-гелиевой смеси с примесью только атомов углерода, азота, кислорода. Весовые доли последних выбраны одинаковыми и равными 0.01.

Все многообразие химических реакций сведено к минимуму путем использования «атомно-электронного базиса» [11], когда рассматриваются только реакции образования сложных частиц из электронов и нейтральных атомов:



Здесь стехиометрические коэффициенты ν принимают целочисленные значения или нуль. Далее символы базисных элементов будем нумеровать буквой j ; количество базисных элементов обозначим через n (в выражении (1) их шесть), количество всех возможных частиц — m .

Каждой реакции типа (1) отвечает своя константа равновесия K_i , через которую выражается закон действующих масс и устанавливается соотношение между концентрациями реагирующих веществ. В теоретических расчетах равновесного состава газовых смесей при экстремальных условиях, когда приходится иметь дело с частицами разных типов и учитывать поправки на неидеальность, удобнее использовать не концентрации, а соответствующие абсолютные активности x_i . Они определяются через химический потенциал μ_i : $x_i \equiv \exp(\mu_i/kT)$ [14]. Концентрации n_i для статистики Максвелла—Больцмана выражаются через x_i следующим образом:

$$n_i(x_i) = \frac{Q_i}{\Lambda_i^3} x_i, \quad (2)$$

а для статистики Ферми—Дирака —

$$n_i(x_i) = \frac{2Q_i}{\sqrt{\pi}\Lambda_i^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp(\varepsilon)/x_i + 1}. \quad (3)$$

В формулах (2), (3) Q_i — внутренняя статистическая сумма частицы i , Λ_i — тепловая длина волны де Бройля: $\Lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i kT}$, m_i — масса частицы, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана. Условие химического равновесия в реакции типа (1) записывается аналогично концентрационному соотношению

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}}, \quad (4)$$

где K_i имеет максимально простой вид:

$$K_i = \exp(-\Delta E_i / kT).$$

Здесь ΔE_i есть изменение энергии в процессе реакции при $T = 0$ К ($\Delta E_i < 0$ при выделении энергии, $\Delta E_i > 0$ при поглощении энергии).

Определение равновесных концентраций всех возможных частиц осуществляется путем решения системы n нелинейных уравнений, отражающих закон сохранения количества атомных ядер и электронов:

$$n_j^0 = \sum_{i=1}^m \nu_{ij} n_i \left(K_i \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}} \right). \quad (5)$$

Неизвестными в (5) являются n равновесных абсолютных активностей исходных базисных частиц. С левой стороны стоят величины общего числа атомов элементов в единице объема:

$$n_j^0 = \rho \kappa_j / m_j,$$

где κ_j — массовая доля. Обсуждаемая система имеет то преимущество перед традиционно применяемыми концентрационными уравнениями, что позволяет одновременно работать с частицами, описываемыми различными статистиками, нужно только в соответствующих местах воспользоваться формулами типа (2) или (3).

Схема расчета равновесного состава через абсолютные активности может быть легко переведена для статистики Максвелла—Больцмана в обычную схему расчета через концентрации. Система уравнений (5) здесь записывается через концентрационные константы K_i^c следующим образом:

$$n_j^0 = \sum_{i=1}^m \nu_{ij} n_j = \sum_{i=1}^m \nu_{ij} K_i^c \prod_{j=1}^n n_j^{\nu_{ij}},$$

$$K_i^c = \frac{Q_i}{\Lambda_i^3} \prod_{j=1}^n \left(\frac{\Lambda_j^3}{Q_j} \right)^{\nu_{ij}} \exp(\Delta E_i / (kT)). \quad (6)$$

Приведем некоторые детали вычислений.

Внутренние статистические суммы в (2) вычислялись на основе молекулярных постоянных, взятых из справочных [1, 7, 8, 12, 13, 15] и оригинальных литературных источников ([16, 17, 27, 29, 32, 33, 38, 39, 41, 46, 54, 58, 65, 66] и др.) Предпочтение отдавалось экспериментальным величинам, полученным на основе спектральных измерений. При отсутствии экспериментальных данных привлекались результаты прецизионных квантовохимических расчетов.

Электронно-колебательно-вращательная статистическая сумма для каждого сорта химических частиц находилась в виде суммы колебательно-вращательных вкладов от всех электронных состояний атома или молекулы, расположенных в пределах 30000 см^{-1} от основного электронного состояния. Колебательно-вращательные вклады во внутреннюю статистическую сумму рассчитывались для многоатомных молекул в приближении «жесткий ротатор—гармонический осциллятор» (ЖРГО) [9], а для двухатомных — с учетом поправки на ангармоничность осциллятора, нежесткость ротатора и колебательно-вращательное взаимодействие по методу Майера—Гепперт-Майер (далее МГМ) [6, 9]. Заторможенное внутреннее вращение в многоатомных молекулах рассматривалось как отдельное колебание и учитывалось по Питцеру—Гвинну [9, 12].

Привлечение современных данных о геометрии, частотах колебаний и энергиях образования молекул (в частности, для возбужденных состояний), опубликованных уже после издания известных справочников [12, 13], позволило уточнить константы образования для многих астрофизически важных частиц, в том числе H_2^- [29, 46, 49], H_3^+ , H_5^+ [30, 52 и др.], H_3^- [50, 58], He^- [26, 41], He_2^+ [27, 32], He_2^- [17, 19, 46,], He_3^+ [16, 32], соединений элементов CH [39], NH_2 [65], CH_2^+ , H_2O^+ , NH_2^+ [54], кластерных форм углерода C_2 , C_2^+ , C_2^- , C_3 , C_3^+ , C_3^- . Впервые, насколько нам известно, рассмотрены равновесия с участием набора кластеров водорода, в том числе «четных», до H_6^+ включительно (данные взяты из работ [33, 40, 42, 51, 66]), а также протонированных форм многих сложных молекул [38 и др.]. Полная сводка уточненных молекулярных постоянных будет опубликована в отдельной работе.

Система уравнений (5) решалась градиентным методом Ньютона с обратной дихотомией [2]. Нижний предел температуры 1500 К ограничен сходимостью расчета в атомно-электронном базисе. В общей сложности в равновесии участвовало 115 сортов частиц, включая атомы и электронный газ. Расширение этого минимального набора до 125 частиц включением дополнительных, более сложных молекулярных форм практически не повлияло на результаты. Условие массовой эквивалентности тяжелых элементов $Z_C = Z_N = Z_O = 0.01$ соответствует относительному числу ядер каждого сорта $N_C : N_N : N_O = 8 : 7 : 6$. Такое соотношение выбрано нами на данном этапе исследования как модельное. Тестовые расчеты показали, что в случае стехиометрической эквивалентности $N_C = N_N = N_O$ основные закономерности химии элементов в приближении локального термодинамического равновесия существенно не изменяются.

Основные результаты расчетов для случая $X = 0.70$, $Y = 0.27$, $Z_C = Z_N = Z_O = 0.01$ представлены на рис. 1—5. Приведены концентрационные кривые для плотностей 10^{-4} и 10^{-6} г/см^3 , как более информативные.

В качестве моделей для выяснения особенностей взаимного влияния элементов были использованы чисто гелий-водородная система ($X = 0.73$, $Y = 0.27$; 21 частица), системы на основе водорода и гелия с добавками каждого из тяжелых элементов в отдельности ($X = 0.72$, $Y = 0.27$, $Z = 0.01$):

H + He + C (47 частиц), H + He + N (42 частицы) H + He + O (34 частицы), а также системы H + He + C + N (81 частица) и H + He + C + O (76 частиц) элементного состава $X = 0.71$, $Y = 0.27$, $Z_1 = Z_2 = 0.01$.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведен состав гелий-водородной подсистемы. Ранее система He + H неоднократно рассматривалась (см. [4, 44]). Здесь эта система расширена и дополнена новыми частицами: кластерами водорода (H_n^+) ($n = 1...6$) и (H_n^-) ($n = 1...3$), гелия (He_n^+) ($n = 1...3$) и (He_n^-) ($n = 1, 2$), а также молекулярными ионами HeH_2^+ и He_2H^+ . Теоретические и экспериментальные доказательства существования таких частиц, особенно для больших n , а также наборы молекулярных постоянных получены лишь в самое последнее время [16, 17, 27, 29, 30, 32, 33, 41, 42, 46, 51, 52, 58, 66].

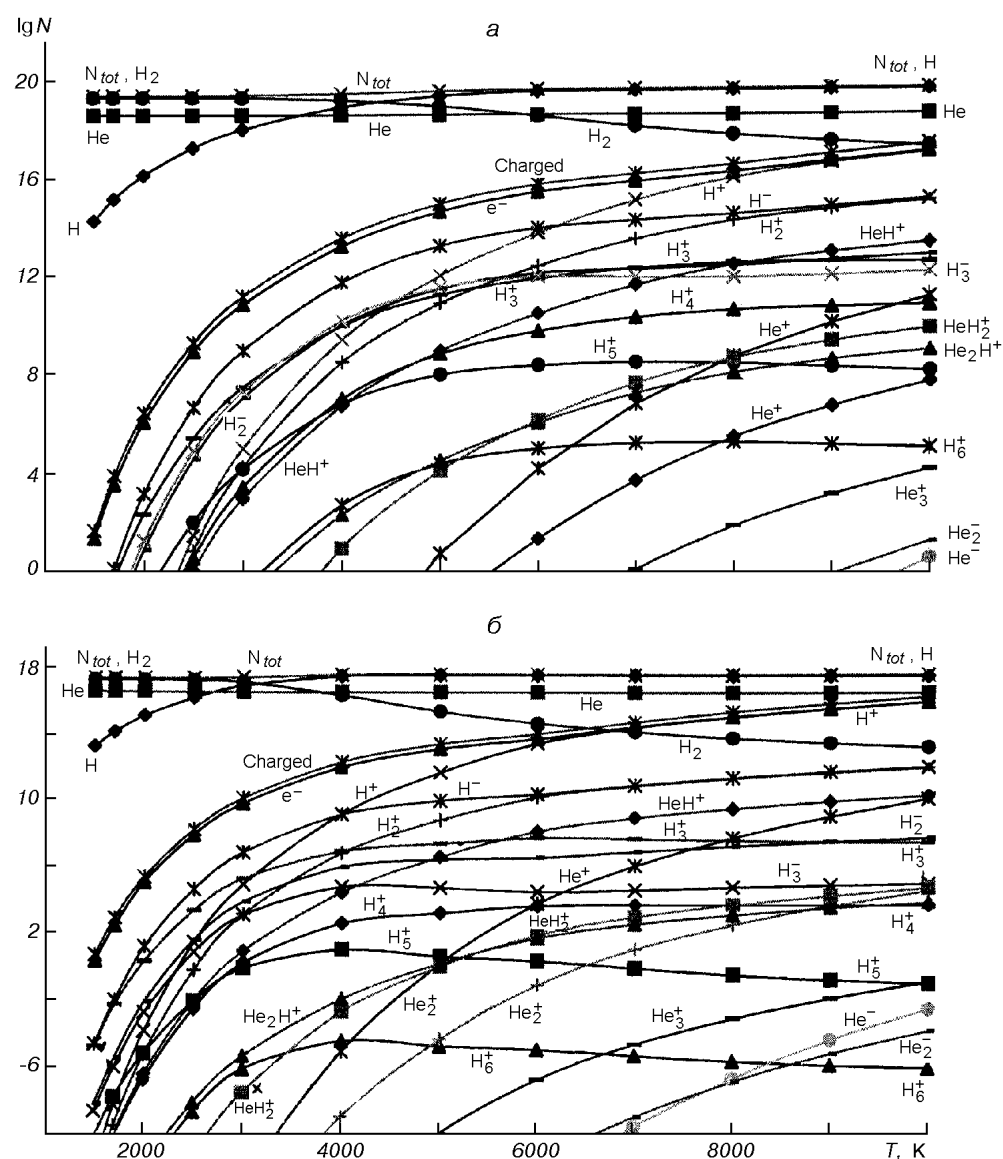


Рис. 1. Температурная зависимость равновесных концентраций частиц гелий-водородной подсистемы для плотностей 10^{-4} г/см³ (а) и 10^{-6} г/см³ (б)

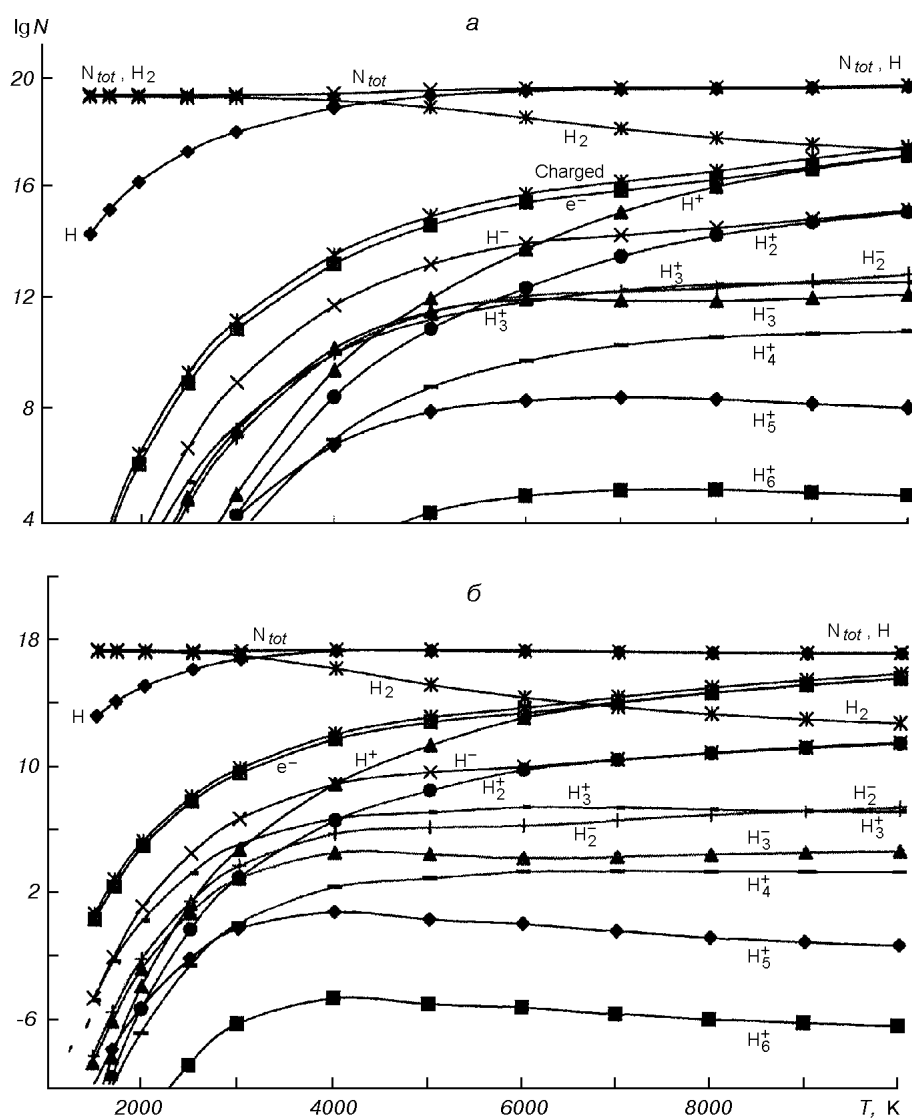


Рис. 2. Равновесные концентрации заряженных кластеров водорода H_n^+ и H_n^- в системе $H+He+C+N+O$ в зависимости от температуры при плотностях 10^{-4} г/см³ (а) и 10^{-6} г/см³ (б)

Расчет равновесного состава с учетом кластеров водорода (рис. 1, 2) показывает, что их роль в системе отнюдь нельзя считать пренебрежимо малой. Так, молекулярный ион H_3^+ при умеренных температурах является основным носителем положительного заряда среди всех гелий-водородных частиц, значительно превосходя по концентрации H^+ . Это справедливо даже для плотности 10^{-6} г/см³ при температурах ниже 3000 К. Далее, концентрация кластера H_5^+ в плотной смеси ($\rho = 10^{-2}$ г/см³) оказывается всего на порядок меньше, чем H_3^+ во всем исследуемом диапазоне температур (1500—10000 К). В целом распределение концентраций положительных кластеров (H_n^+) при низких температурах следует экспериментально установленному [42] четно-нечетному правилу: кластеры с $n = 2k + 1$ (основное состояние 1S) термодинамически устойчивее кластеров с $n = 2k$ (основное состояние 2S). В то же время ход температурной зависимости концентрации

для «четных» кластеров оказывается более крутым, что связано с наличием в колебательном спектре большего числа низких колебательных частот, учитываемых во внутренней статистической сумме. Поэтому с повышением температуры происходит инверсия кривых, в частности H_4^+ и H_5^+ , причем по мере снижения плотности точка инверсии смещается в область низких температур.

Особое значение для построения моделей звезд имеет надежная оценка равновесных концентраций отрицательных ионов системы $H + He$, поскольку связанно-свободные и свободно-свободные переходы на таких частицах являются общепризнанным основным источником непрерывного поглощения звездных атмосфер в ИК-диапазоне при температурах 2000 К и выше [18, 44, 45]. Следует отметить, что имеющиеся характеристики отрицательных атомных и молекулярных ионов состава $(H_n He_m)^-$, где $n, m \geq 0$, менее надежны, чем аналогичных положительных ионов. Несмотря на широкое обсуждение оптических свойств этих частиц [18, 21, 34—36, 44, 45], вопрос о существовании у них связанных состояний до сих пор остается открытым. Так, обычно приводимое в справочной литературе [7, 8, 15] положительное сродство к электрону атома He, как оказалось, относится не к основному состоянию этого атома 1S , а к его метастабильному parent-состоянию 3S . Нами использованы точные данные для сродства к электрону атома He из работ [26, 41]. Расчет состава с этими характеристиками показывает для иона He^- равновесную концентрацию на 8—15 (!) порядков ниже, чем для H^- , что ставит под сомнение вклад He^- в непрерывное поглощение звездных атмосфер с плотностью менее 0.1 г/см^3 при температурах до 10000 К.

Среди молекулярных ионов $(H_n He_m)^-$ пока экспериментально обнаружен лишь ион He_2^- [19]. Ионы H_2^- и H_3^- , а также HeH^- в аналогичных условиях наблюдать не удастся [20], а имеющиеся результаты квантовохимических расчетов [22, 28, 46, 49, 50, 58] не позволяют дать однозначного заключения об устойчивости их связанных состояний. Используемый в настоящей работе набор молекулярных постоянных в сочетании с приближением ЖРГО или МГМ обеспечивает скорее верхнюю оценку равновесных концентраций H_2^- и H_3^- . Из рис. 1, 2 видно, что роль этих частиц в подсистеме $H - He$ оказывается заметной. Так, ион H_3^- при плотности $10^{-2} - 10^{-3} \text{ г/см}^3$ и выше конкурирует со свободным электроном в качестве основного носителя отрицательного заряда в системе.

Рассмотрим кратко особенности химии тяжелых элементов как добавок в системе $H + He$. На рис. 3 приведены концентрационные кривые главных (доминирующих) химических форм для каждого из элементов H, He, C, N, O . Предсказываемое расчетом высокое содержание в газовой смеси молекул CO, CH_4, H_2O, NH_3 находится в качественном согласии с данными спектроскопических наблюдений атмосфер холодных звезд и субзвезд [37, 47, 53, 56, 61]. Полученные нами высокие концентрации молекул цианистого водорода HCN и ацетилена C_2H_2 , а также молекулярного диазота N_2 из спектров прямо не следуют и требуют дополнительной проверки. Согласно модельным представлениям о строении атмосферы карликовой субзвезды G1 229B [47], химическое равновесие должно сдвигаться от CH_4 к CO и от NH_3 к N_2 по мере продвижения от наружных (более холодных и разреженных) к более горячим и плотным внутренним слоям атмосферы. Наш же расчет, наоборот, предсказывает, что по мере снижения общей плотности преобладание молекул CO, HCN, C_2H_2 и N_2 должно наступать при все более низких температурах. В таком случае не совсем понятно, почему эти частицы не проявляют себя в спектрах наружных слоев атмосферы. Непротиворечивое объяснение возможно, если предположить для доступного наблюдению слоя

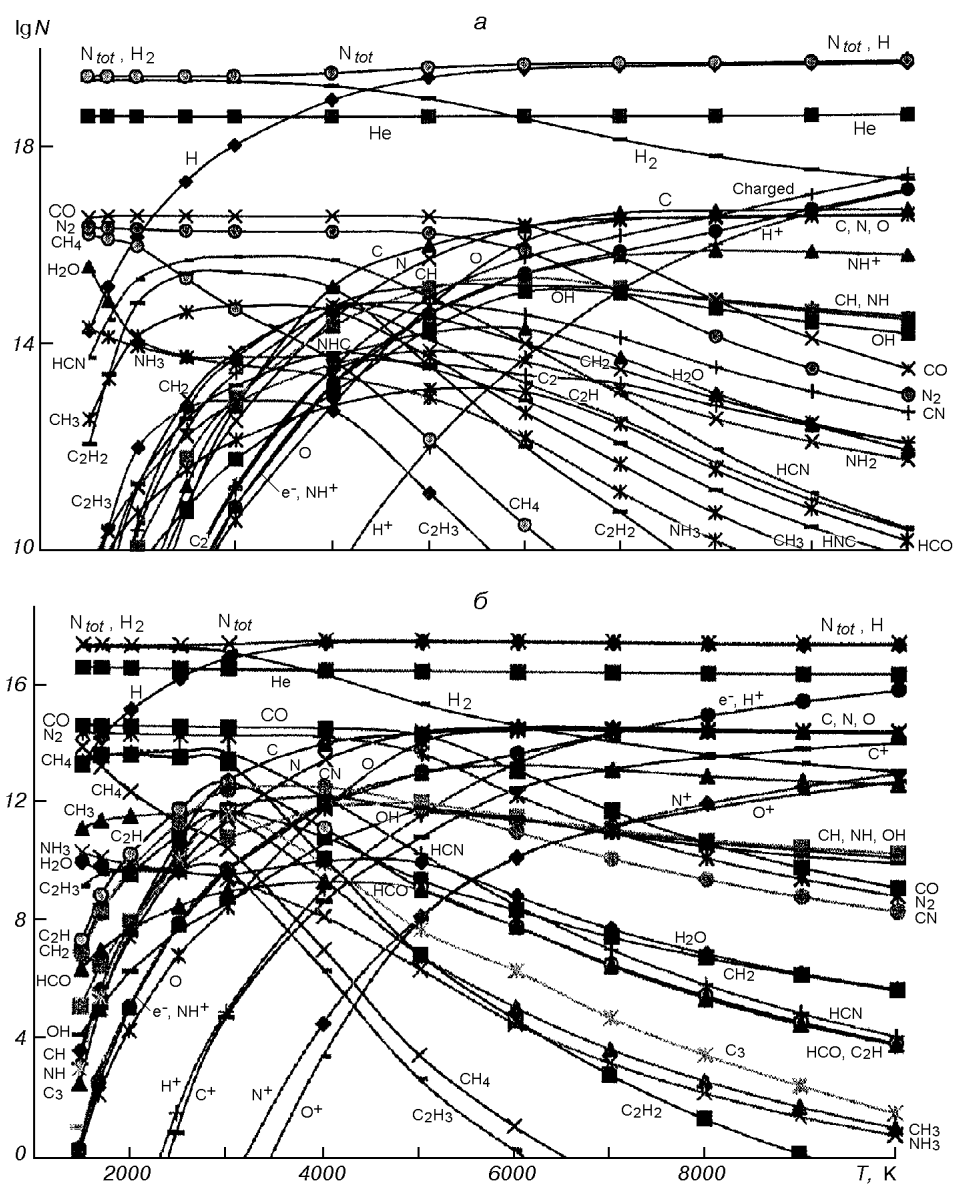


Рис. 3. Преобладающие химические формы элементов в диапазоне температур 1500—10000 К. Плотности те же, что на рис. 1, 2

атмосферы среднюю плотность более 10^{-4} — 10^{-3} г/см³.

Кроме этих основных форм тяжелых элементов и продуктов их термической диссоциации, расчет предсказывает достаточно высокое равновесное содержание в смеси более сложных органических и неорганических молекул и радикалов, таких как спирты CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, формил HCO , формальдегид HCHO , метиленимин CH_2NH и метиламин CH_3NH_2 , диазен N_2H_2 , гидразин N_2H_4 и гидросиламин NH_2OH , радикалы CH_2OH , CH_3O , кластерные формы углерода C_2 , C_3 , C_2H_X ($X = 1...6$) и т. д. Концентрационные кривые большинства этих частиц не приведены на рис. 3, поскольку они не принадлежат к числу доминирующих компонентов (максимальные концентрации их ниже на 5-7 порядков). Возможность образования сложных молекул в плотных слоях атмосфер холодных звезд при определенных

условиях качественно согласуется с расчетными данными других исследователей, даже полученными при несколько ином соотношении элементов. В частности, высокие относительные концентрации углеродсодержащих молекул CH_3OH , HCHO , C_2H_2 , C_2H и C_2 найдены авторами [28] также при $N_{\text{O}} > N_{\text{C}}$ и параметрах состояния, моделирующих атмосферы красных гигантов.

При сопоставлении результатов расчета равновесного состава смесей $\text{H} + \text{He} + \text{C} + \text{O}$ и $\text{H} + \text{He} + \text{C} + \text{N} + \text{O}$ с результатами для модельных систем $\text{H} + \text{He} + \text{C}$ и $\text{H} + \text{He} + \text{O}$ обнаруживается принципиально неаддитивное поведение элементов C и O , выражающееся в их сильном взаимном влиянии друг на друга и на химическое поведение невозмущенной водородно-гелиевой системы. Именно, в системах $\dots + \text{C} + \text{O} + \dots$ на концентрационной кривой H_2O (см. рис. 3) имеется глубокий провал при температурах 1500—5000 К, тогда как в системе без углерода эта кривая идет почти горизонтально. Положение провала приблизительно соответствует области преобладания CO , но в еще большей степени — всплеску концентраций HCN , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_3 , т. е. частично окисленных и кластерных форм углерода. Таким образом, химия кислорода в качестве добавки к системе $\text{H} + \text{He}$ существенно зависит от наличия C . В то время как без углерода кислород расходуется на окисление водорода с образованием H_2O , при наличии в системе углерода (даже при огромном избытке водорода!) окислению преимущественно подвергаются атомарный углерод и метан, концентрация которых в указанном диапазоне температуры также уменьшается довольно резко. Накопление кластерных форм углерода, по-видимому, как раз и является следствием рекомбинации и частичного гидрирования первичных продуктов окисления.

Отмеченная неаддитивность должна сильно сказываться на механизмах и кинетике образования отдельных сортов частиц, что служит оправданием принятого в литературе способа рассмотрения химии основных элементов типа *carbon chemistry of oxygen-rich circumstellar envelopes* [63, 64] и т. д.

Элементы C и N при их сочетании также обнаруживают признаки неаддитивного поведения (плечо на концентрационной кривой NH_3 и т. д.), хотя и выраженные в значительно меньшей степени.

Далее рассмотрим особенности ионизационного равновесия в системе $\text{H} + \text{He} + \text{C} + \text{N} + \text{O}$ и возможную роль тяжелых элементов в этом процессе (рис. 4). (Из общих соображений и модельных оценок [59] следует, что вклад элементов C , N , O в баланс заряда может быть значительным, в силу меньшего потенциала ионизации и большего сродства к электрону их атомов и некоторых соединений по сравнению с атомами H и He).

Расчет состава чисто гелий-водородной системы показывает, что основным носителем отрицательного заряда в ней является свободный электрон (лишь при плотности порядка 10^{-2} г/см³ конкуренцию ему составляет H_3^- , как отмечалось выше). Среди положительных ионов основную роль играют H_3^+ и H^+ , относительные вклады которых определяются плотностью и температурой [4, 44].

Во всех модельных системах с участием тяжелых элементов, как следует из расчета, главной отрицательной частицей неизменно оказывается свободный электрон. Из соединений элементов определенную конкуренцию ему способен составить только ион CN^- , и то лишь при плотности более 10^{-2} г/см³. Иначе обстоит ситуация с положительными ионами. Модельные расчеты показывают, что равновесная концентрация свободных электронов при введении элементов O и (особенно) N в систему $\text{H}-\text{He}$ становится на несколько порядков выше, чем в невозмущенной системе. Из рис. 1 и 2 видно, что одних только гелий-водородных положительных ионов совершен-

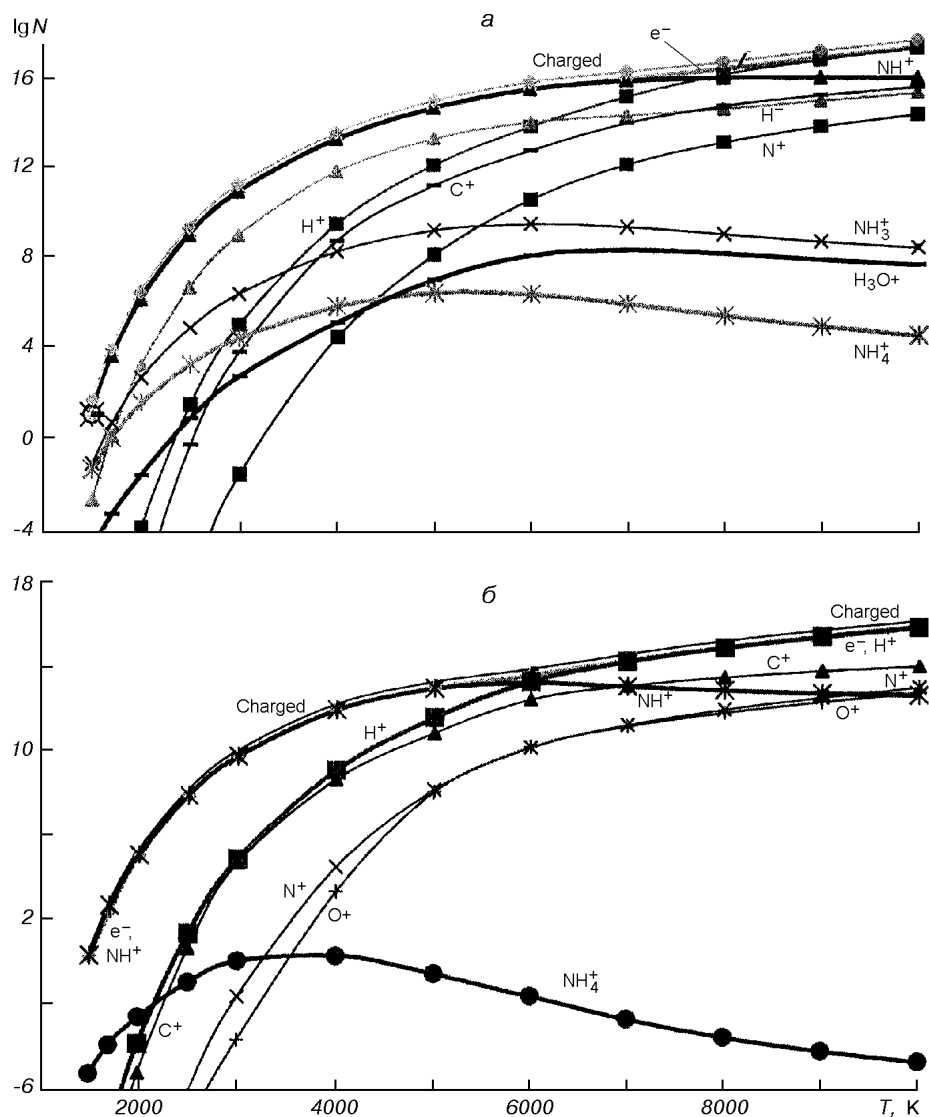


Рис. 4. Равновесные концентрации частиц, определяющих баланс электронейтральности в системе $\text{H}+\text{He}+\text{C}+\text{N}+\text{O}$ при плотностях 10^{-4} г/см^3 (а) и 10^{-6} г/см^3 (б)

но недостаточно, чтобы обеспечить электронейтральность системы, за исключением температур, превышающих 6000 К.

Как показали модельные расчеты, очень эффективным противоионом к свободному электрону может служить одна из протонированных форм (так называемая сопряженная кислотная форма) доминирующего компонента примесного тяжелого элемента. Для этого соответствующая основная форма должна обладать двумя свойствами: высокой равновесной концентрацией и большим сродством к протону. В системе с одним кислородом таким требованиям удовлетворяет молекула H_2O (противоион к электрону — ион гидроксония H_3O^+), в системе с азотом — сразу две частицы: при низких температурах (до 1500—2000 К, в зависимости от плотности) — NH_3 (противоион к электрону — ион аммония NH_4^+), а далее в очень широком интервале температур вплоть до 6000—8000 К — атомарный азот (противоион — NH^+). Уровень, на котором устанавливается ионизационное равнове-

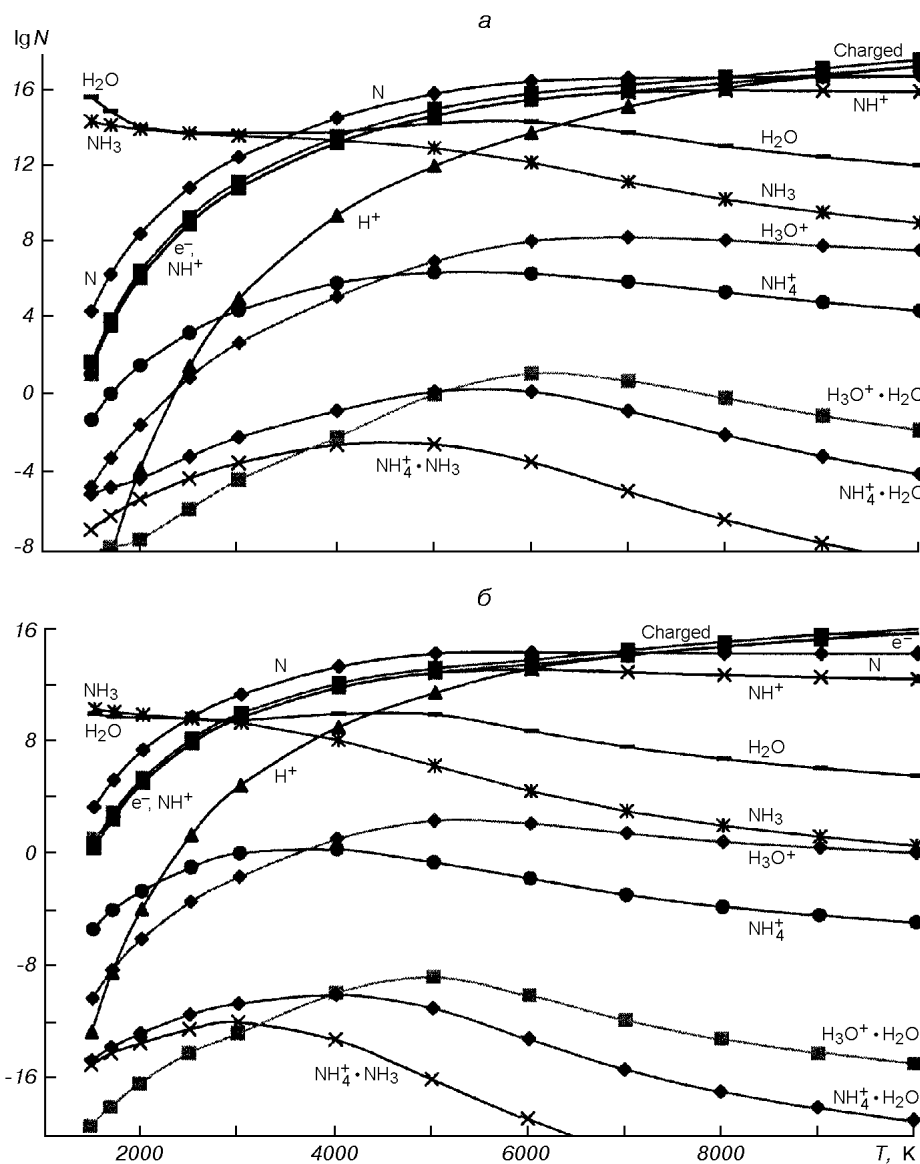


Рис. 5. Сравнительные концентрации свободных ионов $\text{NH}_4^+\text{H}_3\text{O}^+$ и их комплексов 1:1 с молекулами NH_3 и H_2O в системе $\text{H}+\text{He}+\text{C}+\text{N}+\text{O}$ при плотностях 10^{-4} г/см³ (а) и 10^{-6} г/см³ (б)

сие в возмущенной системе, определяется тем, в какой степени основная форма противоиона обладает вышеупомянутыми двумя свойствами. Азотсодержащие частицы NH_3 и N , при сопоставимых концентрациях, имеют гораздо большее сродство к протону, чем молекула H_2O , поэтому в системе $\text{H} + \text{He} + \text{C} + \text{N} + \text{O}$ ионизационное равновесие контролируется исключительно ионами NH_4^+ и NH^+ , о чем говорит совпадение концентрационных кривых электрона и противоиона к нему на широком интервале температур (рис. 4). На фоне азота влияние кислорода на ионизационное равновесие почти незаметно (видно, что наклон кривой H_3O^+ не позволяет ей повлиять на баланс даже при очень низких температурах). Углерод не предоставляет в систему частицы, способной эффективно нести положительный заряд, и его вклад в баланс во всех случаях мал.

Вблизи 10 000 К, когда ион NH^+ термически диссоциирует, электронейтральность системы $\text{H} + \text{He} + \text{C} + \text{N} + \text{O}$ обеспечивается частицами H^+ и e^- , а возмущение со стороны тяжелых элементов исчезает.

Поскольку предварительный расчет показал определяющую роль кислотно-основных взаимодействий в системе на положение ионизационного равновесия, в дальнейшем нами учтена возможность протонирования и других, прежде всего азотсодержащих, оснований: CH_3NH_2 , CH_2NH , N_2H_2 , N_2H_4 , NH_2OH . Довольно неожиданно концентрация и соответственно влияние на общий баланс протонированного метиленимина CH_2NH_2^+ при плотности ниже 10^{-2} г/см³ и температурах до 3000—3500 К оказались даже больше, чем у иона аммония. Протолитические равновесия других перечисленных молекул из-за невысокой концентрации свободных оснований заметной роли не играют.

Наконец, в расчете учтена и возможность координации ионов NH_4^+ и H_3O^+ со свободными молекулами H_2O и NH_3 в протонированные комплексы. Поиски водородосвязанных димеров, прежде всего нейтральных, в атмосферах холодных звезд и плотных облаках пока не увенчались успехом [57], хотя вклад подобных комплексов в непрерывное поглощение холодных газовых смесей предполагается значительным [62]. Представляло интерес оценить долю «сольватированных» ионов NH_4^+ и H_3O^+ , поскольку димерные кластеры $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$, $\text{NH}_4^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ хорошо исследованы, имеют вполне определенную геометрию и довольно большую энергию связи (порядка 25—35 ккал/моль). Полученное соотношение концентраций свободных и сольватированных ионов представлено на рис. 5. Видно, что гидратация вносит более заметный вклад, чем координация с молекулами NH_3 . Если при плотности 10^{-6} г/см³ сольватацией можно пренебречь, то при 10^{-4} г/см³ и 1500 К гидратные комплексы образуют около 0.1 % ионов NH_4^+ и H_3O^+ . В смеси с плотностью 10^{-2} г/см³ (на рисунке не показана) гидратированию подвергаются уже около 10 % этих ионов.

Таким образом, можно ожидать, что в доступных наблюдению слоях атмосфер субзвезд со средней плотностью 10^{-3} г/см³ при температурах порядка около 1000 К значительная доля ионов NH_4^+ и H_3O^+ может находиться не в свободном, а в гидратированном виде.

Авторы благодарны проф. Такаши Цуи и проф. Дидье Саумону за любезно предоставленные материалы их последних исследований.

1. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969.—772 с.
2. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. — М.: Мир, 1988.— 440 с.
3. Захожай В. А., Писаренко А. И., Яценко А. А. Внутреннее строение субзвезд. Модели и проблемы теории вещества // Кинематика и физика небес. тел.—1999.—15, № 3.— С. 206—214.
4. Захожай В. А., Писаренко А. И., Яценко А. А. и др. Химическое равновесие в атмосферах водородно-гелиевых субзвезд // Кинематика и физика небес. тел.—1999.—15, № 5.— С. 516—522.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Б. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1978.—Ч. 1.—584 с.
6. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. — М.: Мир, 1980.—544 с.
7. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Энергоатомиздат, 1980.—240 с.
8. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986.—344 с.
9. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. — М.: Высш. шк., 1982.—455 с.
10. Теплофизические свойства рабочих сред газозофазного ядерного реактора / Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Красников Ю. Г. и др. — М.: Атомиздат, 1980.—304 с.

11. *Термодинамические* и теплофизические свойства продуктов сгорания. — М.: ВИНТИ, 1971.—Т. 1. Методы расчета / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин, В. А. Худяков.—266 с.
12. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978—1979.—Т. 1, кн. 1.—1978.—496 с.; кн. 2.—328 с.; Т. 2, кн. 1.—1979.—440 с.; кн. 2.—344 с.
13. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. — М.: Мир, 1984.—Ч. 1.—408 с.; Ч. 2.—368 с.
14. *Эбелинг В., Крефт В., Кремл Д.* Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. — М.: Мир, 1976.—262 с.
15. *Энергии* разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев Ю. А. и др. — М.: Наука, 1974.—351 с.
16. *Ackertman J., Hogreve H.* A CI study of the ground state potential energy surface of He_3^+ // *Mol. Phys.*—1989.—68, N 2.—P. 279—294.
17. *Adamowicz L., Pluta T.* Metastable He_2^- ions formed by two-electron attachment to the excited He_2^+ // *Phys. Rev. A.*—1991.—44, N 5.—P. 2860—2867.
18. *Alexander D. A.* Low-temperature Rosseland opacity tables // *Astrophys. J. Suppl. Ser.*—1975.—29, N 290.—P. 363—374.
19. *Bae Y. K., Coggiola M. J., Peterson J. R.* Observation of the molecular helium negative ion He_2^- // *Phys. Rev. Lett.*—1984.—52, N 9.—P. 747—50.
20. *Bae Y. K., Coggiola M. J., Peterson J. R.* Search for molecular hydrogen(1-) (H_2^-), triatomic hydrogen(1-) (H_3^-), and other metastable negative ions // *Phys. Rev. A.*—1984.—29, N 5.—P. 2888—2890.
21. *Bell K. L.* The free-free absorption coefficient of the negative ion of molecular hydrogen // *J. Phys. B.*—1980.—13, N 9.—P. 1859—1865.
22. *Bendazzoli G. L.* Is HeH^- a stable system? // *Chem. Phys.*—1997.—215, N 2.—P. 217—226.
23. *Burrows A., Hubbard W. B., Lunine J. I.* Theoretical models of very low mass stars and brown dwarfs // *Astrophys. J.*—1989.—345, N 2.—P. 939—958.
24. *Burrows A., Liebert J.* The science of brown dwarfs // *Rev. Mod. Phys.*—1993.—65.—P. 301—336.
25. *Burrows A., Sharp C. M.* Chemical equilibrium abundances in brown dwarfs and extrasolar giant planet atmospheres // *Astrophys. J.*—1998.—512, N 2.—P. 843—863.
26. *Bylicki M., Pestka G.* Bound states of He^- // *J. Phys. B.*—1996.—29, N 9.—P. L353—L359.
27. *Cencek W., Rychlewski J.* Benchmark calculations for He_2^+ and LiH molecule using explicitly correlated Gaussian functions // *Chem. Phys. Lett.*—2000.—320, N 5-6.—P. 549—552.
28. *Charnley S. B., Tielens A. G. G. M., Kress M. E.* Organic molecules in oxygen-rich circumstellar envelopes: Methanol and hydrocarbons // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*—1995.—274, N 3.—P. L53—L57.
29. *De Rose E. F., Gislason E. A., Sabelli N. H., Sluis K. M.* A theoretical investigation of $2\Sigma_u^+$ resonance states of H_2^- // *J. Chem. Phys.*—1987.—88, N 8.—P. 4878—4883.
30. *Farizon M., Chermette H., Farizon-Mazuy B.* Structure and energetics of hydrogen clusters. Structures of H_1^+ and H_3^+ . Vibrational frequencies and infrared intensities of the H_{2n+1}^+ clusters ($n = 2-6$) // *J. Chem. Phys.*—1992.—96, N 2.—P. 1325—1332.
31. *Gustaffson B.* Molecules in stellar atmospheres // *Astrophys. Space Sci.*—1998.—255, N 1-2.—P. 241—249.
32. *Haberland H., van Issendorf B., Frochtenicht R., Toennies J. P.* Absorption spectroscopy and photodissociation dynamics of small helium cluster ions // *J. Chem. Phys.*—1995.—102, N 22.—P. 8773—8779.
33. *Jiang G., Wang H. Y., Zhu Z. H.* Geometrical configurations of H_4^+ and the Jahn-Teller effect // *Chem. Phys. Lett.*—1998.—284, N 3-4.—P. 267—272.
34. *John T. L.* The free-free transitions of atomic and molecular negative ions in the infrared // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*—1975.—170, N 1.—P. 5—6.
35. *John T. L.* The free-free absorption coefficients of the negative ion of molecular hydrogen in the far-IR spectrum // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*—1994.—269, N 4.—P. 865—870.
36. *John T. L.* Absorption coefficients of the negative helium ion // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*—1994.—269, N 4.—P. 871—878.
37. *Jones H. R. A., Longmore A. J., Allard F., et. al.* Water vapor in cool dwarf stars // *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*—1995.—277, N 3.—P. 767—776.
38. *Jursic B. S.* Density functional theory and complete basis set ab initio evaluation of proton affinity for some selected chemical systems // *THEOCHEM.*—1999.—487, N 1-2.—P. 193—203.
39. *Kalamos A.* An accurate description of the ground and excited states of CH // *J. Chem. Phys.*—1999.—111, N 21.—P. 9536—9548.

40. *Kirchner N. J., Bowers M. T.* An experimental study of the formation and reactivity of ionic hydrogen clusters: The first observation and characterization of the even clusters H_4^+ , H_6^+ , H_8^+ , and H_{10}^+ // *J. Chem. Phys.*—1987.—86, N 3.—P. 1301—1310.
41. *Kristensen P., Pedersen U. V., Petrunin V. V., Andersen T.* Binding energy of the metastable He^- ion // *Phys. Rev. A.*—1997.—55, N 2.—P. 978—983.
42. *Kurosaki Y., Toshiyuki T.* An ab initio molecular orbital study of even-membered hydrogen cluster ions H_6^+ , H_8^+ , H_{10}^+ , H_{12}^+ , and H_{14}^+ // *J. Chem. Phys.*—1998.—109, N 11.—P. 4327—4334.
43. *Larson F., Oloffson H., Eriksson K., Gustaffson B.* Molecules in circumstellar envelopes of carbon stars // *Astrophys. Space Sci.*—1997.—251, N 1-2.—P. 235—238.
44. *Lenzuni P., Chernoff D. F., Salpeter E. E.* Rosseland and Planck mean opacities of a zero-metallicity gas // *Astrophys. J. Suppl. Ser.*—1991.—76, N 2.—P. 759—801.
45. *Lenzuni P., Saumon D.* Hydrogen opacities at high densities // *Rev. Mexicana Astron. Astrof.*—1992.—23 (Num. Espec.)—P. 222—230.
46. *Lin Y., Li C. D.* Calculations of some weakly bound diatomic molecular negative ions // *Phys. Rev. A.*—1999.—60, N 3.—P. 2009—2014.
47. *Marley M. S., Saumon D., Guillot T., et al.* Atmospheric, evolutionary, and spectral models of the brown dwarf Gliese 229B // *Science.*—1996.—272.—P. 1919—1921.
48. *Matsuura M., Yamamura I., Murakami H., et al.* Water vapor absorption in early M-type stars // *Astron. and Astrophys.*—1999.—348, N 2.—P. 579—583.
49. *McWeeny R.* The electron affinity of hydrogen: a valence bond study // *THEOCHEM.*—1992.—93.—P. 403—413.
50. *Michels H. H., Montgomery J. A.* The electronic structure and stability of the H_3^- anion // *Chem. Phys. Lett.*—1987.—139, N 6.—P. 535—539.
51. *Montgomery J. A., Michels H. H.* On the structure of the ground state of H_6^+ // *J. Chem. Phys.*—1987.—87, N 1.—P. 771—773.
52. *Okumura M., Yeh L. I., Lee Y. T.* Infrared spectroscopy of the cluster ions $H_3^+(H_2)_n$ // *J. Chem. Phys.*—1988.—88, N 1.—P. 79—91.
53. *Oppenheimer B. R., Kulkarni S. R., Mattheus K., van Kerkwijk M. H.* The spectrum of the brown dwarf Gliese 229B // *Astrophys. J.*—1998.—502, N 2.—1998.—P. 932—943.
54. *Osmann G., Bunker P. R., Kraemer W. P., Jensen P.* Coulomb explosion imaging: the CH_2^+ , H_2O^+ and NH_2^+ ions as benchmarks // *Chem. Phys. Lett.*—2000.—318, N 5-6.—P. 597—606.
55. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R., Anjaneyulu S.* Bond dissociation energy of astrophysically important molecules // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.*—1999.—61, N 5.—P. 711—713.
56. *Saumon D., Geballe T. R., Leggett S. K., et al.* Ammonia in the T dwarf Gliese 229B // *From Giant Planets to Cool Stars. ASP Conference Series / Eds C. A. Griffith, M. S. Marley.* — 2000 (in press).
57. *Scherer M., Havenith M., Mauersberger R., Wilson T. L.* A search for $(H_2O)_2$ in the Galaxy and toward comet Hale-Bopp // *Astron. and Astrophys.*—1998.—335, N 3.—P. 1070—1076.
58. *Staerck J., Meyer W.* Ab initio potential energy surface for the collisional system $H^- + H_2$ and properties of its van der Waals complex // *Chem. Phys.*—1993.—176, N 1.—P. 83—95.
59. *Tsuji T.* The atmospheric structure of late-type stars. I. Physical properties of cool gaseous mixtures and the effect of molecular line absorption on stellar opacities // *Publ. Astron. Soc. Jap.*—1966.—18, N 3.—P. 127—173.
60. *Tsuji T.* Molecular abundances in stellar atmospheres. II // *Astron. and Astrophys.*—1973.—23, N 3.—P. 411—431.
61. *Tsuji T.* Molecules in atmospheres of brown dwarfs // *Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra. ASP Conference Series / Eds A. J. Sauval, R. Blomme, N. Grevesse.* — 1995.—81.—P. 566—567.
62. *Vigasin A. A.* Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes // *J. Quantit. Spectrosc. Radiative Transfer.*—2000.—64, N 1.—P. 25—40.
63. *Willacy K., Millar T. J.* Carbon chemistry of oxygen-rich circumstellar envelopes // *Astrophys. Space Sci.*—1997.—251, N 1-2.—P. 281—284.
64. *Willacy K., Millar T. J.* Chemistry of oxygen-rich circumstellar envelopes // *Astron. and Astrophys.*—1997.—324, N 1.—P. 237—248.
65. *Yamaguchi Y., Hoffmann B. C., Stephens J. C., Schaefer H. F.* Three lowest-lying electronic states of NH_2 // *J. Phys. Chem. A.*—1999.—103, N 38.—P. 7701—7708.
66. *Zhifang P., Borkman R. F.* Ab initio calculation of vibrational frequencies, infrared intensities, and structures for H_4^+ , LiH_3^+ , $Li_2H_2^+$, and Li_4^+ , and deuterated analogs // *J. Chem. Phys.*—1994.—101, N 9.—P. 7782—7787.

Поступила в редакцию 13.10.00