

УДК 524.318-852-473:541.121

С. І. Котелевський¹, Ю. Ф. Педаш¹, В. А. Захожай², А. І. Писаренко²

¹Науково-дослідний інститут хімії
Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна,
61077, Харків, майд. Свободи, 4

²Науково-дослідний інститут астрономії
Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна,
61022, Харків, вул. Сумська, 35

Особенности химической та ионизационной равновесия у атмосферах субзвезд солнечного элементного состава при низких температурах

Метод обчислення рівноважного складу шляхом послідовного зсуву реакцій у варіанті Круїза адаптовано до розрахунку концентрацій іонних і молекулярних спечій у газоподібній системі на основі Гідрогену та Гелію з домішками елементів другого періоду. Досліджено хімічну рівновагу з урахуванням іонізації у модельних атмосферах холодних субзоряних об'єктів сонячного елементного складу з температурою фотосфери 500—1500 К. Піддано аналізу залежності концентрацій окремих сполук від температури і густини, а також еволюційні тенденції на модельному треку.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ В АТМОСФЕРАХ СУБЗВЕЗД СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ, Котелевский С. И., Педаш Ю. Ф., Захожай В. А., Писаренко А. И. — Метод расчета равновесного состава путем последовательного сдвига реакций в варианте Круиза адаптирован к расчету концентраций ионных и молекулярных соединений в газообразной системе на основе водорода и гелия с добавками элементов второго периода. Исследованы химические равновесия с учетом ионизации в модельных атмосферах холодных субзвездных объектов солнечного элементного состава с температурой фотосферы 500—1500 К. Проанализированы зависимости концентраций отдельных соединений от температуры и плотности, а также эволюционные тенденции на модельном треке.

PECULIARITIES OF CHEMICAL AND IONIZATION EQUILIBRIA IN ATMOSPHERES OF SUBSTARS OF SOLAR ELEMENTAL ABUNDANCES AT LOW TEMPERATURES, by Kotelevskii S. I., Pedash Yu. F., Zakhochaj V. A., Pysarenko A. I. — A method of computing chemical equilibrium

abundances through successive reaction adjustment in its Cruise version is adapted to treat ion and molecular abundances in gaseous system composed of Hydrogen and Helium with minor additives of second row elements. Equilibrium abundances with allowance for ionization have been studied in model atmospheres of cool substellar objects with solar elemental abundances with temperature of photosphere ca. 500—1500 K. Temperature and density dependencies as well as evolutionary trends are considered for abundances of individual species.

ВСТУП

Хімія субзірок становить великий інтерес з точки зору загальної астрофізики. Зіставлення модельних уявлень [21, 22, 32] зі спектроскопічними даними спостережень кандидатів у «коричневі карлики» [34, 35, 37, 42] надає важливу інформацію про будову внутрішніх і приповерхневих шарів субзоряних об'єктів і великих планет. Хоча окремим аспектам хімічних рівноваг у атмосферах субзірок присвячено численні публікації [21, 23, 39, 40, 42], однак досі бракує даних про молекулярний, а надто іонний склад субзоряних атмосфер за умов гранично можливих низьких температур (до 1000 K). Це пов'язано, вочевидь, із суттєвими обмеженнями найбільш розповсюджених методів обчислення хімічних рівноваг — прямого методу Ньютона — Рафсона у атомно-електронному базисі, а також методів мінімізації вільної енергії системи (див., наприклад, дискусію у роботах [3, 23]).

Раніше [5] ми дослідили хімію модельних газових сумішей, що складаються з елементів H, He, C, N, O з масовими частками відповідно 0.70, 0.27, 0.01, 0.01, 0.01. Розрахунок хімічного складу проводився методом Ньютона, придатність якого обмежена знизу температурою 1500 K. У цій роботі з метою з'ясування особливостей хімії субзоряної речовини в умовах, наближених до реальних, ми досліджуємо систему сонячного елементного складу (H 0.7095, He 0.27663, C 0.003078, N 0.0011134, O 0.00968) [18] при значеннях температури $T = 1500...500$ K і вибірково до 10000 K та значеннях густини $\rho = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ г/см³. Для розрахунків ми адаптували ітераційний метод Гаусса — Зайделя у варіанті Круїза [2, 3, 26, 44].

ТЕОРІЯ: ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ РОЗРАХУНКУ ХІМІЧНИХ РІВНОВАГ

Звичайно рівноважний хімічний склад системи певного елементного складу з означеною кількістю сполук обчислюють розв'язанням системи поліноміальних рівнянь

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

яку одержують підстановкою рівнянь закону дії мас (ЗДМ)

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}} \quad (2)$$

у рівняння матеріального балансу (закон збереження кількості атомів кожного сорту при перебігу будь-яких реакцій). Систему (1) розв'язують чисельним методом відносно рівноважних концентрацій n незалежних репрезентативних сполук (базисних компонентів), за які звичайно обирають вільні атоми елементів і електронний газ. Концентрації решти $m - n$ сполук обчислюють з рівнянь ЗДМ (2).

З-поміж алгоритмів розв'язання системи (1) найвідомішим є метод лінеаризації Ньютона зі зворотною дихотомією [4, 9, 15, 20, 44]. Ньютонівські методи пересічно цитують як «прямі» [44] у тому сенсі, що ітеративна схема застосовується лише до лінеаризованої системи компонентів розміру $n \times n$, а не до всієї сукупності молекул. З математичної точки зору прямі методи еквівалентні градієнтному спуску до стану рівноваги [6] у фіксованій системі координат, тобто базисі. Найчастіше використовують атомно-електронний (АЕ) базис [1]. Метод абсолютних активностей, який було втілено і описано нами у попередній роботі [5], використовує саме ньютонівський АЕ-алгоритм.

Попри досить високу ефективність ньютонівських методів, нами виявлено суттєві обмеження, які ускладнюють використання цих схем для дослідження хімічних рівноваг у реальних системах, що моделюють за елементним складом (основні елементи Н, He, С, N, О [18]) і параметрами стану атмосфери коричневих карликів і великих планет.

По-перше, прямі методи характеризуються доволі вузьким діапазоном збіжності при $T < 2000$ К. Через цю обставину розрахунок складної хімічної системи потребує ієрархії розрахунків простіших систем (Н-He, Н-He-С, Н-He-С-N, Н-He-С-О тощо) для одержання прийняттого початкового наближення.

По-друге, успішність розрахунку методом Ньютона багато в чому визначається вдалим добором базису. Концентрації базисних компонентів не повинні бути занадто низькими порівняно з домінантами — сполуками, які переважають у системі, інакше внутрішній ітераційний процес стає неефективним через вихід критеріїв за межі машинної точності. З цієї причини використання АЕ-базису обмежене температурами 1200—1500 К, що все ще на 700—1000 К вище за цікавий у практичному відношенні діапазон 500—700 К. Концентрації базисних компонентів не повинні також різнитися на багато порядків, інакше матриця лінеаризованої системи стає погано обумовленою. Через це використання поряд із електроном неатомних базисних компонентів, зокрема домінант, виявляється ще менш доцільним, і у досліджених нами системах обмежене знизу температурами 4000—5000 К. Деякі домінанти, наприклад H_2O , взагалі непридатні як базисні компоненти у методі Ньютона.

Таким чином, прямий метод не дає змоги ефективно обчислювати хімічний склад газових оболонок холодних зоряних об'єктів, які за елементним складом є великим резервуаром водню та гелію з малими домішками інших елементів.

На цьому тлі вигідно вирізняються ітераційні алгоритми Гаусса — Зайделя [1—3, 9, 26, 44], котрі застосовують послідовне зсування кожної реакції до її стану рівноваги з перебором усіх реакцій до збіжності. Формально при цьому також використовується базис $n \times n$ відповідно до рангу системи. З математичної точки зору [9] алгоритм Гаусса — Зайделя є покоординатним спуском до стану рівноваги у координатах ξ_i (глибина перебігу i -ї реакції), котра визначається як $\Delta_i n_j = \nu_{ij} \xi_i$, де $\Delta_i n_j$ — зміна кількості j -ї сполуки у i -й реакції, ν_{ij} — відповідний стехіометричний коефіцієнт. У варіанті Круїза [26] після здійснення однієї або декількох ітерацій здійснюється корекція базису з метою забезпечення найстрімкішого спуску. Це досягається включенням у базис саме домінант, що з позицій лінійної алгебри [16] означає перестановку стовпців з метою помістити провідний елемент на головну діагональ.

У певному сенсі метод Гаусса — Зайделя у варіанті Круїза найкраще почуввається саме в тих умовах, коли відмовляє метод Ньютона. А саме, базис, що складається з домінант, стабільно працює у системах «великий

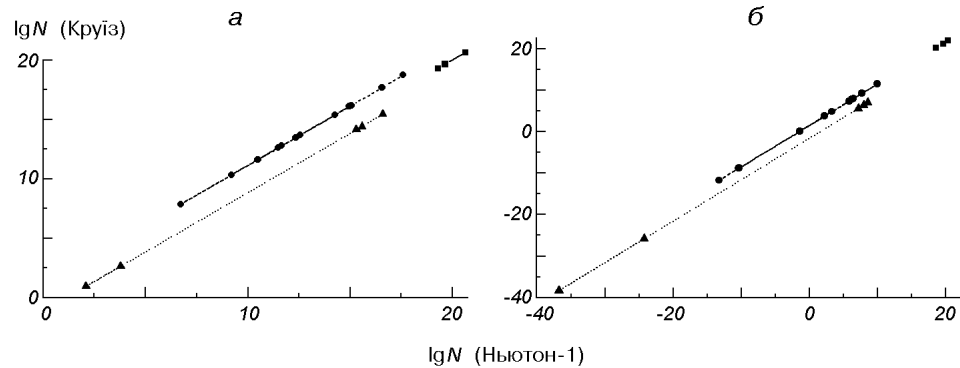


Рис. 1. Трилінійне співвідношення між концентраціями у стані рівноваги, обчисленими методами Ньютона та Круїза. Система Н-Не, $\rho = 10^{-3}$ г/см³; а — для $T = 10000$ К, базису Н, Не, e^- (АЕ) в обох випадках; б — для $T = 3000$ К, базису АЕ (для методу Ньютона) і Н₂, Не, e^- (для методу Круїза). Неперервна лінія — нейтральні сполуки, штрихова — катіони, точки — аніони

резервуар — малі домішки», невибагливий до початкового наближення і не натрапляє на температурні обмеження. До того ж обчислення за цим методом відбувається у декілька разів або навіть на порядок швидше, ніж прямим методом Ньютона [44].

Через це ми обрали саме метод Круїза за головний засіб дослідження хімічної рівноваги у оболонках субзірок за умов, що згідно з модельними уявленнями [22] приблизно відповідають пізнім стадіям еволюції коричневих карликів (температура 500—1500 К, густина від 10^{-4} до 10^{-2} г/см³, сонячний елементний склад [18]).

У відомих нам літературних джерелах [1—3, 9, 44] побутує думка про тотожність результатів застосування методу Круїза та інших алгоритмів розв'язання системи (1). Однак тестові приклади, наведені у роботі [9], не можна вважати достатньо переконливими, оскільки їх одержано на дуже простих системах, нехтуючи іонізацією. Тому ми здійснили порівняльний аналіз двох алгоритмів, якому присвятили окрему роботу. На додаток до звичайних критеріїв пропорційності відклику [10] між концентраціями за даними двох методів, нами залучено енергетичний критерій. Як відомо, питома вільна енергія Гельмгольца $f = F/V$ є термодинамічним потенціалом у змінних V, T , тому має набувати мінімального значення у стані рівноваги.

Замість очікуваної пропорційності нами було виявлено полілінійну залежність (приклад подано на рис. 1). Концентрації всіх іонів з додатним зарядом (а також вільного електрона!) у методі Круїза виявляються систематично вищими, ніж у методі Ньютона, сполук із від'ємним зарядом (за винятком електрона) — нижчими, електрично нейтральних спецій — тотожними. В цілому алгоритм Круїза передбачає більш розвинену іонізацію, ніж алгоритм Ньютона, в усьому розглянутому діапазоні температури і густини. Відповідно до цього система, яку «врівноважено» методом Круїза, характеризується вищою енергією Гельмгольца f . Проте поблизу 1500 К, тобто на межі можливостей методу Ньютона, енергетична різниця зникає, і у цьому сенсі можна казати про асимптотичну збіжність двох методів за низьких температур.

МЕТОД ТА РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АТМОСФЕР СУБЗІРОК ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Алгоритм Круїза [26] перекладено мовою Borland Pascal 7.0 і адаптовано для розрахунку абсолютних концентрацій. Вибір початкового наближення для ітерацій здійснюється автоматично, шляхом переведу системи у імовірні доміанти з подальшим незначним відхиленням від цього стану, аби одержати ненульові початкові концентрації для всіх спецій. Умови матеріального балансу задовольняються протягом усього ітераційного процесу, аж до збіжності.

Розрахунок хімічного складу здійснено з добіркою сталих хімічної рівноваги, яку одержано методами статистичної термодинаміки [13] на підставі молекулярних констант окремих спецій [8, 11, 12, 14, 17]. Для кількох сполук уточнено, порівняно з масивом [8], ентальпії утворення з атомів і електронного газу згідно з рекомендаціями [25, 28, 31, 36].

Окремі результати розрахунку наведено на рис. 2—4.

Діапазони густини (від 10^{-2} до 10^{-4} г/см³) і температури (500—1500 К) обрано з тих міркувань, аби крізь досліджену область параметрів стану можна було провести декілька модельних еволюційних треків субзоряних об'єктів типової початкової маси (0.01 — $0.05 M_{\odot}$ [21—23]). Обчислення хімічної рівноваги в цих умовах можливе лише методом Круїза. У деяких випадках зручнішими для інтерпретації виявилися діаграми у координатах $\lg N_i - 10^4/T$ замість $\lg N_i - T$ (пор. традиційне подання в умовних одиницях $\theta = 5040/T$ [19, 39, 42]). Важливо, що обчислені величини $\lg N_i$ для багатьох спецій у зазначених координатах виявляються лінійними функціями $1/T$, що дає також принципову можливість екстраполяції результатів методу Ньютона на нижчі температури, ніж 1500 К.

Домінанти . Співвідношення елементів другого періоду у досліджуваній системі відповідає так званим оболонкам з підвищеним вмістом Оксигену («Oxygen-rich circumstellar envelopes») [46, 47]. Головні особливості хімії решти елементів, зокрема Карбону, пов'язані саме з цією обставиною.

По-перше, у системі зі збільшеним вмістом Оксигену, на відміну від модельної системи [8], ми не спостерігаємо чітких областей домінування таких спецій, як HCN та C₂H₂. Зокрема ацетилен, який у модельній системі ($M_C = M_N = M_O$), а надто у атмосферах збагачених Карбоном зірок [19, 39, 42], при помірно високих температурах виявляє себе як чітка доміанта, у оболонках із підвищеним вмістом Оксигену відіграє глибоко другорядну роль. Натомість значна частка Карбону в цих умовах перебуває у вигляді СО (помірно високі температури) та СН₄ (низькі температури); Нітроген розподілений між N₂ (помірно високі температури) та NH₃ (низькі температури); Оксиген на широкому інтервалі температур переважно сконцентрований у вигляді H₂O. Ці результати перебувають у значно кращій згоді з відомими даними експериментальних спостережень і модельними уявленнями [21—23, 29, 32, 33—35, 37, 42].

По-друге, збагачення Оксигеном надає певної специфіки проявам антагонізму між елементами С і О, виявленого нами раніше на прикладі системи з масово-еквівалентним елементним складом. Нагадаємо, що у системі Н-He-C-N-O ($M_C = M_N = M_O$) при температурах 1500—5000 К спостерігалось глибоке провалля на концентраційній кривій H₂O, яке за позицією збігалось зі сплеском концентрації частково окиснених, дегидрованих і кластерних форм Карбону (СО, HCN, СН₃, C₂ H_n тощо). Подібна неадитивність спостерігається і тут, але у дзеркальному аспекті: помітна западина на концентраційних кривих вуглеводнів за позицією збігається з інтервалом підвищеного вмісту сполук Карбон-Оксиген (СО, H₂

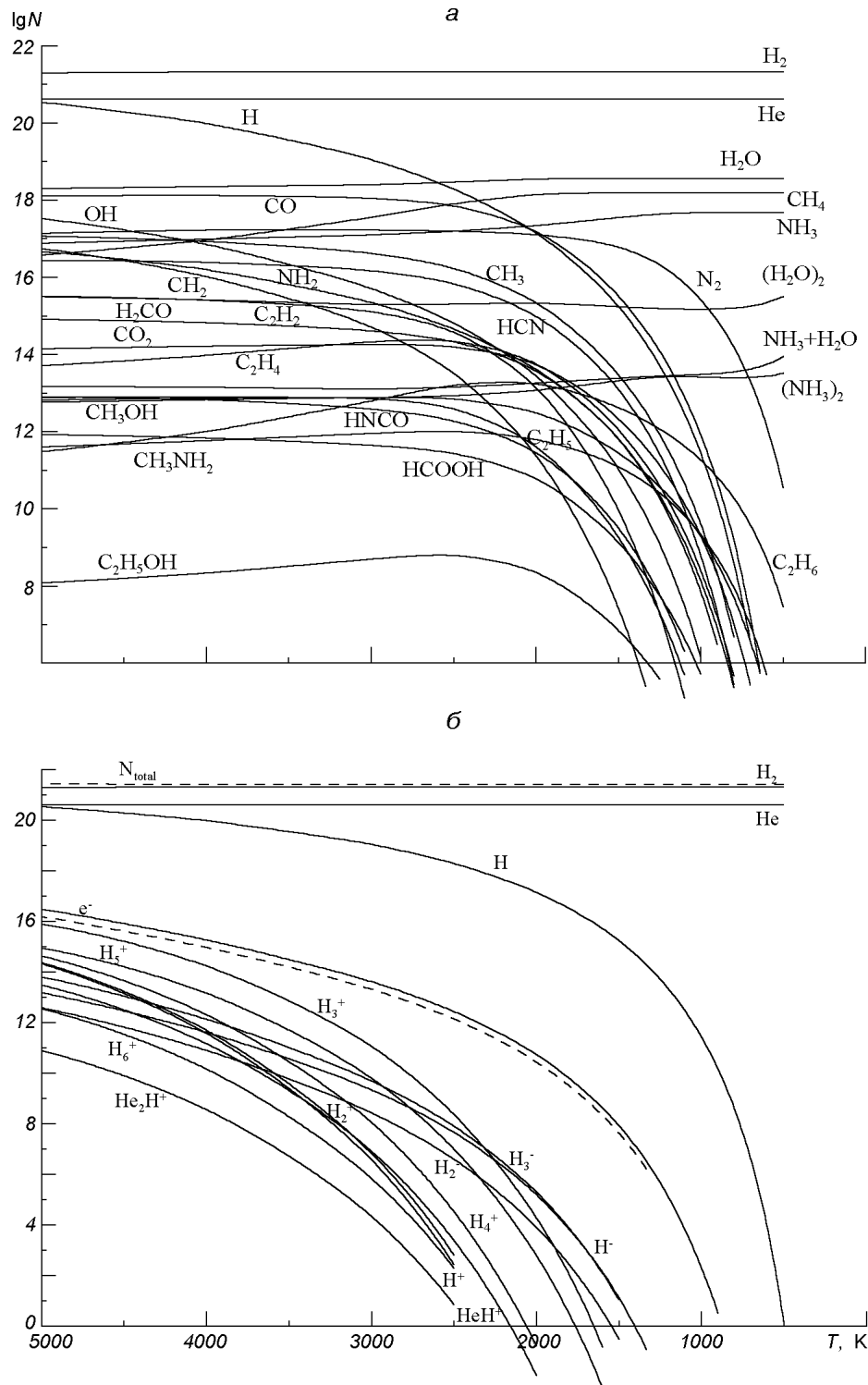


Рис. 2. Концентрації для системи Н-Не-С-Н-О сонячного елементного складу при низьких температурах (густина 10^{-2} г/см³; метод Круїза): а — сполуки з найвищою концентрацією (домінанти); б — складові гелій-водневої підсистеми

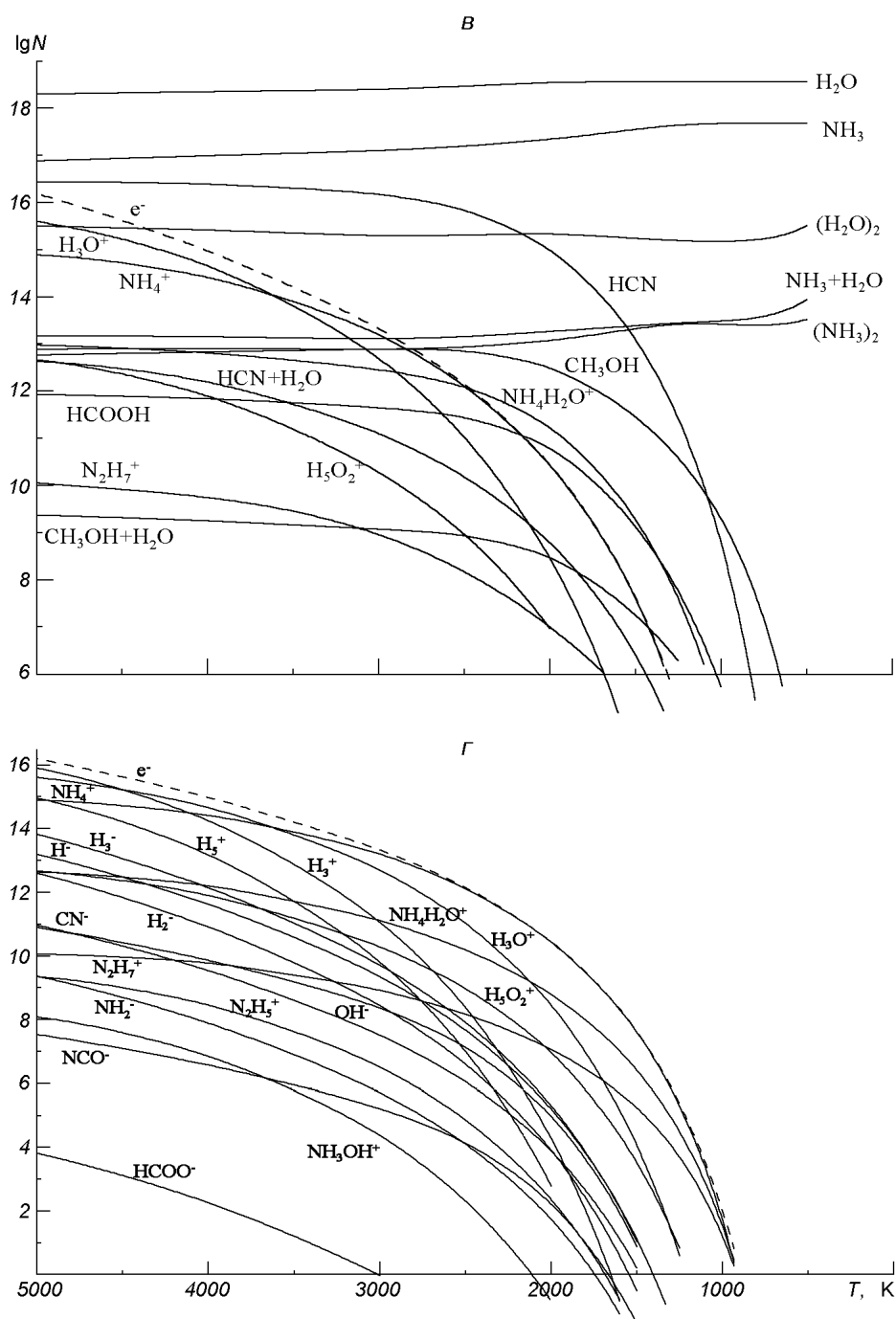


Рис. 2 (закінчення): в — димерні комплекси з водневим зв'язком і відповідні мономери; г — спеції, що переважно беруть участь у балансі електричного заряду

CO, HCOOH тощо). Як і для масово-еквівалентної системи [5], ефект тим виразніший, чим нижча густина. Ще раз дістає підтвердження безальтернативне домінування NH_3 з-поміж усіх сполук Нітрогену при низьких температурах — єдина риса, що не узгоджується із прийнятною точністю з експериментальними спостереженнями. Нагадаємо, що ті спектральні лінії NH_3 , які вдалося залучити до ідентифікації [37], вказують на приблизно вчетверо нижче значення відношення NH_3/N_2 , ніж мало б бути у стані

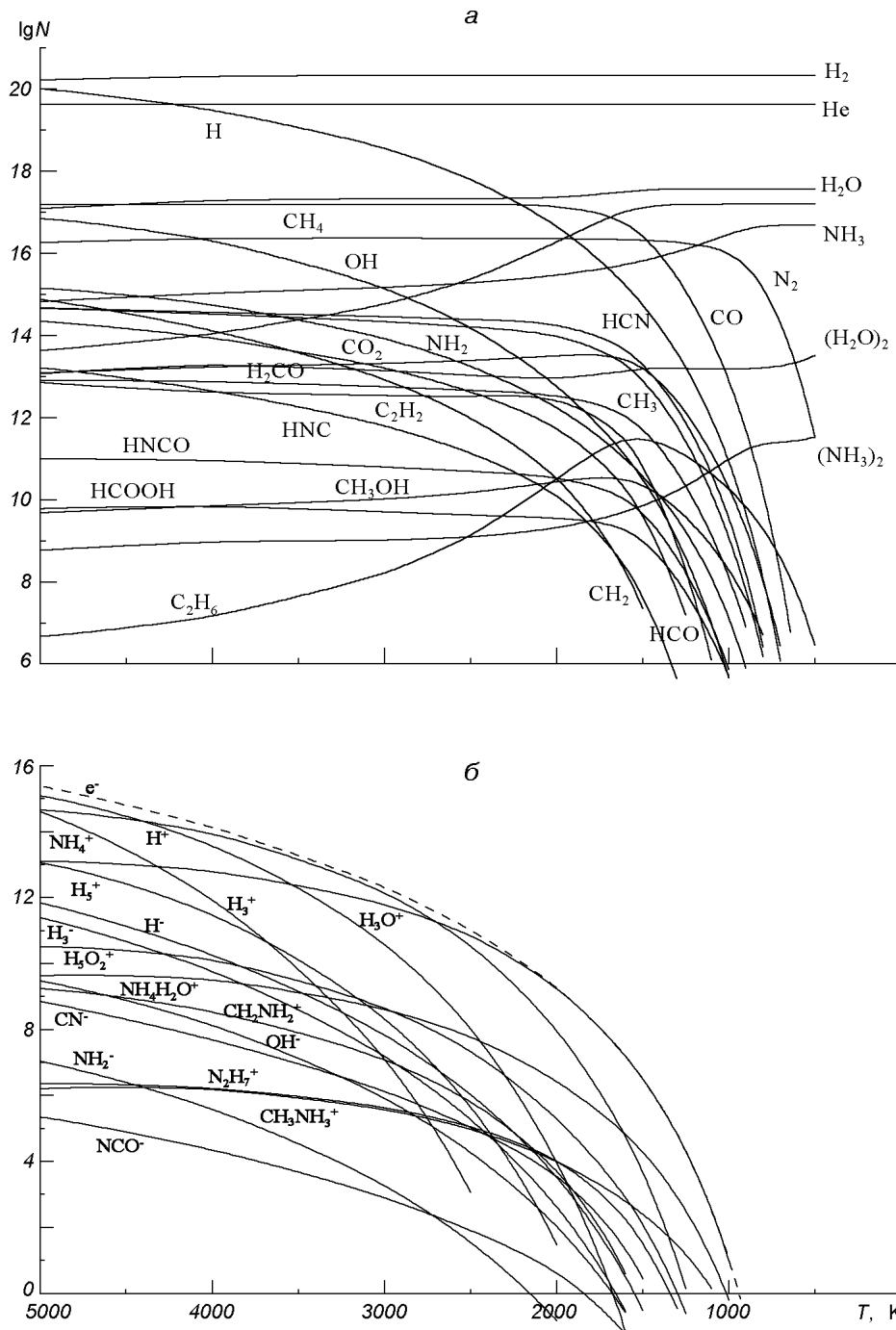


Рис. 3. Концентрації для системи Н-Не-С-Н-О сонячного елементного складу при низьких температурах (густина 10^{-3} г/см³; метод Круїза): а — а) домінанти; б — спеції, що переважно беруть участь у балансі електричного заряду

рівноваги. Цей ефект розглядається як свідчення обмеженої придатності принципу ЛТР до певних класів реакцій у оболонках субзірок. Зокрема, висловлено припущення [37], що синтезові аміаку у поверхневих шарах коричневих карликів перешкоджають кінетичні фактори, і цей процес за швидкістю значно поступається виносу молекулярного N_2 з глибших шарів атмосфери.

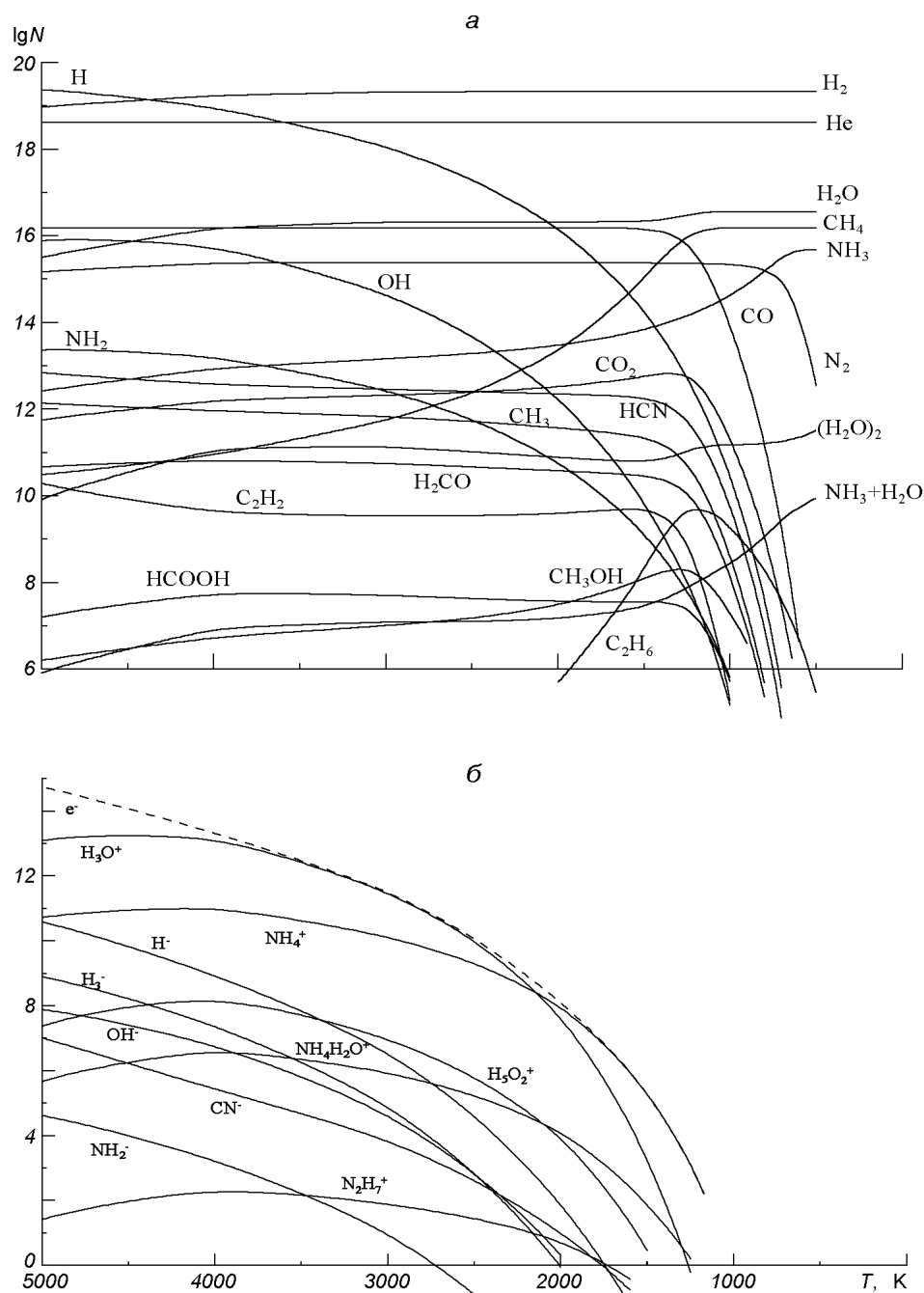


Рис. 4. Те ж, що і на рис. 3, для густини $\rho = 10^{-4}$ г/см³

Сполуки Н та Не. При подальшому зниженні температури, порівняно з умовами попередніх досліджень [5], зберігає силу тенденція, виявлена нами раніше для $T \geq 1500$ К: концентраційні залежності аніонних сполук H_n^- у системі (Н-Не-С-Н-О) розташовуються трансверсально відносно кривих катіонів H_n^+ . При наявності у системі навіть і вдесятеро меншого, ніж у [5], кількості Нітрогену ми не бачимо жодного стійкого тандему за участю сполук Гідрогену, на зразок $(H_n)^+(H_n)^-$, які мали місце у суто гелій-водневій

системі [7]. Додамо, що концентрації всіх катіонних спецій Гелію та Гідрогену при температурах, типових для зовнішніх оболонок субзірок, на багато порядків поступаються концентрації вільного електрона. Отже, іонні спеції Гідрогену та Гелію при наявності навіть мікродомішок елементів другого періоду, особливо N [5], не беруть безпосередньої участі у *спільному* процесі іонізації і не роблять суттєвого внеску у баланс електричного заряду.

Сполуки елементів другого періоду. Крім беззаперечних доміант, досить помітну роль у холодних газових сумішах відіграють молекули, до складу яких входять два атоми елемента другого періоду. Дослідженнями Цуї [41] з колегами встановлено провідну роль метану як джерела «непрозорості» атмосфер коричневих карликів. Важливо у цьому контексті, що перший гомолог метану, етан C_2H_6 , при низьких температурах посідає чільне місце серед доміант другого рівня і, отже, його внесок у молекулярну непрозорість також може бути чималим. Оксид Карбону (II) CO продовжує відігравати певну роль також і у холодних газових сумішах. Цікаво також, що метиламін CH_3NH_2 , про наявність котрого у оболонках субзірок досі не повідомлялося, за даними розрахунку має бути досить розповсюдженою спецією із концентрацією, незмінно вищою, ніж у добре охарактеризованого [24, 30] метанолу (це при тому, що масова частка Нітрогену у системі мало не вдесятеро менша, ніж Оксигену).

За даними розрахунку, у системі, збагаченій Оксигеном, можливі декілька цікавих тандемів, тобто тісно корельованих концентраційних кривих. Сполуки, що утворюють такий тандем, імовірно, є учасниками спільного процесу або механізму перетворення. Серед тандемів, стійких до варіації густини і температури у широкому діапазоні, виділимо насамперед пару $C_2H_4 - H_2CO$, яка корелює від 2000—2500 К аж до 500 К.

Комплекси з водневим зв'язком і баланс електричного заряду. Можливість утворення димерних комплексів $(H_2O)_2$, $(NH_3)_2$, гідратів і аміачних комплексів деякими кислотами і основами досліджено у цій роботі в рамках загального підходу «жорсткий ротатор — гармонічний осцилятор» (ЖРГО), що веде до певного перебільшення їхньої ролі у системі H-He-C-N-O. Проте на якісному рівні можна простежити деякі тенденції, котрі, як ми сподіваємося, збережуть силу і при точнішому аналізі. По-перше, результатами розрахунку спростовується висловлена нами раніше (на підставі хімічної інтуїції) гіпотеза, нібито при температурах 500—700 К значна (можливо, переважна) частка молекул H_2O , NH_3 тощо мусить координуватись у димерні та гідратні комплекси. Навпаки, розрахунок свідчить, що відношення димер/мономер збільшується лише у 2-3 рази при зниженні температури від 2000 до 500 К, тобто різниця між мономером і димером у 3-6 порядків, залежно від густини і енергії зв'язку, зберігається навіть і при дуже низьких температурах. Цей теоретичний прогноз дає змогу пояснити, чому автори роботи [38] не змогли виявити ліній $(H_2O)_2$ у оболонці комети Галлея — Боппа та декількох скупченнях досить холодного протозоряного газу. Верхня оцінка співвідношення димер/мономер H_2O , одержана у цій роботі ($\sim 10^{-4}$), узгоджується з результатами наших розрахунків (від 10^{-5} при $\rho = 10^{-4}$ г/см³ до 10^{-3} при $\rho = 10^{-2}$ г/см³). Врахуймо при цьому, що густина речовини в об'єктах, досліджуваних в роботі [38], навряд чи перевищує 10^{-6} г/см³.

Практична важливість димерних комплексів із водневим зв'язком, зокрема $(H_2O)_2$, полягає, як вважається, у значному внеску у неперервне ІЧ-поглинання/випромінення холодних зоряних атмосфер [45]. Це припущення не суперечить нашим результатам: димерні комплекси $(H_2O)_2$, $(NH_3)_2$, $NH_3 \cdot H_2O$ при низьких температурах можна вважати доміантними

другого порядку, принаймні у наближенні ЖРГО.

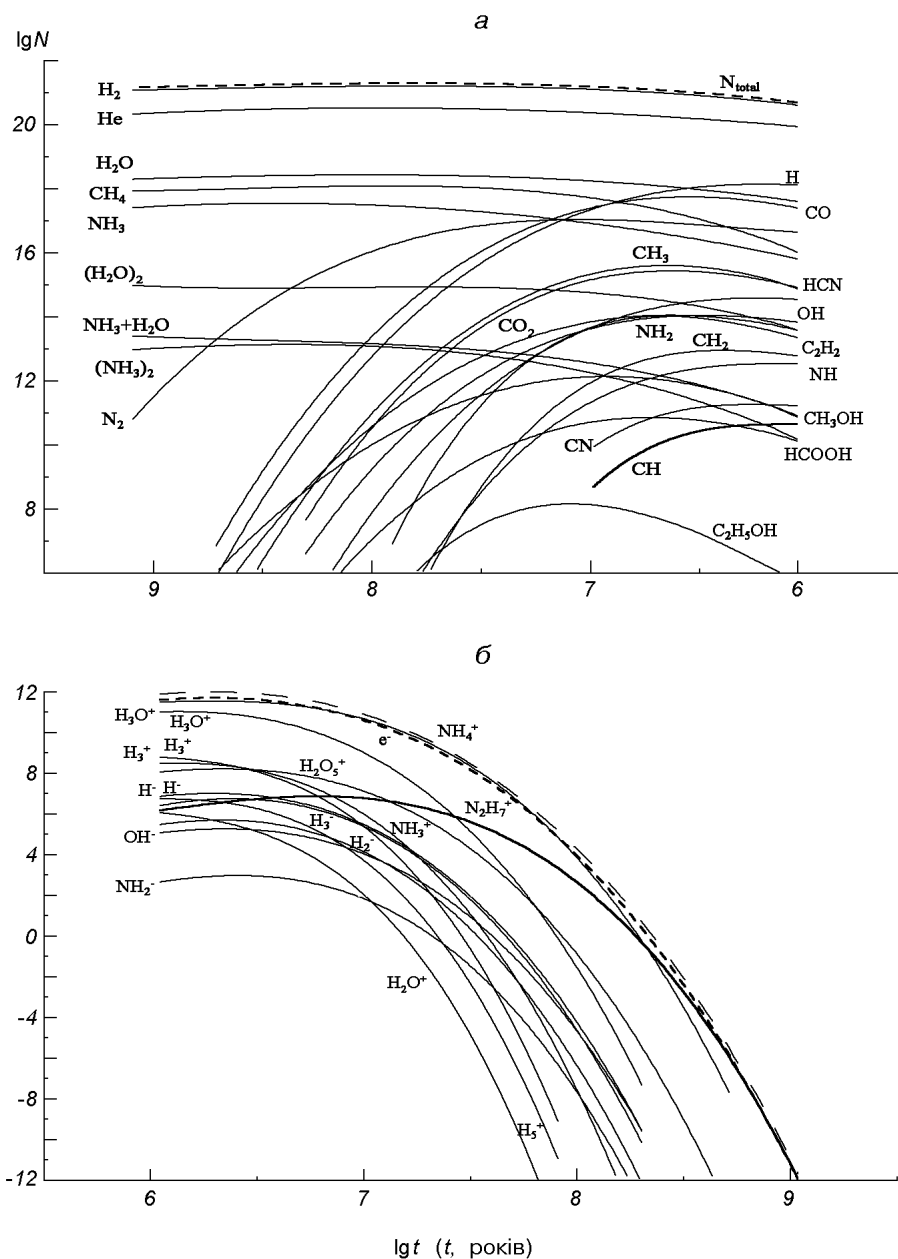
Відносно стійкішими і добре охарактеризованими є протоновані комплекси $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$. Оскільки раніше ми встановили провідну роль відповідних мономерних іонів як носіїв електричного заряду в системі, становить інтерес вплив комплексоутворення на електрон-іонний баланс при низьких температурах.

Можна впевнено стверджувати, що головним носієм від'ємного заряду в системі Н-Не-С-N-O (а зважаючи на велику електронегативність останніх двох елементів — у будь-якій газоподібній системі подібного масового складу і з подібними параметрами стану) є вільний електрон. Жодна зі сполук елементів другого періоду не складає йому серйозної конкуренції. Що ж до супротийонів, то тут, навпаки, спостерігаємо закономірну послідовну зміну партнерів електрона, роль яких по чергово виконують різні йони і комплекси. У високотемпературному діапазоні 10000—5000 К партнерами електрона є сполуки Гідрогену: H^+ (поблизу 10000 К) та H_3^+ (поблизу 5000 К). Вільний іон гідроксонію H_3O^+ є сателітом електрона у діапазоні приблизно від 4500 до 2500 К (при $\rho = 0.01 \text{ г/см}^3$ — лише до 3300 К); надалі естафету підхоплює іон H_4^+ і «супроводжує» електрон до межі $950 \pm 200 \text{ К}$ (залежно від густини), де поступається місцем іону $\text{N}_2\text{H}_7^+ = \text{NH}_4^+\cdot\text{NH}_3$. Остання сполука і є, імовірно, головним іонофором у системі Н-Не-С-N-O при низьких температурах. Комплексний іон $\text{H}_5\text{O}_2^+ = \text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ не бере участі у розподілі головних ролей процесу іонізації, а $\text{NH}_4^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ виконує лише функцію дублера, підтримуючи концентраційну криву електрона у місці переходу естафети від NH_4^+ до N_2H_7^+ . Як це не дивно, власне електрон у цій конкуренції відіграє радше пасивну, підпорядковану роль; активна роль належить катіону-партнеру. Дійсно, кожен із катіонів-партнерів зберігає напрям своєї концентраційної кривої після зустрічі з електроном, водночас лінія електрона зазнає при цьому зламу. Викликає подив таке рішуче втручання Нітрогену у хімію гелій-водневої системи, адже його масова частка становить усього лише 0.1 %.

Еволюційні тенденції на модельному треку. Після з'ясування особливостей хімічного складу атмосфер коричневих карликів залежно від параметрів стану наступним кроком є моделювання еволюції хімічного складу атмосфери протягом життя субзірки. На еволюційному треку одночасно змінюються обидва параметри, T і ρ , причому сценарій еволюції субзірки багато в чому визначається початковою масою протозоряного скупчення.

Характеристики модельних еволюційних треків для різних початкових мас одержано із застосуванням моделі авторів [4], яка враховує втрату енергії внаслідок випромінення. Використані параметри стану для типової початкової маси $0.02M_{\odot}$ наведено у таблиці. Видно, що еволюцію субзірки можна умовно поділити на дві стадії. Перша стадія (точки 1—5) характеризується майже ізотермічним стисканням; на другій стадії (точки 6—10) переважно відбувається охолодження атмосфери, а густина, проходячи крізь максимум, знов починає зменшуватися.

На рис. 5 як приклад подано залежність концентрацій найважливіших спецій у системі Н-Не-С-N-O, які обчислено методом Круїза у означених точках модельного треку, від віку субзірки. Концентраційні криві у координатах $\lg N_i$ — $\lg t$ дуже нагадують відповідні криві у координатах $\lg N_i$ — T . Різниця полягає лише в тому, що на першій, майже ізотермічній стадії еволюції спостерігаємо підйом концентрацій багатьох сполук, який визначається варіацією густини. На пізніх же стадіях еволюції зміна хімічного складу залежить насамперед від варіації температури, і всі без винятку

Рис. 5. Еволюція хімічного складу атмосфери субзірки ($0.02M_{\odot}$) на модельному треку

Температура і густина речовини у атмосфері субзірки на модельному еволюційному треку. Початкова маса $0.02M_{\odot}$

Точка	τ , 10^6 років	T, K	ρ , 10^{-3} г/см ³
1	1.11	2610	1.971
2	1.74	2570	2.572
3	2.51	2520	3.184
4	3.88	2430	4.041
5	6.94	2260	5.364
6	9.72	2130	6.101
7	81.33	1210	7.532
8	201.94	910	6.972
9	518.42	670	6.252
10	1247.9	500	5.582

тенденції, окреслені вище у координатах $\lg N_i - T$, зберігають силу і у координатах $\lg N_i - \lg t$. Вікова і температурна залежність хімічного складу на другій стадії еволюції субзірки, починаючи приблизно з 10 млрд років, майже одні й ті ж самі.

ВИСНОВКИ

Отже, в результаті залучення методу послідовного зсуву реакцій (методу Круїза) до розрахунку концентрацій іонних і молекулярних спецій у газоподібній системі на основі Гідрогену та Гелію з домішками елементів другого періоду одержано рівноважний хімічний склад модельних атмосфер холодних субзоряних об'єктів сонячного елементного складу з поверхневою температурою 500—1500 К. Піддано аналізу залежності концентрацій окремих сполук від температури і густини, а також еволюційні тенденції на модельному треку. Головними носіями електричного заряду в системі при низьких температурах є вільний електрон і асоційовані іони амонію. Еволюція складу атмосфери субзірки на модельному треку, починаючи приблизно з віку 10 млрд. років, визначається температурною залежністю концентрацій хімічних спецій.

1. Алемасов В. Е., Дрегалін А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. — М.: ВИНТИ, 1971.—Т. 1. Методы расчета.—266 с.
2. Бугаевский А. А. Модификация алгоритма Круиза для расчета равновесий в растворах // Математические вопросы исследования химических равновесий. — Томск, 1978.—231 с.—(С. 4—13; 166—168).
3. Бугаевский А. А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем // Физика молекул.—1981.—Вып. 10.—С. 97—134.
4. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. — М.: Мир, 1988.—440 с.
5. Захожай В. А., Котелевский С. И., Педаш Ю. Ф. и др. Особенности молекулярного состава атмосфер субзвезд // Кинематика и физика небес. тел.—2001.—17, № 1.—С. 3—16.
6. 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.
7. 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, № 6.—С. 516—522.
8. Котелевский С. И., Педаш Ю. Ф., Захожай В. А. Молекулярные постоянные и энтальпии образования астрофизически важных частиц. I. Соединения элементов H, He, C, N, O // Кинематика и физика небес. тел.—2001.—17, № 6.—С. 503—529.
9. Кумок В. Н. Расчет равновесных концентраций // Исследование химических равновесий: Методы расчета, алгоритмы и программы. — Новосибирск: Наука, 1974.—312 с.—(Гл. 2.—С. 26—65).
10. Мостославский М. А. Метод «пропорционального отклика» и некоторые возможности его применения // Реакцион. способность орг. соедин.—1964.—1, вып. 2.—С. 72—82.
11. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Энергоатомиздат, 1980.—240 с.
12. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатом-издат, 1986.—344 с.
13. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. — М.: Высш. шк., 1982.—455 с.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978—1979. Т. 1: Кн. 1.—1978.—496 с.; Кн. 2.—1978.—328 с.; Т. 2.: Кн. 1.—1979.—440 с.; Кн. 2.—1979.—344 с.
15. TURBO PASCAL: Алгоритми і програми. Чисельні методи в фізиці та математиці. — Київ: Вища школа, 1992.—242 с.
16. Форсайт Дж., Малькольм М., Молер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980.—279 с.

17. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. — М.: Мир, 1984.—Ч. 1.—408 с.; Ч. 2.—368 с.
18. Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta.*—1989.—53.—P. 197—214.
19. Aoki W., Tsuji T., Ohnaka K. Infrared spectra of carbon stars observed by the ISO SWS II. HCN and C₂H₂ bands at 14 μm // *Astron. and Astrophys.*—1999.—350.—P. 945—954.
20. Buchanan J. L., Turner P. R. Numerical methods and analysis (Intern. Ser. Pure and Appl. Math., XV). — New York etc.: McGraw-Hill, 1992.—751 p.
21. 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.
22. Burrows A., Hubbard M. W., Lunine J. I., Liebert J. The Theory of Brown Dwarfs and Extrasolar Giant Planets (Preprints of the Steward Observatory, University of Arizona, Tucson, Arizona, 85721-0065 USA. N 1598) // *Rev. Mod. Phys.*—2001.—73.—P. 719—745.
23. Burrows A., Sharp C. M. Chemical equilibrium abundances in brown dwarfs and extrasolar giant planet atmospheres // *Astrophys. J.*—1999.—512, N 2.—P. 843—863.
24. Charney 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.
25. Cioslowski J., Schimeczek M., Liu G., Stoyanov V. A set of standard enthalpies of formation for benchmarking, calibration, and parametrization of electronic structure method // *J. Chem. Phys.*—2000.—113, N 21.—P. 9377—9389.
26. Cruise D. R. Notes on the rapid computation of chemical equilibria // *J. Phys. Chem.*—1964.—68, N 12.—P. 3797—3802.
27. Fuente A., Cernicharo J., Omont A. Inferring acetylene abundances from C₂H: the C₂H₂/HCN abundance ratio // *Astron. and Astrophys.*—1998.—330, N 1—2.—P. 232—242.
28. Hansel A., Scheiring Ch., Glantschnig M., et al. Thermochemistry of HNC, HNC⁺ and CF₃ // *J. Chem. Phys.*—1998.—109, N 5.—P. 1748—1750.
29. 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—777.
30. Kerkhof O., Schutte W. A., Ehrenfreund P. The infrared band strengths of CH₃OH, NH₃ and CH₄ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures // *Astron. and Astrophys.*—1999.—346, N 3.—P. 990—994.
31. Ma N. L., Li W.-K., Chong D. P., Ng C. Y. Comparison of molecular energy predictions for the neutral and ionic (C, H_n, O; n = 0—4) system by ab initio Gaussian-2 and density functional methods // *Chem. Phys.*—1994.—179, N 3.—P. 365—375.
32. Marley M. S., Saumon D., Guillot T., et al. Atmospheric, evolutionary, and spectral models of the brown dwarfs Gliese 229B // *Science.*—1996.—272, N 5270.—P. 1919—1921.
33. 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.
34. Noll K. S., Geballe T. R., Marley M. S. Detection of abundant carbon monoxide in the brown dwarf Gliese 229B // *Astrophys. J.*—1997.—489, N 1.—P. L87—L90.
35. Oppenheimer B. R., Kulkarni S. R., Mattheus K., van Kerckwijk M. H. The spectrum of the brown dwarf Gliese 229B // *Astrophys. J.*—1998.—502, N 2.—P. 932—943.
36. Ruscic B., Feller D., Dixon D. A., et al. Evidence for a lower enthalpy of formation of hydroxyl radical and a lower gas-phase bond dissociation energy of water // *J. Phys. Chem. A.*—2001.—101, N 1.—P. 1—4.
37. Saumon D., Geballe T. R., Leggett S. K., et al. Ammonia in the T dwarf Gliese 229B // *ASP Conf. Ser.: From giant planets to cool stars* / Eds C. A. Griffith, M. S. Marley.—2000.—212.—P. 163.
38. Scherer M., Habenith M., Mauersberger B., Wilson T. L. A search for (H₂O)₂ in the Galaxy and toward comet Hale-Bopp // *Astron. and Astrophys.*—1998.—335, N 3.—P. 1070—1076.
39. 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. Japan.*—1966.—18, N 3.—P. 127—173.
40. Tsuji T. Molecular abundances in stellar atmospheres. II // *Astron. and Astrophys.*—1973.—23, N 3.—P. 411—431.
41. Tsuji T. Astrophysical applications of approximate methods for molecular opacities—from stars to substellar brown dwarfs // *Molecules in the Stellar environment: Proc. of IAU Coll. N 146, Held in Copenhagen, Denmark, May 1993* / Ed. U. G. Jorgensen. — Copenhagen: Springer-Verlag, 1994.—P. 79—97.
42. Tsuji T. Molecules in atmospheres of brown dwarfs // *ASP Conf. Ser. Laboratory and astronomical high resolution spectra* / Eds A. J. Sauval, R. Blomme, and N. Grevesse.—1995.—81.—P. 566—567.
43. Tsuji T., Ohnaka K. Atmospheric structure of very low mass stars: M dwarfs, subdwarfs, and brown dwarfs // *Elementary Processes in dense plasmas. The Proceedings of the Oji*

- International Seminar Held in Tomakomai, Japan, June 27—July 1, 1994 / Eds S. Ishimaru, S. Ogata. — Addison-Wesley, 1995.—P. 193—200.
44. *Van Zeggeren F., Storey S. H.* The Computation of Chemical Equilibria. — Cambridge: Univ. Press, 1970.—176 p.
 45. *Vigasin A. A.* Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes // *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer.*—2000.—**64**, N 1.—P. 25—40.
 46. *Willacy K., Millar T. J.* Carbon chemistry in oxygen-rich circumstellar envelopes // *Astrophys. Space Sci.*—1997.—**251**, N 1-2.—P. 281—284.
 47. *Willacy K., Millar T. J.* Chemistry in oxygen-rich circumstellar envelopes // *Astron. and Astrophys.*—1997.—**324**, N. 1.—P. 237—248.

Надійшла до редакції 01.09.03