

Latvijas Universitāte
Fizikas un matemātikas fakultāte

Juris Kalvāns

TUMŠAJOS STARPZVAIGŽŅU GĀZU-PUTEKĻU MIGLĀJOS
ESOŠO PUTEKĻU IETEKME UZ ŠO MIGLĀJU ĶĪMISKO
SASTĀVU

Promocijas darbs

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē
Apakšnozare: astrofizika un fundamentālā astronomija

Rīga, 2013

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes

Fizikas un matemātikas fakultātē,
LU Astronomijas institūtā

un

Ventspils Augstskolas Inženierzinātņu institūtā „Ventspils starptautiskais radioastronomijas centrs”
laika posmā no 2006. līdz 2013. gadam.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā
«Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē»
Nr.2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09IPIA/VIAA/004.

Darbs sastāv no vispārīgā raksturojuma, piecām nodaļām, tai skaitā ievada, literatūras apskata, metodikas apraksta un rezultātu analīzes un izmantotās literatūras saraksta, kā arī 7 pielikumiem.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē, astrofizikas un fundamentālās astronomijas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: Dr. Phys. Ivars Šmelds, vadošais pētnieks

Darba recenzenti:

- 1) Dr.rer.nat. Dmitrijs Docenko, pētnieks, Latvijas Universitāte, Astronomijas institūts
- 2) Ph.D. Eric Herbst, Commonwealth Professor of Chemistry Astronomy, and Physics, University of Virginia, Department of Chemistry and Professor of Physics Emeritus, Department of Physics, The Ohio State University
- 3) Dr. Maria Elisabetta Palumbo, researcher, Istituto Nazionale di AstroFisica, Osservatorio Astrofisico di Catania

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2013. gada 5. jūlijā, plkst. 14:00 Latvijas Universitātes fizikas, astronomijas un mehānikas nozares promocijas padomes atklātā sēdē LU Fizikas un Matemātikas fakultātē, 233 telpā, Zeļļu ielā 8, Rīgā.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4.

LU fizikas, astronomijas un mehānikas nozares promocijas padome pieņēmusi promocijas darbu doktora grāda piešķiršanai fizikā 2013. gada ____ . _____ .

promocijas padomes priekšsēdētājs _____ / _____

promocijas padomes sekretārs _____ / _____

© Latvijas Universitāte 2013

© Juris Kalvāns 2013

Anotācija

Viens aktuālajiem astrofizikas pētījumu priekšmetiem ir zvaigžņu un planētu sistēmu veidošanās. Šis process nosaka šo objektu parametrus un turpmāko evolūcijas gaitu, tas ir noteicis arī Saules sistēmas fizikālos un ķīmiskos parametrus.

Zvaigžņu veidošanās notiek molekulārajos starpzvaigžņu miglājos, gravitatīvas saspiešanās ceļā tiem izveidojot aukstu, blīvu kodolu, kura pastāvēšanas ilgums ir aptuveni viens miljons gadu. Šeit notiek gandrīz visu miglājā esošo par He smagāko elementu izsalšana uz starpzvaigžņu putekļiem. Turpmākajā attīstībā rodas protozvaigzne, ap kuru izveidojas protoplanetārais disks. Blīvajam molekulārajam kodolam un diskam raksturīga daudzveidīga gāzes un, jo īpaši, cietās fāzes ķīmija. Šie objekti tiek pētīti, galvenokārt, novērojot dažādus savienojumus gan gāzveidā, gan ledū uz starpzvaigžņu putekļiem. Novērojumu izskaidrošanai izmanto attiecīgi pielāgotu matemātisko (astroķīmijas) modelēšanu. Modeļi vienlaikus sniedz skaidrojumu par šāda tipa objektošajiem dažādajiem procesiem.

Gāzes molekulu izsalšana, piedalīšanās ķīmiskās reakcijās uz putekļu virsmas ir viens no svarīgākajiem procesiem, kā putekļi ietekmē molekulāro miglāju ķīmisko sastāvu. Darbā pētīti uz starpzvaigžņu putekļiem esošā ledus slānīša pārstrādes procesi, kas notiek tumšajā molekulārā mākoņa kodolā pirms zvaigžņu izveidošanās. Izmantojot literatūrā aprakstītus eksperimentu rezultātus, parādīts, ka ledus ķīmiska un fizikāla pārveidošanās notiek ne tikai uz tā ārējās virsmas (kā pieņemts esošajos astroķīmijas modeļos), bet turpinās arī pēc tam, kad molekulas tikušas ieslēgtas ledus režģī, slānīša tilpumā.

Autors savā darbā izteicis ideju un formulējis pamatojumu, kā šos procesus aprakstīt ar matemātisku modeli. Idejas pārbaudīšanai un zemvirsmas procesu ietekmes novērtēšanai izveidots astroķīmijas kinētisko aprēķinu modelis. Darbs ir pirmais mēģinājums apvienot neskaitāmos eksperimentos gūtos priekšstatus par starpzvaigžņu ledū notiekošajiem procesiem vienotā modelī, kas spēj sniegt kvantitatīvus rezultātus. Tas īpaši aktuāls, jo jau šobrīd teorētiskie modeļi ne vienmēr spēj izskaidrot zvaigžņu veidošanās rajonu novērojumu rezultātus. Šī problēma kļūst vēl redzamāka laikā, kad astronomu rīcībā nonāk vai drīzumā nonāks vairāki instrumenti ar lielisku jutību, telpisko un spektrālo izšķirtspēju (ALMA, JWST).

Tā kā līdzvērtīgi astroķīmijas modeļi līdz šim vēl nebija tikuši izmantoti, autors darba vajadzībām izveidojis jaunu aprēķinu rezultātu apstrādes metodiku. No rezultātiem secināts, ka zemvirsmas procesi var nozīmīgi ietekmēt starpzvaigžņu putekļos esošā ledus sastāvu, kā arī un gāzes fāzes sastāvu pēc ledus iztvaikošanas, kas vērojama protozvaigznēs. Tie ir īpaši nozīmīgi, jo zemvirsmas ledū blīvā starpzvaigžņu gāzē atrodas lielākā daļa smago elementu atomu. Jau ar izveidoto konceptuālo modeli iespējams rast izskaidrojumu vairākām astroķīmijas problēmām un izmantot to kā papildus līdzekli tumšo starpzvaigžņu miglāju ķīmisko procesu skaidrošanai. Zinātnes nozarē nozīmīgs var būt iespējamais atklājums, ka molekulas starpzvaigžņu ledū tikai nelielā mērā ir bagātinātas ar deiteriju. Turpmākais modeļa pielietojums, īpaši, to pilnveidojot, ir daudzsološs un vajadzīgs, lai papildinātu izpratni par norisēm zvaigžņu veidošanās rajonos.

Abstract

The formation of stars and planetary systems is an important research discipline in astrophysics. The conditions of their place of origin determine the properties and subsequent evolution of these objects. Also, the evolution of the Protosolar nebula has determined the properties and composition of Solar system bodies.

The formation of stars occurs in interstellar molecular clouds. Dark, dense pre-stellar cores form in the clouds via gravitational contraction. They last for about a million years, before a protostar has formed. Almost all chemical elements, heavier than He, freeze-out onto interstellar dust-grains. While the protostar forms, the cloud core transforms into a protoplanetary disk. A varied gas-phase and ice chemistry characterizes the cores and the disks.

The chemistry in these objects is investigated by observing various chemical species. The species are either in the gas-phase or in the solid-phase as ice frozen onto the dust-grains. For the interpretation of the observations and in order to determine the underlying physics in these objects, astrochemical modeling is used.

At low temperature, gas-phase species accumulate onto the dust-grains. It is among the primary processes for the influence of dust on the composition of molecular clouds. The accumulated species are then chemically processed in the ice-phase. Their transformations are the subject of research of this paper. It is shown that chemical changes of the molecules in the ice occur in the mantle layers below the surface. In current astrochemical models the chemical transformation of the subsurface ice mantle is ignored.

A concept describing the ice-mantle chemical processing with a mathematical model has been proposed by the author. The description is justified by the published results of many experiments with interstellar ice analogues. It is the first attempt to unite the experimental results in a theoretical model that is able to produce quantitative results. Some observational results of star-forming sites are hardly explained by existing models. This problem is becoming even more obvious in a time, when instruments with extraordinary spatial and spectral resolution (ALMA, JWST) are developed.

There have been no similar astrochemical calculations yet. Because of this, a new methodology for result analysis has been elaborated in this paper. The calculation results show that sub-surface processing of ice may have a profound impact on the chemical composition of the ice and the gas (after ice sublimation). It is especially so because the layers below the outer-surface of the ice mantle contain most heavy-element atoms in the pre-stellar cores.

Even with the conceptual model described in this paper it is possible to propose a solution for several known problems in astrochemistry. The possible discovery that interstellar ice is only slightly enriched with deuterium may be of major importance in the field. Generally the model may serve as an additional tool to explain the chemistry of molecular clouds. The subsequent use and improvement of the model is promising, and is needed in order to improve the current understanding on the processes at work in star-forming sites.

Saturs

Anotācija.....	3
Abstract.....	4
Vispārīgais darba raksturojums.....	8
1. Ievads.....	12
2. Literatūras apskats.....	14
2.1. Lokālā kosmosa ķīmisko elementu sastāvs.....	14
2.1.1. Elementu rašanās.....	14
2.1.2. Elementu nonākšana starpzvaigžņu vidē.....	14
2.1.3. Elementi putekļos un gāzveidā.....	15
2.2. Starpzvaigžņu vides tipi.....	18
2.2.1. Starpzvaigžņu vides vispārīgs raksturojums.....	18
2.2.2. Neitrālais ūdeņradis.....	18
2.2.3. Molekulārais ūdeņradis.....	19
2.2.4. Jonizētā gāze.....	20
2.3. Enerģijas avoti starpzvaigžņu vidē.....	21
2.3.1. Kosmiskie stari un to radītie efekti.....	21
2.3.2. Elektromagnētiskais starojums.....	22
2.3.3. Starpzvaigžņu magnētiskie lauki.....	23
2.3.4. Turbulence starpzvaigžņu vidē.....	23
2.4. Zvaigžņu veidošanās rajoni.....	23
2.4.1. Zvaigznes veidojošo molekulāro miglāju daļu evolūcija.....	23
2.4.2. Pirmszvaigžņu kodolu apraksts.....	24
2.4.3. Protoplanetārais disks.....	25
2.5. Gāzu ķīmija molekulārajos miglājos.....	26
2.5.1. Apstākļi miglāju kodolos.....	26
2.5.2. Ķīmiskās reakcijas gāzes fāzē.....	26
2.5.3. Deiterija ķīmija molekulārajos miglājos.....	30
2.6. Putekļu – gāzes mijiedarbība molekulārajos starpzvaigžņu miglājos.....	31
2.6.1. Daļiņu nosēšanās uz putekļiem.....	31
2.6.2. Desorbcija no putekļu virsmas.....	32
2.6.3. Lādiņa apmaiņa starp gāzi un putekļiem.....	39
2.7. Starpzvaigžņu putekļu ledus apvalciņu veidošanās, evolūcija un struktūra.....	40
2.7.1. Putekļu ledus apvalciņu veidošanās.....	40
2.7.2. Ledus mantiju evolūcija protozvaigznes stadijā.....	41

2.7.3. Ledus apvalciņa struktūra	42
2.8. Ķīmiskie procesi uz starpzvaigžņu putekļiem	45
2.8.1. Molekulu kustība uz putekļu virsmas.....	45
2.8.2. Ķīmiskās reakcijas uz starpzvaigžņu putekļu virsmas	46
2.8.3. Procesī putekļa ledus apvalciņā	49
2.9. Deiterija fracionēšanās molekulās zvaigžņu veidošanās rajonos.....	53
2.9.1. Molekulu deiterija bagātinājums objektos, kas saistīti ar zvaigžņu veidošanos	53
2.9.2. Deiterija ķīmijas modeļi ar nesaistītām gāzes un putekļu fāzēm	55
2.10. Starpzvaigžņu molekulārajos miglājos novērotie gāzveida savienojumi	55
2.10.1. Skābekļa savienojumi.....	56
2.10.2. Skābekļa – oglekļa savienojumi.....	57
2.10.3. Oglekļa savienojumi.....	58
2.10.4. Slāpekļa savienojumi.....	59
2.10.5. Sēra savienojumi	60
2.11. Dažas astroķīmijas problēmas	60
2.11.1. CO ₂ sintēze ledū.....	61
2.11.2. Sēra ķīmiskā forma miglājos	61
2.11.3. Slāpekļa izsalšana un rezervuārs miglājos.....	62
2.11.4. Ķīmiskā oksidēšanās-reducēšanās vide starpzvaigžņu ledū	62
2.11.5. Metālu elementu izotopu fracionēšanās.....	62
2.11.6. Deiterija fracionēšanās cēlonis zvaigžņu veidošanās rajonos.....	63
3. Darba uzdevums un procesu ātruma aprēķināšanas metodes.....	64
3.1. Darbā izteiktā hipotēze.....	64
3.1.1. Problēmas apraksts.....	64
3.1.2. Hipotēze par putekļu ledus apvalciņa ķīmisko pārveidošanos starpzvaigžņu vidē.....	64
3.1.3. Veiktā zinātniskā darba gaita.....	68
3.2. Blīva starpzvaigžņu molekulārā miglāja aprēķinu modelis.....	68
3.2.1. Darba uzdevums.....	68
3.2.2. Modeļa I apraksts	69
3.2.3. Mantijas evolūcijas Modeļa II apraksts.....	70
3.3. Modeļos iekļautie fizikālie procesi	71
3.3.1. Molekulu nosēšanās uz putekļu graudiņiem ātruma aprēķināšana.....	71
3.3.2. Modelī iekļautie desorbcijas procesi	71
3.3.3. Ūdeņraža difūzijas ātruma aprēķināšana	75
3.4. Aprēķinos iekļautie ķīmiskie procesi.....	77
3.4.1. Ķīmisko elementu sastāvs	77

3.4.2. Ātruma aprēķināšana reakcijām gāzes fāzē	77
3.4.3. Ātruma aprēķināšana reakcijām cietajās fāzēs.....	79
3.4.4. Deiteriju saturošu savienojumu iekļaušana modelī.....	81
3.5. Ledus mantijas veidošanās procesu ātruma aprēķināšana.....	82
3.5.1. Mantijas veidošanās ātruma aprēķināšana Modelim I.....	82
3.5.2. Mantijas veidošanās un kompresijas ātruma aprēķināšana Modelim II	82
4. Darba rezultāti un diskusija.....	84
4.1. Izsalšanas modelis (Kalvāns & Shmeld 2012)	84
4.1.1. Modeļa informācija	84
4.1.2. Aprēķinu rezultāti	84
4.1.3. Diskusija un secinājumi par izsalšanas modeļa rezultātiem	88
4.2. Ilga integrēšanas laika modelis (MI, Kalvāns & Shmeld 2010).....	89
4.2.1. Modeļa informācija	89
4.2.2. Mantijas molekulu koncentrāciju novērtēšana, salīdzinot to ar koncentrāciju uz virsmas	90
4.2.3. Modeļa I aprēķinu rezultāti.....	92
4.2.4. Diskusija par Modeļa I rezultātiem	95
4.2.5. Secinājumi no Modeļa I.....	98
4.3. Ledus mantijas modelis pētījumiem atkarībā no laika (Modelis II, Kalvāns & Shmeld 2013).....	99
4.3.1. Modeļa informācija	99
4.3.2. Vispārējie rezultāti	99
4.3.3. Aprēķinu rezultāti un diskusija par deiteriju saturošiem savienojumiem.....	103
4.3.4. Aprēķinu rezultāti un diskusija Modelim II pie $t = 10^{15}$ s	106
4.3.5. Secinājumi no Modeļa II rezultātiem	109
4.4. Ledus molekulu bagātinājums ar deiteriju zvaigžņu veidošanās rajonos.....	111
4.4.1. Modeļa II rezultātu analīze attiecībā uz D bagātinājumu ledū.....	111
4.4.2. Ledus molekulu bagātinājums ar D zvaigžņu veidošanās objektos	111
4.4.3. Diskusija par D bagātinājumu starpzvaigžņu ledū.....	113
5. Rezultātu kopsavilkums un secinājumi.....	114
5.1. Darbā ieviestās zinātniskās novitātes	114
5.2. Darbā iegūtie nozīmīgi aprēķinu rezultāti un secinājumi.....	114
5.3. Darba gaitā izveidotā astroķīmijas aprēķinu rezultātu analīzes metode.....	115
5.4. Autora ieguldījums	115
5.5. Aizstāvamās tēzes.....	116
Pateicība.....	117
Izmantotā literatūra.....	118
PIELIKUMI.....	125

Vispārīgais darba raksturojums

1. Tēmas aktualitāte

Zvaigžņu evolūcija un to rašanās blīvos molekulāro starpzvaigžņu miglāju kodolos ir viens no svarīgākajiem mūsdienu pētījumu objektiem astrofizikā. Būvniecības vai attīstības procesā atrodas instrumenti (ALMA, SKA, JWST), kas zvaigžņu veidošanās rajonus spēs pētīt ar ļoti augstu telpisko un spektrālo izšķirtspēju. Lai korekti izskaidrotu ar zvaigžņu veidošanos saistītos procesus, iegūtu pilnu informāciju no novērojumiem ar moderno aprīkojumu, kā arī Saules sistēmas objektu molekulārā, elementu un izotopiskā sastāva izskaidrošanai, nepieciešams radīt pilnīgu teorētisko priekšstatu par norisēm blīvos molekulāros kodolos, no to rašanās līdz pat protoplanētārā diska izzušanai.

Tā kā informācija par molekulārās gāzes sastāvu un īpašībām lielā mērā tiek iegūta no dažādu molekulu spektrālajām līnijām, ķīmisko norišu (astroķīmijas) izpratne ieņem centrālu vietu zvaigžņu veidošanās pētījumos, līdz ar gāzes kinematiku. Aukstajos, blīvajos miglājos lielākā daļa par He smagāko elementu ir izsalusi uz ledus. Ledus ķīmiskā pārveidošanās starpzvaigžņu apstākļos ir visai lēns process, tāpēc ledus sastāvs un, iespējams, arī struktūra glabā informāciju par novērotā objekta vēsturi, vai tas būtu mierīgs molekulārais kodols vai jau protozvaigzne. Novērojumu interpretācijai un zvaigžņu veidošanās procesa izprašanai nepieciešama astroķīmijas datormodelēšana, kas ir šajā promocijas tēmā izmantotais darba instruments. Molekulāro miglāju ķīmijas izpētē pastāv vairākas problēmas, kurām ar esošajām modelēšanas metodēm risinājums līdz šim nav atrasts un kuras aplūkotas šajā darbā.

2. Darba novitāte

Reizē ar astrofizikas teoriju un jauniem instrumentiem, kas piedāvā arvien detalizētākus novērojumus, līdzīgi ir attīstījušies arī izpratne par zvaigžņu veidošanos. Esošie astroķīmijas aprēķinu modeļi ietver daudzveidīgus gāzveida, gāzu – putekļu mijiedarbības un virsmas procesus. Tie spēj izskaidrot daudzu novērojumu rezultātus un palīdz veidot kopēju ainu par zvaigžņu sistēmu rašanos. Tie ietver divas vai trīs fāzes, kurās var atrasties molekulas un atomi – gāzi, putekļu ārējo virsmu un, atsevišķos modeļos, arī ledus slāņus zem virsmas. Gāzes un virsmas fāzes ir ķīmiski aktīvas. Autors savā darbā izteicis hipotēzi, ka ceturrtā fāze – virsma slēgtiem dobumiem, kas atrodas mantijas iekšienē – arī ir ķīmiski aktīva un, līdzīgi kā ārējās virsmas fāze, spēj ietekmēt visu ledus apvalciņu. Ķīmiskās reakcijas un citi procesi šajā fāzē noved pie atšķirīga sastāva, kā tas, kas izveidojies reakcijās uz ledus ārējās virsmas. Hipotēze pamatota ar citu autoru publicētajiem eksperimentu un novērojumu rezultātiem.

Izteiktā hipotēze pārbaudīta aprēķinu ceļā, modelējot blīva, tumša starpzvaigžņu miglāja ķīmiju. Pirmo reizi kvantitatīvos aprēķinos iekļauta ūdeņraža molekulu un atomu difūzija starp trim ledus fāzēm, molekulu fotodisociācija zem ledus virsmas un ledus strukturālas izmaiņas, kas rodas kosmisko staru iedarbības un citu enerģētisku procesu rezultātā. Svarīgākais secinājums ir, ka zemvirsmas ķīmiskie procesi ir potenciāli ļoti svarīga izpētes joma, īpaši tāpēc, ka ilgstošu laika periodu ledū atrodas gandrīz visi smagāko elementu atomi.

Kopumā darbs pirmo reizi apraksta priekšstatus par norisēm starpzvaigžņu ledū, par kuru nozīmību liecinājuši daudzi eksperimenti daudzu gadu garumā, iekļaujot tos modelī, no kura var iegūt kvantitatīvus rezultātus. Tā kā gan modeļa, gan eksperimentu un novērojumu rezultāti liecina, ka pētītie procesi būtiski ietekmē ledus sastāvu, izstrādātajam modelim un tā attīstīšanai var būt ļoti nozīmīga loma, lai uzlabotu

izpratni par norisēm zvaigžņu veidošanās rajonos. Izmantojot šo modeli, piedāvāts papildus skaidrojums vai risinājums vairākām astroķīmijas nozares problēmām.

3. Promocijas darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir, pamatojoties uz citu autoru eksperimentu datiem, izveidot pirmo teorētisko aprakstu zemvirsmas procesiem starpzvaigžņu ledū, kas izmantojams astroķīmijas aprēķinos, lai iegūtu kvantitatīvus rezultātus. Darba iznākums ir izstrādāts vispārīgs konceptuāls modelis, kuru var viegli pielāgot specifisku astroķīmijas problēmu risināšanai.

Darba uzdevumi ir:

1. Iespējami pilnīga un pamatota zemvirsmas procesu apraksta izstrāde.
2. Šo procesu korekta iekļaušana astroķīmijas aprēķinu programmā.
3. Programmas parametru, kuru vērtības ir neskaidras, koriģēšana, balstoties uz programmas rezultātu analīzi un literatūrā pieejamiem datiem.

4. Izmantotās metodes

Starpzvaigžņu gāzu miglāja ķīmijas modelēšana veikta ar ķīmiskās kinētikas aprēķinu programmu.

1. kārtas reakciju un citu procesu ātrums izteikts ar vispārēju formulu

$$\frac{d[i]}{dt} = kn_i,$$

kur $d[i]$ ir vielas i koncentrācijas izmaiņa, k – ar šīs vielas i pārvērtību saistīta procesa ātruma konstante un n_i – vielas i koncentrācija. Darbā iekļautas sekojošas ķīmiskas un fizikālas vielu daļiņu pārvērtības: binārās reakcijas, starpzvaigžņu UV starojuma izraisīta fotodisociācija gāzveida molekulām, disociācija kosmisko staru protonu ietekmē, fotodisociācija no kosmisko staru inducētajiem UV fotoniem gāzveidā, molekulās uz putekļu ledus apvalciņa virsmas un ledus tilpumā, molekulu nosēšanās uz putekļiem, desorbcija (pieci dažādi mehānismi), molekulu pāreja no virsmas fāzes uz mantijas fāzi un otrādi, ūdeņraža difūzija starp virsmas, dobumu un pārejā mantijas tilpuma fāzēm.

5. Rezultātu aprobācija

Darba un tā atsevišķu posmu pētījumu gaitu un rezultātus var iedalīt trijos posmos – (1) pētījumi, kas veikti, līdz autors izveidoja starpzvaigžņu ledus zemvirsmas ķīmisko procesu modeli (līdz 2009. gadam), (2) pētījumi, kas veikti hipotēzes izveidošanai, modeļa izstrādei, pārbaudīšanai aprēķinu ceļā un rezultātu interpretācijai (2009. – 2013.g.) un (3) izveidotā aprēķinu modeļa pielietojums astroķīmijas problēmu risināšanai (2012. – 2013.g.).

Ziņojumi zinātniskās konferencēs

Kalvāns, J. Shmeld, I., “Prediction by interstellar ice chemistry modeling”, “Workshop on Ice and Planet Formation”, Lund, Sweden, 2013, May 15-17

Kalvāns J., Šmels I., “Ledus sastāvs un struktūra uz putekļiem mierīgos starpzvaigžņu molekulāro mākoņu blīvajos kodolos”, Latvijas Universitātes 71. zinātniskā konference, Rīga, 2013, 13. februāris

Kalvāns J., Shmeld I., "The processing of interstellar grain mantles by chemical reactions in cavities", "European Week of Astronomy and Space Science", Symposium 2 "The astrochemical universe unveiled with Herschel" poster, Roma, Italy, 2012, June 2-3

I. Shmeld, J. Kalvāns, "Vlijanie tverdoj fazy na himiju gazovoj fazy v plotnyh mezhzvezdnyh oblakah" ("The influence of the solid phase to the gas phase chemistry in dense interstellar clouds"), Nauchnaja konferencija "Astronomija v jepohu informacionnogo vzryva: rezul'taty i problemy" (Scientific Conference "Astronomy in the era of information explosion: results and problems"), Moscow, Russia, 2012, May 28 – June 1

Kalvāns, J., "The effect of an inert solid reservoir on molecular abundances in dense interstellar clouds", "Baltic Applied Astroinformatics and Space data Processing", Ventspils, Latvia, 2012, May 7-8

Kalvāns J., Šmelds I., "Deiterija aprite cietajā fāzē starpzvaigžņu miglājos", Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference, Rīga, 2012, 8. februāris

Kalvāns, J., Shmeld, I., "The Effects of Subsurface Chemistry in the Grain Mantles on the Deuterium Chemistry in the Molecular Clouds", IAUS 280 "The Molecular Universe" poster, Toledo, Spain, 2011, May 30 – June 3

Kalvāns J., Šmelds I., „Starpzvaigžņu udeņradi saturošo molekulu izotopiskā sastāva problēmas daži aspekti”, Latvijas Universitātes 69. zinātniskā konference, Rīga, 2011, 10. februāris

Kalvāns J. Shmeld, I., "Subsurface Chemistry of Mantles of Interstellar Dust grains in Dark Molecular Cores", „Molecules in Galaxies”, Oxford, UK, 2010, July 26-31

Kalvāns J., „Cietās fāzes ķīmija starpzvaigžņu molekulārajos mākoņos”, Ventspils Augstskolas Ziemassvētku konference, Ventspils, 2010, 22. decembrī

Kalvāns J., Šmelds I., „Cietās fāzes ķīmija starpzvaigžņu vidē”, Latvijas Universitātes 68. zinātniskā konference, Rīga, 2010, 18. februārī

Kalvāns, J. „Starpzvaigžņu miglāju ķīmija”, konference „Astronomija Latvijā”, Rīga, 2009, 9.-10. oktobris

Kalvāns J., Šmelds I., „Izsalšanas procesu ietekme uz molekulu gāzveida koncentrāciju starpzvaigžņu vidē”, Latvijas Universitātes 67. zinātniskā konference, Rīga, 2009, 11. februāris

Kalvāns J., Šmelds I., „Skābeklis blīvos starpzvaigžņu miglājos” Latvijas Universitātes 66. zinātniskā konference, Rīga, 2008, 3. februāris

Kalvāns J., Šmelds I., „Sēra savienojumu ķīmija starpzvaigžņu vidē”, Latvijas Universitātes 64. zinātniskā konference, Rīga, 2006, 6. februāris

Konferenču tēzes

Kalvāns J., Shmeld I., "The Effects of Subsurface Chemistry in the Grain Mantles on the Deuterium Chemistry in the Molecular Clouds", The Molecular Universe, Posters from the proceedings of the 280th Symposium of the International Astronomical Union held in Toledo, Spain, May 30-June 3, 2011, #212

Zinātniskās publikācijas

Kalvāns, J., Shmeld, I., "Subsurface chemistry of mantles of interstellar dust grains in dark molecular cores", 2010, *Astronomy & Astrophysics*, 521, A37

Kalvāns, J., Shmeld, I., "The effect of an inert solid reservoir on molecular abundances in dense interstellar clouds", 2012, *Baltic Astronomy*, 21, 447

Kalvāns, J., Shmeld, I., "Modelling of the processing of the icy mantles of interstellar dust-grains by energetic particles", 2013, *Astronomy & Astrophysics*, 554, A111

Kalvāns, J., „Deuterium fractionation of molecules in interstellar and circumstellar ices”, submitted, *Astronomy & Astrophysics (Letters)*

Promocijas darba pētījumi daļēji veikti Latvijas Universitātes Astronomijas Institūta projektu ietvaros:

LZP 09.1364 „Zvaigžņu vēlo evolūcijas stadiju un Saules sistēmas ķermeņu pētījumi” (2009.g.)

LZP 09.1563 „Zvaigžņu vēlo evolūcijas stadiju pētījumi, Saules sistēmas mazo objektu tai skaitā satelītu novērojumi” (2010.g.)

LU Y05-AZ44-280 „FP 7 sadaļā "Space" projekta sagatavošana” (2011.g.).

Darba izveidošana atbalstīta ar projektu „Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības darba atbalsts Latvijas Universitātē” kā arī Ventspils Augstskolas mērķstipendiju promocijas darba izstrādei.

6. Darba apjoms un struktūra

Darbs sastāv no ievada, literatūras apskata, autora veikto pētījumu metodikas apraksta un diskusijas par rezultātiem un secinājumu daļas. Darbs satur 124 lappuses, 12 tabulas un 27 attēlus, kā arī 7 pielikumus, kuros kopā ir 2 tabulas un 13 attēli. Izmantoti 277 literatūras avoti.

Literatūras apskatā aplūkota autora pētītās vides (blīvu starpzvaigžņu molekulāru miglāju) vieta Galaktikā kontekstā ar citiem starpzvaigžņu vides tipiem un tās evolūciju. Aplūkots vides ķīmiskais sastāvs, enerģijas avoti tajā un to ietekme uz molekulārajiem miglājiem. Turpmākā tekstā specifiski aprakstīti starpzvaigžņu gāzu-putekļu miglājos notiekošie procesi, īpašu vērību pievēršot tiem, kas ietverti autora veiktajos ķīmiskās kinētikas aprēķinos. Aprakstīta molekulāro miglāju evolūcija un dažādu molekulu novērojumi tajos. Metodikas daļā aprakstītas autora veikto pētījumu metodes un ieviestie jauninājumi, kas attiecas uz zemvirsmas ķīmiskajiem procesiem starpzvaigžņu ledū. Aplūkoti pētījumos izmantotie trīs modeļi (izsalšanas modelis, kā arī modeļi I un II ar pilnu ķīmisko norišu aprakstu). Diskusijas un secinājumu daļā apkopotī rezultāti, veikta to interpretācija un definēti secinājumi, kas var būt astrofizikāli un metodiski nozīmīgi molekulāro starpzvaigžņu miglāju pētījumos.

1. Ievads

Mūsu galaktikā starpzvaigžņu vidē ir vairāku veidu gāze, no retinātas un $\sim 10^6$ K karstas līdz blīviem rajoniem, kuros temperatūra ir 10 K vai zemāk. Šī viela sastāv pamatā no ūdeņraža un hēlija, kā arī smagāku elementu piemaisījumiem, daļa no kuriem ir kondensējušies, veidojot putekļus. Visi starpzvaigžņu vides tipi veido vienotu sistēmu, kurā tie viena ar otru mijiedarbojas un viela pāriet no vienas vides tipa uz citu. Šai sistēmā blīvie molekulārie miglāji darbojas kā zvaigžņu ražotnes. Zvaigznes vai to kopas rodas tumšo miglāju rajonos (molekulārajos kodolos) ar blīvumu virs $\sim 10^3$ atomi cm^{-3} , uz kuriem galvenokārt arī attiecas promocijas darbā veiktie pētījumi.

Zvaigznes rašanās process notiek dažu miljonu gadu laikā. Tas nosaka zvaigznes sākotnējo masu, sastāvu, rotāciju un varbūtējos kompanjonus, kas ir galvenie faktori tās turpmākajā evolūcijā. Tāpēc ir ārkārtīgi svarīgi izprast nosacījumus, kas veido šos zvaigznes parametrus. Starpzvaigžņu miglāju pētījumos izzina zvaigžņu veidošanās cēloņus, gaitu, ietekmējošos faktorus, kā arī fizikālos apstākļus molekulārajā gāzē. Tie turklāt sniedz arī iespēju izprast ar Saules sistēmu saistītus jautājumus, kā Zemes okeānu izcelsme, planētu rašanās, komētu veidošanās, vielas transports protoplanetārajā diskā (PPD) u.c. procesi.

Gan zvaigznes pašas, gan tās dzimtā miglāja evolūcija ir lielā mērā atkarīga no to elementu sastāva. Sekojot astrofizikas tradīcijai, hēlija kodolsintēzē radušies smagie elementi, t.i. ogleklis un visi elementi, kas smagāki par C, tiks tekstā nosacīti saukti arī par „metāliem”, kamēr pārējie elementi (pirmkārt H un He, bet arī Li, Be un B) un to izotopi tiks dēvēti par vieglajiem elementiem. Pārejas elementi un metāli ķīmiskā nozīmē (elementu periodiskās sistēmas I un II grupa) tiks dēvēti par „metāliskajiem elementiem”. Starpzvaigžņu miglāja metāliskuma pakāpe un galveno elementu daudzuma attiecības nosaka tajā esošo putekļu koncentrāciju un īpašības, kā arī ietekmē ledus un gāzveida molekulu sastāvu. To lielā mērā nosaka kosmosā esošā O un C daudzumu attiecība, kas ir $\sim 2:1$.

Putekļi, kas parasti sastāda 1–2% no masas, tumšos miglājus ietekmē vairākos nozīmīgos veidos. Tie satur lielas molekulas un kristāliskas struktūras ar daudziem svārstību un elektronu enerģijas līmeņiem, kam ir liela nozīme miglāju dzesēšanas procesos. Putekļi spēj absorbēt jonizējošo starojumu, kas pieļauj gāzveida molekulu veidošanos miglājos. Virsmas procesi uz putekļu graudiņiem lielā mērā veicina molekulārā ūdeņraža un citu molekulu veidošanos. Zemā (~ 10 K) temperatūrā molekulas, kas saduras ar putekļiem, lielākoties tiem pieķeras un paliek uz virsmas. Tādējādi, miglāja temperatūrai pazeminoties un blīvumam pieaugot, uz putekļiem veidojas ledus slānītis, mantija, kas satur gan uz putekļa virsmas izveidojušās molekulas, gan tās, kas tieši izsalušas no gāzes. Blīvajos, masīvajos miglāju kodolos, kuros vēlāk veidojas zvaigznes, putekļi un ledus satur gandrīz visus atomus, kas nav vieglie H un He elementi. Putekļu tiešā ietekme uz starpzvaigžņu miglāju ķīmisko sastāvu visvairāk izpaužas tumšo starpzvaigžņu miglāju aukstākajos, blīvākajos rajonos. Šeit valdošajos apstākļos putekļi un ledus slānītis uz to virsmas satur gandrīz visus metālus. Tie molekulas veido cietās fāzes pārvērtībās, nevis gāzveida reakcijās.

Informāciju par zvaigžņu rašanās rajoniem pārsvarā gūst, novērojot dažādu molekulu absorbcijas un emisijas starojuma spektrālās līnijas. Molekulu rašanās ceļi zemajā temperatūrā un augstajā retinājumā ir dažādi. Tie ir gāzes fāzes reakcijas, virsmas reakcijas uz putekļiem un ledus slānīša pārveidošanās ultravioletā starojuma iedarbībā (*photoprocessing*). Ledus slānītis veidojas pakāpeniski, vispirms izsalstot vieglākām (ātrākām) daļiņām ar augstāku saķeres enerģiju (H_2O), vēlāk izsalst arī citas molekulas (kā CO, CH_4 , N_2). Savienojumu iztvaikošana no mantijas, kas simtu tūkstošu gadu laikā jau ir ķīmiski un fizikāli pārveidojusies, notiek apgrieztā secībā. Lai gan blīvie miglāju rajoni ir tumši, tie tomēr saņem pietiekošu daudzumu enerģijas (galvenokārt kosmisko staru veidā), lai gāzē tiku uzturēta zināma jonizācijas pakāpe

un zināma daļa metālu vienmēr atrastos gāzes fāzē. Molekulu koncentrācija gāzē ir gāzveida reakciju un no ledus desorbētu vielu kombinācija. Tā tas ir arī protozvaigznēs, kur ledus molekulas jau masveidā iztvaiko.

Starpzvaigžņu ledū rodas tikai cietai fāzei raksturīgas molekulas, notiek ūdeņradi saturošu molekulu bagātināšanās ar deiteriju, ledus sablīvēšanās un segregācija ķīmiski atšķirīgos apakšslāņos. Svarīga ir molekulu iztvaikošana vai ne-termiska desorbēcija, kas ļauj tām nokļūt gāzes fāzē. Ledus slānīša sastāva izmaiņas mierīgā, blīvā, molekulārā starpzvaigžņu gāzē ir šī darba pētījumu objekts. Astrofizikālā kontekstā tas attiecas uz periodu, kurā starojuma intensitāte un temperatūra starpzvaigžņu molekulārā gāzē ir pietiekoši zemi, lai uz putekļu graudiņiem varētu eksistēt stabils ledus slānīša mantijas. Tas ir laika posms starp brīdi, kad vēl pastāv relatīvi homogēna tumšā miglāja daļa, un brīdi, kad tas ir kolapsējis un tajā jau atrodas pilnīgi izveidojusies protozvaigzne, no kuras plūstošais starojums un vējš iedarbojas uz protoplanetāro gāzes un putekļu disku. Pēdējos posmos jau var notikt visa ledus slānīša iztvaikošana, kas ievērojami paaugstina smago elementu saturu gāzē un gāzei daļēji piešķir ledum raksturīgu ķīmisko sastāvu.

Autora pētījumi par starpzvaigžņu ledū ir svarīgi vairāku iemeslu dēļ – ledus satur lielāko daļu smago elementu masas, un ir zināms, ka starpzvaigžņu vidē ledus sastāvs mainās starojuma un enerģētisku jonu ietekmē, pie tam šīs izmaiņas ietekmē ledus slānīti visā tā dziļumā. Autors izvirza pirmo izstrādāto teorētisko pamatojumu mehānismam, kā tas notiek un kā to kvantitatīvi aprakstīt ar astroķīmiskajiem modeļiem.

2. Literatūras apskats

2.1. Lokālā kosmosa ķīmisko elementu sastāvs

2.1.1. Elementu rašanās

Ķīmiskie elementi Visumā ir veidojušies divos atšķirīgu procesu rezultātā – Lielā Sprādziena kodolsintēzē un elementu sintēzē zvaigznēs. Elementu sastāvs pēc Lielā Sprādziena bija 76 % ūdeņradis H, 24 % hēlijs He (pēc masas), kā arī zīmes no H izotopa deiterija, ^3He izotopa, litija un berilija. Šos sākotnējos elementus turpmākajā Visuma eksistēšanas laikā pārveidoja procesi zvaigznēs, no kuriem svarīgākie ir (1) ūdeņraža pārveidošanās hēlijā (šobrīd He saturs vietējā kosmosā ir aptuveni 28 %) un (2) hēlija pārveidošana ogleklī, skābeklī u.c. smagākos elementos, metālos. Šobrīd tikai 2 % no vietējā kosmosa vielas atkārtoti pēc Lielā sprādziena ir bijusi pietiekoši augstas temperatūras un blīvuma apstākļos, lai He tiktu pārveidots smagāku atomu kodolos (Pagel 1997).

Vietējais (lokālais) kosmos, par kuru tiek runāts sakarā ar elementu koncentrāciju, tiek definēts kā Saules sistēma un tai tuvējās zvaigznes un emisijas miglāji, par kuriem iegūti ticami dati. Dažādos telpas apgabalos un zvaigznēs var būt ievērojamas elementu un to izotopu sastāva atšķirības, tāpēc jāņem vērā pēc iespējas lielāks paraugu skaits. Tomēr lielākos attālumos esošu blāvāku objektu sastāvu noteikt ir grūtāk, kas var ietekmēt rezultātus, tāpēc lokālais kosmos, kurā elementu sastāvs objektīvi nosakāms, ir tikai ierobežots telpas apgabals Galaktikā, ar izmēru, kas aptuveni mērāms kiloparsekos.

Attiecībā uz vieglo elementu Li, Be un B rašanos ļoti būtisku lomu spēlē augstas enerģijas elementārdaļiņas – kosmiskie stari, kas caurstrāvo Galaktiku un sašķeļ starpzvaigžņu vidē (arī *interstellar medium*, ISM) sastopamo biežāk sastopamo atomu, piemēram, skābekļa kodolus. Vēl viens svarīgs elementu sintēzes mehānisms ir neitronu satveršana, kas ir galvenais rašanās ceļš kodoliem, kas smagāki par ^{56}Fe (Pagel 1997).

2.1.2. Elementu nonākšana starpzvaigžņu vidē

Attiecībā uz ISM pētījumiem, elementu nonākšanai starpzvaigžņu telpā mazāk svarīga loma par elementu sintēzi zvaigznēs. Zvaigznes pēc kodolsintēzes procesu beigām nereti kļūst par vēsiem kompaktiem objektiem, uz mūžīgiem laikiem paturot sevī savas aktīvās dzīves laikā radītos elementus. Īpaši tas attiecas uz mazākas masas zvaigznēm (Pagel 1997, Krügel 2008).

Ir divu veidu mehānismi, ar kuriem metāli no zvaigznēm tiek izsviesti apkārtējā vidē. Pirmais ir zvaigžņu vējš, ar kuru zvaigznes miljonu gadu laikā var zaudēt būtisku daļu savas masas. Lai zvaigznē saražotie metāli, it īpaši smagākie no tiem nokļūtu zvaigznes vējā, ir jānotiek vienai vai vairākām samaisīšanās epizodēm, kas dzīlēs sintezētos kodolus nogādā virspusē. Otrs mehānisms ir eksplozijas, kas saistās ar zvaigžņu dzīves beigām. Tās notiek, pateicoties enerģijai, ko izdala ļoti īslaicīgs aktīvas kodolsintēzes process. Tajā radušies elementi kopā ar iepriekšējos zvaigznes attīstības posmos sintezētajiem tiek lielos apjomos sprādzienveidā izmesti starpzvaigžņu vidē (Pagel 1997).

Elementi (pirmkārt, C, N un O), kas kosmosā nonāk zvaigžņu vēja veidā, kondensējas, veidojot putekļus, vēl esot apzvaigznes apvalkā. Putekļus „ražojošās” zvaigznes galvenokārt ir sarkanie milži, kas atrodas asimptotiskajā milžu zarā (*asymptotic giant branch*, AGB). Šo zvaigžņu vējā un apvalkā rodas ārkārtīgi stabilā CO molekula un, atkarībā no oglekļa un skābekļa attiecības, kvēpu daļiņas (C pārākums)

vai arī silikātu daļiņas (O pārākums). Tomēr šo elementu kodoli ir radīti ļoti masīvu zvaigžņu dzīlēs, jo zvaigznēm ar masu līdz $6 M_{\odot}$ sintezētie smagie elementi pārsvarā paliek šo zvaigžņu atliekās. C, N, O un citu bieži sastopamo elementu avots ir II tipa pārnovas, Fe rodas pamatā I tipa pārnovās. Putekļu sastāvs pēc masas ir aptuveni 34 % C, 12 % Si, 10 % Mg, 21 % Fe un 23 % O. Tumšos un blīvos miglājos putekļi iegūst H_2O , CO, CO_2 , NH_3 , H_2CO u.c. vielu ledus apvalciņus, kas putekļu masu dubulto (Krügel 2008).

2.1.3. Elementi putekļos un gāzveidā

Katrs ķīmiskais elements ir ticis saražots un izsviests kosmosā noteiktā daudzumā, kas vidēji lielos mērogos (galaktikas daļas) dažādās vietās uzskatāms par aptuveni līdzīgu. Metālu saturs vienas galaktikas dažādās daļās (centrālā daļa, blīvums, spirāles zari, galaktikas normale un halo) var nozīmīgi atšķirties, tāpat kā tas var atšķirties dažādām galaktikām. Dažādu elementu aptuvenā sastopamība Saulē, kas bieži tiek izmantota par pamata vērtību vietējā kosmosa elementu koncentrācijai, ir norādīta 2.1. tabulā. Starpzvaigžņu vides astrofizikā ļoti nozīmīga ir ne tikai elementu kopējā sastopamība, bet arī to iztrūkums gāzes fāzē jeb kondensācijas pakāpe. Tas nosaka, cik liela daļa no konkrētā elementa nav gāzes veida daļiņās (atomos, jonos, molekulās), t.i., cik liela daļa no šī elementa starpzvaigžņu vidē atrodas cietā veidā putekļos.

Daudzu elementu gāzes fāzes iztrūkums atkarīgs no fizikālajiem apstākļiem, kādi valda novērotajā apgabalā. Zema temperatūra un liels kopējais ūdeņraža blīvums n_H , cm^{-3} (tā kā H sastāda tuvu 90% no visiem atomiem, $n_H = n(H) + 2n(H_2)$) ir tuvs kopējam atomu skaitam kubikcentimetrā) veicina gāzveida metālu molekulu pārvēršanos ledū. Šim darbam darbā īpaši svarīgs ir pareizi pēc literatūras datiem izraudzīts elementu iztrūkums gāzes fāzē un pāriešana cietu un stabili savienojumu veidā, kas veido putekļu kodolus. Molekulu izsalšana blīvā, aukstā, molekulārā starpzvaigžņu vidē tiek modelēta un pētīta autora veidotajā izsalšanas modelī (Kalvāns & Shmeld 2012; 4.1. apakšnodaļa).

2.1.3.1. Deiterijs

Ūdeņraža izotops 2D pieskaitāms pie vieglajiem elementiem, un tā precīzi noteiktai koncentrācijai ir svarīga nozīme Lielā Sprādziena teorijas formulēšanā. Tā kā D ir niecīga atommasa un adsorbcijas enerģija uz putekļu virsmas, ir pamats uzskatīt, ka difūzajā starpzvaigžņu vidē D gāzes fāzes iztrūkums ir niecīgs. Tomēr novērots, ievērojami paaugstināts deiterija saturs ūdeņradi saturošās smago elementu molekulās, kā HCN un H_2CO , aukstajos molekulārajos miglājos un jaunu zvaigžņu dzimšanas vietās (piemēram, Solomon & Woolf 1973, Langer et al. 1979). Tā kā gāzes fāzē novērotā D koncentrācija (ap 10^{-5} attiecībā pret n_H) ir mazāka vai līdzīga daudzu metālu sastopamībai vietējā kosmosā, un metāli molekulārajos miglājos pamatā atrodas kondensētā formā, ir iespējams, ka tajos notiek arī nozīmīga D kondensācija. Neseni pētījumi atklāj, ka D kopējais iztrūkums tuvējā kosmosā ir ap 35 % un ka tā kondensācijas veids ir atšķirīgs no dzelzs, kas ir viens no elementiem, kas veido putekļu kodolus (Prodanovic et al. 2010). Starpzvaigžņu putekļu ledus apvalciņa molekulu bagātināšanās ar D notiek pateicoties selektīvām H un D reakcijām gāzes fāzē, ar H_3^+ jona izotopologiem kā svarīgāko starpposmu. Pati D iesaistīšanās molekulās ar metāliem notiek uz putekļu graudiņu virsmas, jo ievērojama daļa no molekulāro miglāju kodolā esošā brīvā atomārā ūdeņraža sastāda tieši H smagais izotops (sk. 2.5.3. punktu).

2.1.3.2. Ogleklis

Ogleklis rodas masīvās zvaigznēs, trīskāršā α -daļiņu reakcijā. Lielākā daļa starpzvaigžņu putekļu ir veidoti no oglekļa, jo tas ir vienīgais no augsti izplatītajiem ķīmiskajiem elementiem, kas patstāvīgi veido cietas daļiņas. Mazākie putekļu graudiņi uzskatāmi par lielām poliaromātisko ogļūdeņražu molekulām, citi ir to konglomerāti, kas praktiski zaudējuši ūdeņradi. Ogleklis veido ļoti stabilas cietas vielas (kvēpus), kas

sastāv tikai no viena elementa un tas maz kondensējas savienojumos ar citiem elementiem. C iztrūkums gāzes fāzē ir 65 % (t.i. tikai 35 % no visa vietējā ISM esošā C atrodas gāzveidā). Ogleklis neveido putekļus ap zvaigznēm, kuru vējā ķīmiskā pārākumā ir skābeklis (sk. 2.1.2.punktu) (Krügel 2008). Kvēpu veidā esošā oglekļa sastopamība attiecībā pret ūdeņradi ir vairāk kā 2×10^{-4} , kas ir pietiekami, lai izskaidrotu novēroto oglekļa putekļu koncentrāciju starpzvaigžņu vidē (Jenkins 2009). Starpzvaigžņu vidē C ir novērots arī karbīdu veidā (pirmkārt, SiC), kas gan sastāda mazāk kā 1/100 daļu no visa starpzvaigžņu vidē esošā C (Tielens 2006).

2.1. tabula.

Elementu sastopamība Saulē attiecībā pret $\log N_{\text{H}}=12,00$; elementu sastopamība meteorītos attiecībā pret $\log N_{\text{Si}}=7,55$ (Table 3.4., Pagel, B. E. J. 1997, *Nucleosynthesis and Chemical Evolution of Galaxies*, Cambridge University Press).

Elements	Fotosfēra	Meteorīti	Elements	Fotosfēra	Meteorīti
1 H	12,00		21 Sc	3,18	3,09
2 He	(10,99) ^a		22 Ti	5,03	4,93
3 Li	1,16	3,30	23 V	4,00	4,01
4 Be	1,15	1,41	24 Cr	5,67	5,68
5 B	2,6	2,78	25 Mn	5,39	5,52
6 C	8,55		26 Fe	7,50	7,49
7 N	7,97		27 Co	4,92	4,90
8 O	8,87		28 Ni	6,25	6,24
9 F	4,6	4,47	29 Cu	4,21	4,28
10 Ne	(8,08)		30 Zn	4,60	4,66
11 Na	6,33	6,31	37 Rb	2,6	2,40
12 Mg	7,58	7,57	38 Sr	2,97	2,91
13 Al	6,47	6,48	39 Y	2,24	2,22
14 Si	7,55	7,55	40 Zr	2,60	2,60
15 P	5,45	5,52	56 Ba	2,13	2,21
16 S	7,3	7,19	57 La	1,17	1,21
17 Cl	5,5	5,27	58 Ce	1,58	1,62
18 Ar	(6,5)		60 Nd	1,50	1,48
19 K	5,1	5,12	63 Eu	0,51	0,54
20 Ca	6,36	6,34	90 Th		0,08

^aVērtības iekavās iegūtas no Saules vēja un enerģētisko daļiņu mērījumiem, koriģētas, ņemot vērā atsevišķu elementu zema pirmā jonizācijas potenciāla ietekmi (*first ionization potential*, FIP efekts). Tie ir līdzvērtīgi rezultātiem no Galaktikas emisijas mīglājiem. Vērtībām, kas uzdotas ar diviem decimāldaļskaitļiem, kļūdas novērtējums ir $\pm 0,10$ vai labāks.

2.1.3.3. Slāpekļis

Slāpekļis tiek sintezēts zvaigznēs kā sastāvdaļa ūdeņraža degšanas procesā CNO ciklā (Krügel 2008). Cietu slāpekli saturošu savienojumu veidošanos var izjaukt ļoti stabilās N₂ molekulas veidošanās (Gail & Sedlmayr 1986), tomēr N noteiktā kondensācijas pakāpe ir 20%, līdzīgi kā skābeklim. Līdzīgi kā CO, trīskāršā ķīmiskā saite N₂ molekulā nozīmē augstu aktivācijas enerģiju reakcijām gāzes fāzē, lai gan novērotā N₂ koncentrācija difūzajā starpzvaigžņu vidē ir visai maza. Slāpekļa kā elementa kondensācijas

pakāpes noteikšanu apgrūtina tā sastopamības nevienmērība vietējā kosmosā (līdz 500 pc no Saules) (Jenkins 2009).

2.1.3.4. Skābeklis

Līdzīgi kā ogleklis, skābeklis ir He atomu kodolu degšanas rezultāts. O gāzes fāzes iztrūkums ir ap 20%. Skābeklis ievērojamā daudzumā ietilpst starpzvaigžņu putekļu sastāvā, galvenokārt veidojot olivīna un bronzīta grupas minerālus. Pēc sastāva tipiskie šo minerālu piemēri attiecīgi ir $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ un $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$, kur magnijs var tikt aizvietots ar dzelzi un otrādi. Olivīna un bronzīta tipa savienojumos iesaistās arī citi divvērtīgi metāliskie elementi kā Ca, Mn, Ni kuru daudzums vietējā kosmosā gan ir daudz mazāks kā Mg un Fe (Krügel 2008). Bez silikātiem skābeklis var būt kondensējies arī metālu oksīdu veidā (Krügel 2008, Jenkins 2009). Visi šie savienojumi starpzvaigžņu putekļos pamatā atrodas amorfā veidā, nevis kristāliskā, kā pazīstami uz Zemes (Krügel 2008).

Problēma skābekļa kondensācijas pakāpes izskaidrošanā ir, ka skābeklis ISM cietā fāzē saistīts būtiski lielākā daudzumā, kā to teorētiski spēj piesaistīt Mg, Si, Fe un citi elementi, kas ar to veido stabilus cietus oksīdu tipa savienojumus. Tas novērojams īpaši gadījumos, kad novērots liels kolonnas blīvums ūdeņradim N_{H} (H atomu skaits uz skata līnijas, cm^{-2} , *column density*), un var liecināt, ka O kondensējies, veidojot savienojumus ar kādu citu ļoti izplatītu elementu, kas var būt H un C, vai arī kā O_2 . Tāpat arī, ņemot vērā skābekļa iztrūkumu no gāzes fāzes, grūti izskaidrot, kāda izmēra un sastāva putekļos tas palicis cietajā fāzē, jo novērojumi ir grūti interpretējami un pagaidām atbildi nedod (Jenkins 2009).

2.1.3.5. Silīcijs

Silīcijs, līdzīgi kā fosfors, sērs un hlors ir viens no skābekļa degšanas galaproduktiem masīvās zvaigznēs. No biežāk sastopamajiem nemetāliskajiem elementiem Si ir visaugstākais novērotais iztrūkums no gāzes fāzes (97 %). Putekļos Si ir visbiežāk sastopams silikātu veidā (sk. 2.1.3.3. apakšnodaļu), ar oglekļa zvaigžņu vēju arī iespējams, ka nozīmīga Si masa kosmosā nonāk kā karbīds SiC, kas arī ir ļoti stabila cieta viela. Silikātos Si atrodas SiO_4 tetraedru centrā, blakus esošiem tetraedriem var būt kopīgs neviens (kā olivīna gadījumā), viens, divi (bronzīts), trīs vai visi četri skābekļa atomi (Krügel 2008). Gāzes fāzē Si visvieglāk saistās ar skābekli, veidojot SiO un SiO_2 molekulas.

2.1.3.6. Fosfors

Fosfora iztrūkums gāzes fāzē ir vidēji ap 80 % (Krügel 2008), lai gan difūzajā starpzvaigžņu vidē $N_{\text{P}}/N_{\text{O}}$ attiecība gāzes fāzē ir atbilstoša Saulē novērotajai vērtībai un pamatā nemainīga pie plaša N_{O} vērtību diapazona (Lebouteiller et al. 2005).

2.1.3.7. Sērs

Sērs ir ilgstoši ticis uzskatīts par elementu, kura iztrūkums gāzes fāzē tuvs 0. Tomēr ir būtiskas grūtības ar tā sastopamības noteikšanu, jo izmantotās spektrālās absorbcijas līnijas (SII triplets 1250.6, 1253.8 un 1259.5 Å) viegli piesātinās un līdzšinējos pētījumos izmantotā metode N_{H} noteikšanai ar H atomu 21 cm (emisijas) līnijām var ieviest būtisku kļūdu rezultātu interpretācijā (Jenkins 2009). Nosacīti var uzskatīt, ka S kondensācijas pakāpe difūzajā starpzvaigžņu vidē ir 10 % (Krügel 2008).

2.1.3.8. Fluors, Hlors

Halogēni kosmosā ir salīdzinoši reti sastopami elementi (sk. 1. tabulu). Fluors pamatā rodas kā He degšanas blakusprodukts. Tā gāzes fāzes iztrūkums ir niecīgs pat molekulārajos miglājos un difūzā vidē var tikt uzskatīts par 0. Tas ir pretrunā ar daudzu astroķīmijas modeļu paredzēto, kas prognozē HF molekulas veidošanos un izsalšanu uz putekļiem temperatūrās, kas sastopamas molekulārajos miglājos, jo HF ir ar augstu polaritāti un veido stipras ūdeņraža saites (Snow et al. 2007). Hlors starpzvaigžņu vidē sastopams neitrālā formā molekulārajos miglājos un jonizētā formā atomārajā gāzē, tālab tas tiek izmantots molekulāro un atomāro reģionu atšķiršanai miglājos. Hloram raksturīgs salīdzinoši zems gāzes fāzes iztrūkums difūzajā

starpzvaigžņu vidē (virs 20 %) (Sonnentrucker et al. 2003), kas var kļūt ļoti augsts, virs 99 %, blīvos apgabalos (Salez et al. 1996).

2.1.3.9. Cēlgāzes

He, Ne, Ar un Kr kopumā ir tikuši uzskatīti par vielām, kas starpzvaigžņu vidē nekondensējas vispār un tādējādi var tikt izmantoti visuma liela mēroga metāliskuma pakāpes kartēšanai. Tomēr zināms neliels gāzes fāzes iztrūkums ir vērojams kriptonam un, iespējams, arī argonam (Sofia et al. 1994).

2.1.3.10. Metāliskie un pārejas elementi

No elementiem, kas ķīmiskā nozīmē saucami par metāliem, Li un Be pieder pie vieglajiem, pārējie pie smagajiem elementiem, kas radušies He degšanas procesos zvaigznēs. No tiem nozīmīgākais ir Mg, kā arī Ca un Na. Pārejas elementi ir ļoti daudzveidīgi, taču neapšaubāmi svarīgākā no tiem ir dzelzs, kas ir kodolu degšanas galaprodukts, bez tam kosmosā plašāk sastopami ir arī Ni, Cr, Mn (sk. 2.1. tabulu). Vēl viens nozīmīgs elements ar metāliskām īpašībām ir alumīnijs.

Kosmosā šie elementi lielākoties sastopami cietu silikātu putekļu veidā, tālab to iztrūkums gāzes fāzē mēdz būt augsts un relatīvi maz atšķirīgs atomāros un molekulāros miglājos, ar atsevišķiem izņēmumiem, piemēram, Zn (Pagel 1997). Vidējā kondensācijas pakāpe Na ir ap 75 %, Mg ir ap 90 %, bet Al, Ca un Fe tā ir tuvu 100 % (Krügel 2008, Phillips et al. 1984). Daļa šo elementu kosmosā atrodas arī oksīdu veidā (Tielens 2006).

2.2. Starpzvaigžņu vides tipi

2.2.1. Starpzvaigžņu vides vispārīgs raksturojums

Ar jēdzienu „starpzvaigžņu vide” astronomijā saprot telpu un matēriju, kas atrodas galaktikās starp zvaigznēm, parasti Piena Ceļā. Matērija tajā atrodas lielākoties gāzes (H, He) un smalku putekļu (smagāki elementi) veidā. Lai gan gāzveida viela Visumā sastāda lielāko daļu no atomu veidā esošās vielas masas (kā karstā starpgalaktiku un starpkopu gāze), mūsu Galaktikā tā sastāda ap 5 % masas (Tielens 2006). Šī matērija pastāvīgi atrodas kustībā, dinamiskā un ķīmiskā evolūcijā, mijiedarbojoties un papildinoties ar ārpusgalaktikas gāzes masām, kas ieplūst Galaktikas diskā no halo. Tā sablīvējas un veido zvaigznes, uzņem matēriju, kas pārstrādāta zvaigznēs, un visbeidzot var tikt izpūsta ārā Galaktikas vēja veidā (Pagel 1997). Šaurā Galaktikas plāknē, aptuveni 100 pc biezumā, ir sablīvējusies lielākā daļa gāzes masas kā molekulāra, auksta, neitrāla gāze (Tielens 2006).

2.2.2. Neitrālais ūdeņradis

Neitrālā starpzvaigžņu gāze ir visplašāk izplatītā vide kosmosā, kurā ir iespējams runāt par ķīmiskiem procesiem, ar to saprotot, pirmkārt, molekulu veidošanos un bojāeju. Tomēr atomārā gāze ir pārāk silta un to caurstaro ievērojams starojuma daudzums, tāpēc vielu uzkrāšanās uz putekļu graudiņiem nenotiek, lai gan vēsākajos apgabalos molekulu (īpaši H₂) veidošanās uz putekļu virsmas var būt ļoti nozīmīga (2.8.2. punkts).

2.2.2.1 HI komponentes starpzvaigžņu vidē

Neitrālo ūdeņradi HI iespējams tieši novērot ar H 21 cm emisijas līniju. To un jo īpaši tajā esošos metālus var novērot arī ar absorbcijas līniju palīdzību, izmantojot aiz HI rajoniem esošas zvaigznes (ārpusgalaktiskajā telpā – kvazārus). HI rajonus var iedalīt vēsajā un siltajā komponentē, ko caurstaro starpzvaigžņu ultravioletais starojums un kas saistītas attiecīgi ar C⁺ un H Līmana α emisiju kā galvenajiem

gāzes dzesēšanas ceļiem. Vēsā (ap 100 K) neitrālā gāze ir salīdzinoši ļoti blīva, 50 cm^{-3} un veido mākoņus, kamēr siltā (8000 K) neitrālā vide nozīmīgā mērā aizpilda Galaktikas telpu starp tiem. Metāli neitrālajā gāzē lielākoties atrodas jonu (kā C^+), atomu (O) un jonizētu molekulu (OH^+) veidā (Tielens 2006).

2.2. tabula.

Starpzvaigžņu vides fāžu raksturlielumi (no Table 1.1, Tielens, A. G. G. M. 2006, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press).

Fāze	Blīvums $n_{\text{H}} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	Temperatūra $T \text{ (K)}$	Aizņemtais tilpums (%) ^a	Masa $M \text{ (10}^9 \text{ M}_{\odot}\text{)}$
Karstā starpmākoņu gāze	0,003	10^6	~50,0	—
Siltā neitrālā gāze	0,5	8000	30,0	2,8
Siltā jonizētā gāze	0,1	8000	25,0	1,0
Aukstā neitrālā gāze	50	80	1,0	2,2
Molekulārie miglāji	>200	10	0,05	1,3
HII zonas	$1 - 10^5$	10^4	—	0,05

^a Ļoti aptuvenš vērtējums

2.2.2.2. Fotodisociācijas rajoni

Tā kā tajos notiekošie ķīmiskie procesi ir līdzīgi difūzajai gāzei, nosacīti pie HI zonām var pieskaitīt fotodisociācijas fronti, kur starpzvaigžņu miglāju jonizē starojums no masīvas, karstas O vai B klases zvaigznes vai zvaigznēm (*photodissociation regions*, PDR). Tie aizņem niecīgu daļu no starpzvaigžņu gāzes masas un tilpuma, taču ir kā dabiskas astrofizikas laboratorijas, kas ļauj pētīt starpzvaigžņu gāzes uzvedību apstākļos, kur dominē UV fotoni. Masīvu zvaigžņu dzimšanas vietas ir tumšie molekulārie miglāji, tāpēc arī PDR parasti atrodas apstākļos ar augstu gāzes blīvumu (10^3 – 10^6 cm^{-3}) un UV fotonus lielā mērā absorbē putekļi. PDR ir raksturīga mainība laikā un telpā, atkarībā no starojuma ekstinkcijas A_V , ko mēra zvaigžņulielumos (mag). Tiem var izšķirt jonizēto, neitrālo un molekulāro daļu. Īpaši karstas zvaigznes ir spējīgas arī veidot nelielas jonizētā hēlija zonas (Tielens 2006). Pietiekoši intensīvi starojuma avoti uzkaršē visu tos aptverošo blīvo gāzi, izklīdina blīvo miglāju un veido karstus HII apgabalus (2.2.4.1. apakšpunkts) (Pagel 1997).

2.2.3. Molekulārais ūdeņradis

2.2.3.1. Molekulārie miglāji

Blīvo miglāju pamata sastāvdaļa H_2 ir grūti novērojams, tāpēc molekulārās gāzes konstatēšanai izmanto 2,6 mm CO molekulas emisijas līniju (Tielens 2006). Ir iespējams, ka CO ne vienmēr var būt adekvāts līdzeklis molekulārās gāzes izsekošanai, atkarībā no miglāja evolūcijas gaitas (Sakai & Yamamoto 2011). Liela daļa H_2 atrodas atsevišķos kompleksos milzu miglājos Galaktikas centrālajā plaknē ar tipiskiem izmēriem ap 40 pc, blīvumu virs 200 cm^{-3} , temperatūru ap 10 K. Molekulāros miglājus kopā satur pašu gravitācija, nevis spiediens no citām starpzvaigžņu vides fāzēm, tiem raksturīga augsta turbulence (Tielens 2006). Tos aptver pārejas zona, kas nav termodinamiskā līdzsvarā un caur kuru miglājos ieplūst gāze no apkārtējās retinātās vides (Sánchez-Salcedo et al. 2002). Tie ir stabili laikposmā, kas mērāms desmitos un pat simtos miljoni gadu, visticamāk, eksistējot līdzsvaram starp magnētisko un turbulento spiedienu un gravitāciju. Raksturīgi, ka molekulārie miglāji satur kodolus ar izmēriem aptuveni 1 pc un

blīvumu $10^4\text{--}10^5\text{ cm}^{-3}$, un masu $10\text{--}1000 M_{\odot}$, kas ir jaunu zvaigžņu veidošanās vietas. Šajos kodolos, kur temperatūra bieži ir zem 10 K , gandrīz visi elementi, atskaitot H un He, ir praktiski pilnībā pārvērtušies cietā fāzē, gāzveida vielām izsalstot uz putekļu graudiņiem un veidojot ap tiem ledus apvalciņu jeb mantiju (Tielens 2006). Blīvie molekulāro miglāju kodoli, kas spēj ap miljonus gadu eksistēt stabilā stāvoklī ar maz mainīgiem fizikālajiem parametriem, ir šī darba galvenais pētījumu objekts (sīkāku apskatu sk. 2.4. apakšnodaļā).

2.2.3.2. Zvaigžņu veidošanās vietas

Īpašu vietu starp citām starpzvaigžņu vides fāzēm tumšie molekulārie miglāji ieņem kā jaunu zvaigžņu dzimšanas vietas. Zvaigznes, īpaši masīvākās, ir enerģijas avoti, kas dažādā veidā ietekmē vietējās apkaimes, galaktikas un arī Visuma ķīmisko un fizikālo evolūciju. Zvaigžņu veidošanās pirmā stadija ir lokālā termodinamiskā līdzsvara izjukšana, kas noved pie molekulārā kodola sablīvēšanās, un, tam pārsniedzot Džinsa masu, kolaps kļūst neatgriezenisks (Hartmann 2009). Gāzes blīvums šajās pirmsprotozvaigznes stadijās sasniedz 10^6 cm^{-3} un vairāk, bet absorbcija miglāja kodolam sasniedz 280 mag . Kad protozvaigzne izveidojusies, tā sāk sildīt apkārt esošo vielu, tai skaitā putekļus, uz kuriem esošā ledus kārtiņa iztvaiko un nonāk gāzveida stāvoklī (Krügel 2008). Šīs izmaiņas ir nozīmīgas molekulāro miglāju un zvaigžņu rašanās procesu pētījumos, jo ļauj detalizēti novērot un analizēt vielu, kas simtiem tūkstošu gadu bijusi uz putekļiem cietā veidā, tikusi bombardēta ar kosmisko starojumu un pamazām ķīmiski pārveidojusies (van Weeren et al. 2009).

2.2.4. Jonizētā gāze

Jonizēto gāzi kosmosā satur gan retinātā vide, kas aizpilda lielāko daļu Galaktikas tilpuma, gan arī atsevišķi salīdzinoši kompakti objekti. Nosacīti to var iedalīt siltajā (ap 10^4 K) un karstajā (10^6 K) komponentē.

2.2.4.1. HII rajoni

Starpzvaigžņu gāze šeit ir jonizēta un ar aptuveni 10^4 K temperatūru. HII zonas veidojas ap vienu vai vairākām karstām un starjaudīgām O vai B klases zvaigznēm. Šo apgabalu blīvums kompaktos objektos ($0,5\text{ pc}$ izmērā) var būt līdzīgs molekulārā miglāja blīvumam, no kura zvaigznes ir radušās ($10^3\text{--}10^4\text{ cm}^{-3}$) līdz pat apjomīgiem (10 pc) un retinātiem apgabaliem ar 10^{-3} cm^{-3} , kā Ziemeļamerikas miglājs. Jonizētā formā tajos lielākoties atrodas ne tikai ūdeņradis, bet arī metālu atomi, un molekulas praktiski neveidojas. HII zonas ir krāšņi novērojamas optiskajā diapazonā (Tielens 2006, Povich 2012).

2.2.4.2. Siltā jonizētā gāze

Šai videi temperatūra ir līdzīga siltās neitrālās gāzes temperatūrai, taču tā ir retinātāka ($0,1\text{ cm}^{-3}$). Neitrālās gāzes saturs šeit ir aptuveni 10% . Jonizācijas avots, domājams, ir karstās O, B tipu zvaigznes, kas atrodas HII rajonos, taču ir grūtības izskaidrot, kā notiek fotonu transports attālumos, kas ir pietiekoši, lai nodrošinātu novēroto jonizētās gāzes izplatību. Zvaigžņu jonizējošo starojumu aiztur neitrālā vide (2.2.2. punkts), kas arī ir ļoti plaši sastopama Galaktikas plaknē, taču acīmredzot tā ir nevienmērīgi sadalīta un OB zvaigžņu asociācijas ir pietiekoši „iztīrījušas” savu apkārtni, lai nodrošinātu fotonu transportu lielos attālumos (Haffner et al. 2009).

2.2.4.3. Pārnovu atliekas

Savas dzīves beigās zvaigznes ar sākuma masu virs $8 M_{\odot}$ eksplodē kā Ib, Ic vai II tipa pārnovas, savukārt dubultzvaigžņu sistēmās esoši baltie punduri – kā Ia tipa pārnovas. Šajās eksplozijas ievērojama daļa zvaigžņu masas tiek pārveidota kodolreakcijās un izsviesta apkārtējā vidē ar ātrumu aptuveni 10^4 km s^{-1} . Pārnovu atliekām, pirms tās sajaukušās ar apkārtējo starpzvaigžņu vidi, raksturīgs īpatnējs, metāliem

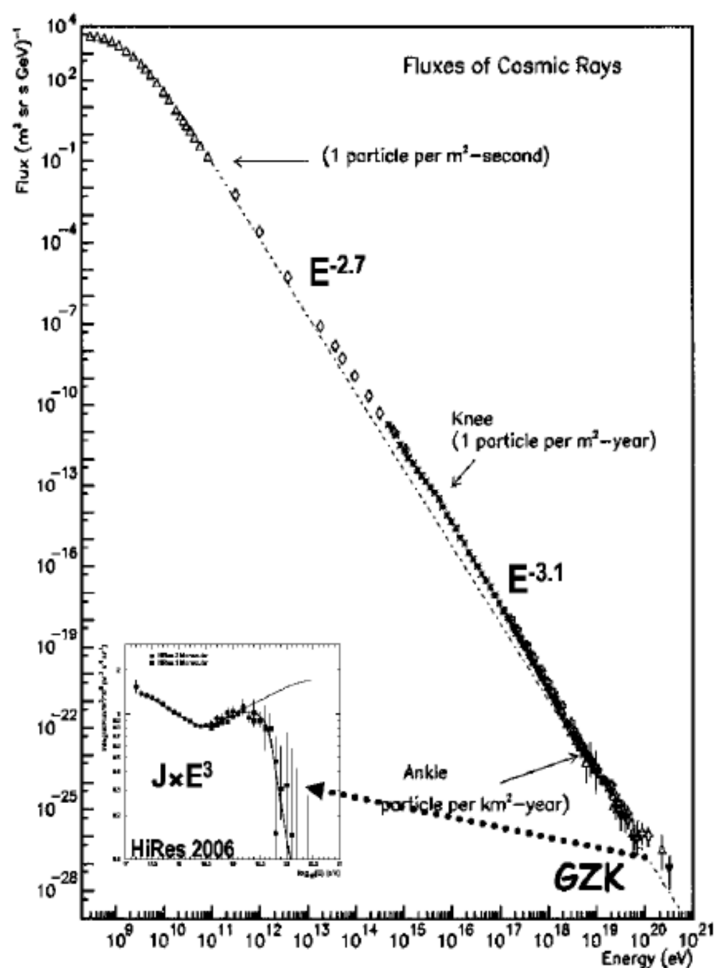
(tai skaitā neitronu satveršanas procesos radītiem elementiem) bagāts ķīmiskais sastāvs un ļoti augsta temperatūra, miljoni K. Šiem objektiem raksturīga strauja dinamika, ko rada triecienvilnis, kas izplatās starpzvaigžņu gāzē (Vink 2012).

2.2.4.4. Karstā starpmākoņu vide

Lielāko daļu galaktikas tilpuma aizpilda koronālā gāze, ko novēro pēc augsti jonizētu atomu absorbcijas līnijām spožu UV fona avotu starojumā. Šī ļoti retinātā 10^{-3} cm^{-3} un karstā $3-10 \times 10^5 \text{ K}$ gāze izstaro arī kontinumā un līniju emisiju UV un rentgenstaru diapazonā. Tā aizpilda gandrīz visu galaktikas halo (līdz 3 kpc augstumam). To ir sakarsējuši triecienviļņi no masīvajām zvaigznēm un nozīmīga daļa šīs gāzes var būt nākusi no HII apgabalos jonizētās vides (Tielens 2006, Wang 2009).

2.3. Enerģijas avoti starpzvaigžņu vidē

2.3.1. Kosmiskie stari un to radītie efekti



2.1. attēls. Kosmisko staru spektrs no Aharonian et al. (2012), Fig.1. Uz abscisas norādīta daļiņu enerģija, eV, uz ordinātas – enerģijas plūsma, $(\text{m}^3 \text{ sr s GeV})^{-1}$.

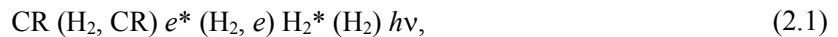
2.3.1.1. Kosmiskie stari

Galaktiku un arī starpgalaktiku vidi caurstrāvo starojums, kas sastāv no augstas enerģijas elementārdaļiņām (*cosmic rays*, CR), kuru enerģija ir no MeV līdz pat 10^{20} eV. Stariem ar enerģiju zem 10^{15} eV izcelsme lielākoties domājams ir Galaktikā – pārnovu radītie triecienviļņi, neitronu zvaigznes dubultsistēmās, jaunu un masīvu zvaigžņu vējš, un, iespējams, gamma staru uzliesmojumi, hipernovas. CR elementu un izotopu sastāvs ir līdzīgs tam, kas konstatēts Saules sistēmai ar dažām novirzēm, kas liecina par to izcelsmi galvenokārt masīvu zvaigžņu asociācijās. Augstākas enerģijas stari pamatā ir ārpusgalaktiskas izcelsmes (Aharonian et al. 2012).

Kosmiskie stari ir svarīgākais enerģijas avots tumšajos molekulārajos miglājos, īpaši to kodolos, kur starpzvaigžņu UV starojums praktiski nepieklūst, kamēr CR intensitāte mazinās aptuveni tikai 10 reizes (Dalgarno 2006). Tie jonizē un sagrauj atomus un molekulas (un pat atomu kodolus, sk. 2.1.1. punktu). Blīvā gāzē CR radītās H jonizācijas ātrums aptuveni ir ticis aprēķināts kā $1-5 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ (Dalgarno 2006). Īpaši nozīmīgi ir smagie kosmiskie stari – pamatā Fe atomu kodoli, kuru triecieni spēj ievērojami sasildīt putekļu graudiņus vai to daļas (sk. 2.6.2.5. apakšnodaļu) (Leger et al. 1985). Raksturīgi, ka lielāko daļu CR enerģijas nes daļiņas ar mazāku ātrumu (2.1. att.). Šīs daļiņas intensīvāk absorbējas gāzē, tāpēc tās var nesasniegt starpzvaigžņu miglāju blīvāko daļu iekšieni.

2.3.1.2. Kosmisko staru inducētie fotoni

Kosmisko staru mijiedarbība ar H_2 molekulām rada iekšēju ultravioleto starojumu miglājos (Prasad & Tarafdar 1983). Tas notiek saskaņā ar secību



kur * apzīmē ierosinātu stāvokli, (e^* ir brīvie elektroni ar 30-36 eV enerģiju) (Willacy & Williams 1993, Cravens & Dalgarno 1978). Šim t.s. CR inducētajam starojumam ir būtiska nozīme tumšajos miglāju kodolos, jo CR enerģija tiek pārvērsta UV fotonos (turpmāk arī CR-fotoni), kas tālāk jonizē, disociē miglāja dziļumā esošās vielas un nodrošina pastāvīgu molekulu desorbciju no starpzvaigžņu putekļu graudiņu virsmas (2.5.2.4. un 2.6.2.8. apakšpunkti) (Tielens 2006). CR-fotoni miglājā tiek ražoti ar ātrumu ($\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$) aptuveni:

$$R_{\text{CRph}} = 0,15 \xi_{\text{CR}} n_{\text{H}}, \quad (2.2)$$

kur ξ_{CR} ir CR izraisītā jonizācija uz vienu H atomu, aptuveni 10^{-17} s^{-1} (Sternberg et al. 1987).

2.3.2. Elektromagnētiskais starojums

Fotonus galaktikā emitē dažāda veida matērija, karstā gāze ir galvenais starojuma avots rentgenstaros, O, B zvaigznes – tālajā UV (*far ultraviolet*, FUV), mazākas un vēsākas zvaigznes dominē redzamajā un tuvajā infrasarkanajā diapazonā. Šo starojumu lielā mērā absorbē putekļi, kas to pārstaro vidējā, tālajā infrasarkanajā un zem-milimetru diapazonā. 2,7 K kosmiskais fona starojums dominē milimetru rajonā. Augstas enerģijas fotonu pienesumu dod arī ārpusgalaktiski avoti (Tielens 2006).

2.3.2.1. Starpzvaigžņu ultravioletā starojuma lauks

Starpzvaigžņu miglājos notiekošajos procesos nozīmīgākie ir masīvo zvaigžņu izstarotie UV fotoni ar enerģiju no 6 līdz 13,6 eV, jo augstākas enerģijas starojumu Galaktikā gandrīz pilnībā aiztur visuresošais neitrālais ūdeņradis. Šis starojums miglājos nodrošina jonizāciju, molekulu disociāciju un molekulu desorbciju no putekļu graudiņiem, taču tumšajos molekulārajos miglājos tas tiek absorbēts tik lielā mērā,

ka blīvajos kodolos tam ir niecīga nozīme. UV fotoni nodrošina molekulu disociāciju neitrālajā vidē un atomu jonizāciju retinātajā starpzvaigžņu gāzē, kā arī lielā mērā nosaka apstākļus HII un fotodisociācijas rajonos. Starojuma intensitāti nereti izsaka ar t.s. Habinga lauku, kas 6–13,6 eV diapazonā atbilst 10^8 fotoniem $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Šobrīd ISM starojuma intensitāte tiek vērtēts kā 1,7 Habinga lauki (Tielens 2006).

2.3.2.2. Augstas enerģijas fotoni

Bez ultravioletā miglājos zināmu nozīmi spēlē arī gamma un rentgena starojums, kas spēj caurspiesties biežākam gāzes slānim gāzei un ietekmēt molekulāro miglāju kodolus. Līdzīgi kā kosmiskie stari (sk. 2.3.1.2. apakšpunktu), tie mijiedarbībā ar gāzi spēj radīt elektronus ar pietiekošu enerģiju otrreizējai jonizācijai. Mīkstie rentgenstari ISM tiek intensīvi absorbēti, taču kopumā augstas enerģijas fonu iedarbība uz tumšajiem miglāju kodoliem ir ievērojami nenozīmīgāka par CR ietekmi (Tielens 2006). Taču saistībā ar cietajiem γ -stariem molekulārie un atomārie starpzvaigžņu miglāji vairāk ir pazīstami kā difūzi fonu avoti, nevis absorbētāji. Tie staro, pirmkārt, pateicoties kosmisko staru mijiedarbībai ar gāzes protoniem (Hayakawa 1979).

2.3.3. Starpzvaigžņu magnētiskie lauki

Magnētiskos laukus kosmosā iespējams konstatēt pēc starpzvaigžņu vides nākošā starojuma polarizācijas un Zēmana efekta zināmu molekulu emisijā. Tuvējā magnētiskā lauka stiprums ir 5-8 μG . Tas lielā mērā ietekmē starpzvaigžņu gāzes dinamiku. Galaktikā tas sastāv no vienmērīgi izplatīta komponenta, kas veido liela mēroga turbulenta plūsmas, un nevienmērīgā komponenta, kas saistīts ar „burbuļiem” (HII rajoniem), kas izplešas starpzvaigžņu vidē. Tas arī iedalāms plānā Galaktikas diska un halo (līdz 1,5 kpc augstumam) komponentos. Molekulārajos miglājos magnētiskā lauka stiprums sasniedz 30 μG (Tielens 2006, Stone 2011).

2.3.4. Turbulence starpzvaigžņu vidē

Starpzvaigžņu gāze atbilst nosacījumiem, kas pieļauj turbulences virpuļu rašanos. Kinētisko enerģiju tajā ienes gravitācijas izraisīta saspiešanās, masīvo zvaigžņu vējš un radītais starojums, kā arī pārnovu eksplozijas un gāzu plūsmas no protozvaigžņiem. Gravitācijas kolaps starpzvaigžņu vidē rada gāzu plūsmas mērogos no molekulārā miglāja kodola līdz pat visai Galaktikai kopā ar halo. Turbulence miglājos nereti aiztur kolapsu, līdz tās enerģija izklīst plūsmu viskozā mijiedarbībā. Turbulences plūsmas lielā mērā ietekmē starpzvaigžņu magnētiskie lauki, tās tiek pēfītas, izmantojot magnetohidrodinamiskos (MHD) modeļus. Tās pretdarbojas termodinamiskajam līdzsvaram, kas rada dažādās ISM fāzes, veicinot fāžu sajaušanos un termiski nestabilu apgabalu veidošanos (Vazquez-Semadeni 2012). Daļēji jonizētā vidē, īpaši molekulārajos miglājos, svarīgs turbulences efekts ir ambipolārās difūzijas radītā sasilšana. Tā rodas no jonu un neitrālo daļiņu pārvietošanās ātruma atšķirībām magnētiskā lauka ietekmē (Tielens 2006).

2.4. Zvaigžņu veidošanās rajoni

2.4.1. Zvaigznes veidojošo molekulāro miglāju daļu evolūcija

Zvaigžņu veidošanās rajonos (*star-forming regions*, SFR) vienlaikus var atrasties daudzi zvaigznes veidojoši objekti dažādās attīstības stadijās. Molekulāro miglāju blīvie pirmszvaigžņu kodoli (*prestellar core*, PSC) izveidojas, miglājā notiekot gravitācijas kolapsam. Šajā laikposmā notiek arī konkrētās miglāja

daļas aktīva ķīmiskā evolūcija, bet lielākā daļa metālu vienlaikus izsalst uz putekļu graudiņiem, veidojot ledus apvalciņus aptuveni 10^4 – 10^5 gadu laikā, atkarībā no gāzes blīvuma (Schutte & Greenberg 1991, Tafalla et al. 2004, Goldsmith et al. 2007, Das et al. 2008 un van Weeren et al. 2009). Ambipolārās difūzijas modeļi, piemēram, Ciolek & Mouschovias (1995), Li (1998) paredz, ka PSC eksistē no dažiem līdz pat simtiem Myr. Tomēr sistematizēti miglāju kodolu novērojumi liecina, ka PSC dzīves laiks ir tikai ap 0,3–1,6 Myr (Lee & Myers 1999) un ticams, ka pat zem 1, vidēji 0,5 Myr (Enoch et al. 2008). Tomēr jāatzīmē, ka milzu molekulāro miglāju kompleksos aukstas molekulārās gāzes un putekļu ledus apvalciņu dzīves laiks var būt ievērojami ilgāks salīdzināms ar visa molekulārā miglāja pastāvēšanas ilgumu (līdz 500 Myr, Greenberg (1982)), un tie var veidoties atkal no gāzes, kas izsviesta no jauna zvaigžņveida objekta (*young stellar object*, YSO).

Ar jaunu, jaudīgu novērošanas iekārtu parādīšanos, kā, piemēram, Spicera kosmiskais teleskops (*Spitzer Space Telescope*, SST), atklāts, ka daudzi objekti, par kuriem agrākie novērojumi liecināja, ka tie ir vēsi, blīvi molekulārie kodoli, izrādās, satur ļoti zemas starjaudas objektus (*Very Low Luminosity Objects*, VeLLO). Tie ir vai nu agrīnas protozvaigznes vai arī proto-brūnie punduri. VeLLO lielākoties nav novērojami viļņu garumos, kas īsāki par vidējo infrasarkanā starojumu (Schnee et al. 2012).

Zvaigžņu veidošanās pētījumus apgrūtina vairāki faktori. PSC, YSO un VeLLO vienmēr ir aizsegti ar grūti caurskatāmu putekļu un gāzes slāni, centrālā objekta veidošanās notiek dimensijās, kas mērāmas astronomisko vienību (au) simtdaļās, tāpēc to novērojumi ir sarežģīti. Vienlaikus skaitlisko simulāciju pētījumus apgrūtina telpisko dimensiju izmaiņas procesa gaitā par aptuveni 7 (no 10^5 līdz 0,01 au) lieluma kārtām un gāzes blīvuma izmaiņas par aptuveni 18 kārtām (no 10^4 līdz 10^{22} cm^{-3}) (Machida 2011).

Pēc šā brīža teorētiskajiem priekšstatiem mazas masas zvaigžņu veidošanās notiek, molekulāro miglāju kodoliem saraujoties gravitācijas iedarbībā. Tajos izveidojas t.s. pirmais hidrostatiskais kodols (*First Hydrostatic Core*, FSC) ap 1–10 au izmērā, kurā, savukārt, rodas protozvaigznes aizmetnis ar aptuveni $1 M_{\text{Jupitēra}}$. FSC turpina pastāvēt arī pēc protozvaigznes izveidošanās, vēlāk rotācijas iedarbībā attīstoties par protoplanetāro disku. FSC un diska masa sasniedz aptuveni līdz 0,1 M_{\odot} , dzīves laiks līdz 0,1 Myr, un šādos masīvos diskos gravitācijas nestabilitātes rezultātā var rasties topošās protozvaigznes kompanjons (t.i., dubultzvaigzne) vai gāzu milzu planēta (Machida 2011). Tā kā diski ir salīdzinoši blīvi, un liela to daļa ir ilgstoši aizsargāta no centrālā objekta starojuma, putekļu ledus apvalciņi tajos saglabājas zināmu laiku. Notiekot uzsilšanai vai puteklim iekļūstot intensīvāka starojuma zonā, ledus mantijas molekulas nonāk gāzes fāzē. Tās tur pārveidojas, bet arī lielā mērā saglabājot sākotnējo ķīmisko sastāvu un īpašības – organisko savienojumu „skeletu”, ko veido metālu (pamatā C) atomi un H izotopa deiterija bagātinājuma pakāpi molekulās, kas veidojušās ļoti zemas temperatūras apstākļos (piemēram, Sakai & Yamamoto 2011). Tādējādi šai darbā veiktie pētījumi attiecas uz periodu no blīva molekulārā kodola izveidošanās sākuma tumšajā starpzvaigžņu miglājā līdz vēlīnām protozvaigznes stadijām, kad izzūd PPD.

2.4.2. Pirmszvaigžņu kodolu apraksts

PSC blīvums n_{H} , atkarībā no attīstības stadijas un attāluma līdz centrālajai daļai, var būt aptuveni no 10^3 līdz 10^7 cm^{-3} . Pie blīvuma 10^4 līdz 10^5 kodols kādu laiku (līdz ap 1 Myr) var eksistēt zināmā līdzsvara stāvoklī, līdz gravitācija gūst virsroku pār turbulences un magnētiskā lauka spiedienu. Korekts PSC dinamikas apraksts ir iespējams arī, ņemot vērā tikai vielas kustību brīvā kritienā gravitācijas iedarbībā (Das et al. 2008). Temperatūra kodolos ir 10 K vai pat zemāk, un putekļi un gāze ir termiskā līdzsvarā. Parasti PSC tiek pieņemta sfēriska simetrija ar blīvuma paaugstināšanos virzienā uz centru (André et al.

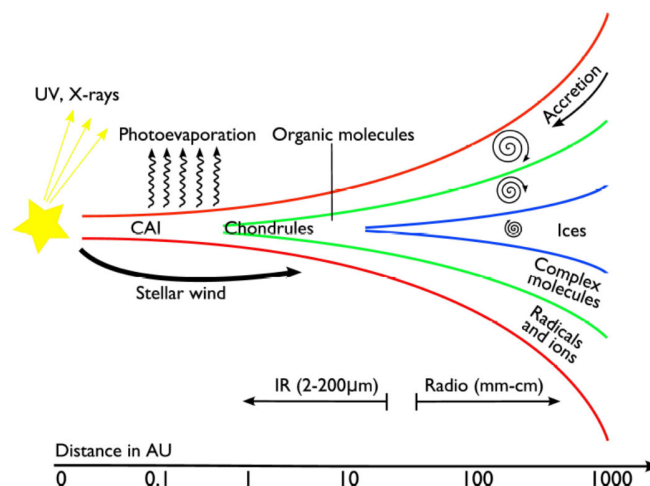
2009). Tipiski PSC var tikt novēroti Boka globulās, kas ir nelieli tumšie molekulārie miglāji, kuri ar zemu efektivitāti pārvērš savu gāzes masu zvaigznēs (Kulkarni 1991).

2.4.3. Protoplanetārais disks

Kolapsējot FSC, izveidojas protozvaigzne, ap kuru rotē protoplanetārais disks. Šī attīstības stadija var turpināties ap 5 Myr, kuru laikā notiek pakāpeniska diska ķīmiskā un fizikālā evolūcija, līdz disks izzūd (Cecarelli 2008). Molekulārā miglāja kodolam pārveidojoties par disku, ārējie PSC slāņi kļūst par virsējiem, ārējiem diska slāņiem („atmosfēru”). Tam rotējot, putekļu graudiņi nogrimst uz diska centrālo, blīvāko daļu (Visser et al. 2011).

Kopumā PPDvar iedalīt četrās zonās, kas atšķiras ar temperatūru, starojuma intensitāti un ķīmisko sastāvu (2.2. att.). 20 au joslā ap protozvaigzni atrodas siltā iekšējā zona, kas atdala pārējo disku. Diska vidējā zona ir blīva, aizsargāta no UV un rentgenstarojuma un ilgstoši paliek auksta (10-20 K) un pamatā neitrāla. Šajā zonā ir notikušas straujas gāzveida ķīmiskās reakcijas, kuru produkti lēnām nosēžas uz putekļiem, kur tiek pakļauti virsmas reakcijām (pamatā hidrogenēšanai). Molekulas no virsmas tikai retumis nokļūst atpakaļ gāzes fāzē (līdzīgi kā PSC) un ķīmiskas pārmaiņas notiek 0,1–1 Myr laikposmā, ko nosaka izsalšana un virsmas reakcijas. Pati iekšējā plakne ir silta (≥ 50 K) pateicoties sasilšanai no akrēcijas viskozā vidē, un ķīmiskie procesi tajā notiek ~100 gadu laikā, svarīgākās ir neitrālu daļiņu reakcijas. Šajā zonā veidojas planētas, un tuvināti var uzskatīt, ka tā atrodas ķīmiskā līdzsvarā.

Pie vidējās plaknes atrodas mazāk blīvs, siltāks (30–70 K) slānis, daļēji aizsargāts no protozvaigznes un starpzvaigžņu starojuma. Jaunas zvaigznes emitē ne-termiskas un termiskas izcelsmes UV fotonus, kā arī rentgenstarus ar mainīgu intensitāti, kas būtiski ietekmē ķīmiskos procesus diskā vidējos augstumos no centrālās plaknes. Šis starojums jonizē gāzi un sadala molekulas tajā un desorbē tās no putekļu graudiņu virsmas, bagātinot gāzi ar metāliem un rosinot komplicētu ķīmiju. Daudzas molekulas sasniedz augstu koncentrāciju, tiek ierosinātas, un ir novērojamas to emisijas līnijas. Ķīmiskie procesi ir mainīgi 0,1 Myr laika skalā, ko nosaka virsmas reakcijas un gāzes-putekļu mijiedarbība, tie praktiski nesasniedz līdzsvara stāvokli.



2.2. attēls. Protoplanetārā diska shematiska uzbūve ar atšķirīgām ķīmiskām zonām. Pēc Fig. 1, Semenov (2011).

Virš šīs zonas atrodas karsta (> 100 K), difūza diska atmosfēra, kas pakļauta intensīvam starojumam. Šeit vairums metālu molekulu tiek iznīcinātas, un bez atomiem un atomāriem joniem pastāv tikai vienkārši ogļūdeņraži, to joni un citi radikāļi, kā CCH, CN. Ķīmiskie procesi notiek ~ 100 gadu laika posmā, ko nosaka fotoķīmija un disociācijas produktu rekombinācijas reakcijas (Semenov 2011).

2.5. Gāzu ķīmija molekulārajos miglājos

2.5.1. Apstākļi miglāju kodolos

Svarīgāko elementu sastopamība kosmosā un iztrūkums no gāzes fāzes aplūkots 2.1.3. nodaļā. Darbā veiktajos aprēķinos praktiski izmantotā elementu koncentrācija norādīta 3.4. tabulā. Tumšo molekulāro miglāju kodoliem astroķīmijas pētījumos svarīgākā ir dažādu vielu koncentrācija gāzes fāzē un cietajā fāzē ledus veidā uz putekļiem izsalušajos apvalciņos. Gāzveida molekulas novērojamas pamatā infrasarkanajā un radioviļņu diapazonā, kamēr ledū esošās vielas identificē infrasarkanajā diapazonā, kā arī, jau YSO un protozvaigznes stadijā, kad tās ir iztvaikojušas un nonākušas gāzē.

Metālu izsalšana miglāju kodolos notiek gandrīz pilnīgi, taču nekad 100% apmērā. Ilgstošos pētījumos ir atrasti vairāki cēloņi, kāpēc zināma daļa smago elementu vienmēr atrodas gāzes fāzē (sk. 2.6.2. nodaļu). Uz šīm molekulām, ūdeņradi un hēliju, kā arī cietajā fāzē esošo vielu iedarbojas dažāda veida starpzvaigžņu starojums (2.3.1. un 2.3.2.punkti). Starpzvaigžņu UV starojumam raksturīgi, ka tas miglājos vājinās putekļu un atsevišķu molekulu absorbcijas dēļ, un blīvajos kodolos spēlē mazu nozīmi, savukārt kosmiskie staru un to izraisīto fotonu intensitāte tuvināti uzskatāma par konstantu (Dalgarno 2006, Woodall et al. 2006). Turbulences nozīme ķīmiskā ziņā ir ierobežota, lai gan tā spēj gāzi no tumšiem rajoniem pārvietot uz rajoniem ar augstāku starojuma intensitāti, taču ne pietiekošā mērā, lai tā spēlētu būtisku lomu gāzveida un ledus ķīmiskajos procesos (Williams & Hartquist 1984).

2.5.2. Ķīmiskās reakcijas gāzes fāzē

Astroķīmiski nozīmīgajās reakcijās iespējams izdalīt (1) ķīmisko saišu veidošanas procesus, kas pamatā notiek divu daļiņu sadursmēs un noved pie molekulu veidošanās, (2) saišu saraušanu, ja molekula saņem ievērojamu enerģijas pievadi, kā arī (3) saišu pārkārtošanos, kas var ietvert gan jonizāciju, gan saišu saraušanu un jaunu veidošanos.

2.5.2.1. Reakcijas starp divām daļiņām

Binārās jeb divpusējās (2. kārtas) reakcijas ir svarīgākais molekulu veidošanās ceļš kosmosā. Starpzvaigžņu gāzē retinājums vienmēr ir ļoti augsts, atskaitot posmu, kad miglāja kodolā protozvaigzne jau ir gandrīz izveidojusies, tāpēc gāzveida daļiņu (atomu, molekulu un jonu) sadursmes ir retas un reakcijas notiek lēni. Lai gan miglāji pastāv miljoniem gadu, un miglāju blīvie kodoli var būt stabili simtus tūkstošus gadu, domājams, ka ķīmiskais līdzsvars tajos nekad neiestājas. Ķīmiskie procesi gāzē notiek vienlaikus ar gāzu izsalšanu uz putekļiem, virsmas reakcijām, gravitācijas izraisīto saraušanos, temperatūras izmaiņām, arī starojuma intensitātes maiņām. Tā kā temperatūra molekulārajā gāzē ir ļoti zema (ap 10 K), reakcijas, kurām vajadzīga aktivācijas enerģija, vai nu nenotiek, vai arī notiek niecīgā mērā. Svarīgākās ir reakcijas, kurās piedalās vai nu joni, vai ķīmiskie radikāļi, vai arī ierosinātas molekulas. Šādas daļiņas kosmosā rodas jonizējošā starojuma iedarbībā, kurš tādējādi ir enerģijas avots ķīmiskajiem procesiem miglājos. Reakcijas produktam ir svarīgi zaudēt reakcijā izdalījušos enerģiju, lai tas nesadalītos atpakaļ par izejvielām. Vairumā gadījumu tas notiek elektromagnētiskā starojuma veidā, tikai salīdzinoši nedaudzos gadījumos reakcijas

starpprodukts ir pietiekoši stabils, lai sagaidītu trešo daļiņu un lieko enerģiju atdotu sadursmes veidā, kas ir parastais enerģijas zaudēšanas veids reakcijām Zemes apstākļos.

2. kārtas reakcijām, piemēram,



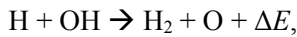
ātrumu vispārīgi aprēķina pēc formulas:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = \frac{d[C]}{dt}, \quad (2.4)$$

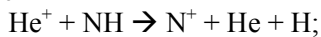
kur $[A]$, $[B]$, $[C]$ ir attiecīgo vielu koncentrācijas, cm^{-3} , un k ir reakcijas ātruma konstante jeb koeficients, cm^3s^{-1} . Koeficientu aprēķināšana aprakstīta 3.4.2. nodaļā.

Divpusējām reakcijām var izdalīt vairākus veidus:

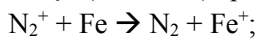
1. divu neitrālu daļiņu sadursmes:



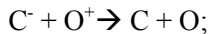
2. jona un neitrālas daļiņas sadursmes:



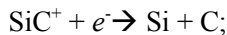
3. lādiņa (elektrona) apmaiņa starp jonu un neitrālu daļiņu:



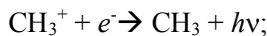
4. jonu neitralizācijas reakcijas:



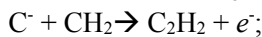
5. disociatīvā rekombinācija:



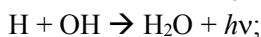
6. rekombinācija, izstarojot fotonu:



7. savienošanās reakcijas ar elektrona izdalīšanu:



8. savienošanās reakcijas izstarojot:

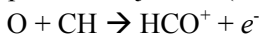


9. reakcijas ar trešās daļiņas piedalīšanos: $CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH + M$;

10. augstenerģētiska trieciena reakcijas, kas notiek, ja daļiņa, kaut kādu procesu rezultātā ieguvusi lielu kinētisko enerģiju, ietriecas citā molekulā; šāda sadursme parasti noved pie molekulu sašķelšanās vai pārgrupēšanās:



11. citas reakcijas, piemēram, H_2 molekulas veidošanās, reaģējot H^- jonam ar ūdeņradi saturošiem pozitīviem joniem (disociatīva neitralizācija) un



degšanas reakcija (Woodall et al. 2006).

Neitrālu daļiņu reakcijā ΔE ir reakcijā izdalītais siltums (entalpija). Reakcija var notikt gan uz priekšu (ar ātruma konstanti k_f), gan arī pretējā virzienā (k_b) un to raksturo līdzsvara konstante:

$$K = \frac{k_f}{k_b} \exp\left[\frac{\Delta E}{k_B T}\right], \quad (2.5)$$

kur k_B ir Bolcmaņa konstante. Šādām reakcijām raksturīga ir aktivācijas enerģijas barjera E_a (K), kas daļiņām jāpārvar, lai notiktu reakcija, un tādā gadījumā ātruma konstantei jāpievieno reizinātājs $\exp[-E_a/k_B T]$. Molekulu pievilkšanās parasti notiek van der Vaalsa spēku iedarbībā. Temperatūrā zem 100 K un, vēl jo vairāk, pie 10 K, kāda ir tumšajos molekulārajos miglājos, pat salīdzinoši neliela 1000 K aktivācijas enerģija reakciju padara praktiski neiespējamu. Tāpēc blīvajā gāzē nozīmīgas ir tikai salīdzinoši nedaudz reakcijas, kurās piedalās brīvi neitrāli atomi vai radikāļi (Berry et al. 2000, Tielens 2006).

Reakcijām, kurās iesaistīti joni, ātrums ir būtiski lielāks kā neitrālu molekulu gadījumā, jo lādētas daļiņas izraisītās polarizācijas un pievilkšanās dēļ daudzos gadījumos aktivācijas enerģija vienāda ar nulli, gandrīz neatkarīgi no temperatūras (Berry et al. 2000).

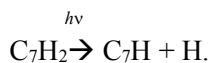
Lādiņa apmaiņas reakcijas var notikt gan ar elektrona pāreju, gan arī protona migrāciju no vienas molekulas uz otru. Difūzā vidē īpaši svarīgas ir lādiņa apmaiņas reakcijas starp atomiem, kamēr blīvā vidē esošajiem komplicētajiem savienojumiem sadursmēs var būt dažādi varianti, kā notikt reakcijai.

Radiatīvas savienošanās reakcijas notiek caur reaģentu veidotu kompleksu starpproduktu. Tas spēj ilgi pastāvēt ierosinātā veidā, līdz stabilizējas, pārejot no viena vibrācijas līmeņa citā un izstarojot fonu. Vairumā gadījumu šis starpprodukts tomēr sabrūk atpakaļ par izejvielām. Ilgi dzīvojošus starpproduktus vislabāk veido sarežģītas molekulas ar daudziem atomu vibrāciju līmeņiem.

Disociatīva elektronu rekombinācija notiek, kad liekā enerģija izdalās kā saišu saraušana, notiekot molekulas disociācijai. Tā nav raksturīga lielām molekulām, piemēram, policikliskajiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), kuri ar saviem daudzajiem vibrāciju līmeņiem enerģiju parasti atdod izstarojot.

2.5.2.2. Fotodisociācijas reakcijas

Tālais UV starojums (2.3.2.1.apakšpunkts) caurstrāvo Galaktikas ISM un nepieļauj molekulu veidošanos. Tas ir būtisks karsēšanas avots, īpaši tas attiecas uz retinātu gāzi. Tas izraisa gan jonizāciju, gan disociāciju, piemēram:



Mazo molekulu saišu enerģija parasti ir 5–10 eV robežās, kas atbilst viļņu garumam ap 3000 Å un mazāk. Tieša absorbcija kontinuumā, saitei disociējot, tomēr notiek samērā reti, biežāk disociācija notiek caur ierosinātu elektronu stāvokli molekulā. Difūzajā starpzvaigžņu vidē fotodisociācijas ātruma konstanti aprēķina:

$$k_{pd} = \int_{\nu}^{\nu_H} 4\pi N_{ISRF}(\nu) \alpha_{pd}(\nu) d\nu, \quad (2.6)$$

kur $N_{ISRF}(\nu)$ ir vidējā fotonu intensitāte starpzvaigžņu starojuma laukum (cm⁻² s⁻¹ Hz⁻¹ sr⁻¹), $\alpha_{pd}(\nu)$ ir fotodisociācijas šķērsriezums, cm², un integrēšanas apgabals ir sākot no disociācijas robežas līdz ūdeņraža fotojonizācijas robežai. α_{pd} ir ap 0,01–0,1 Å, un pie plūsmas 10⁸ FUV fotoni cm⁻² s⁻¹ sr⁻¹ k_{pd} ir aptuveni 10⁻¹⁰–10⁻⁹ s⁻¹. Starpzvaigžņu miglājā starojuma intensitāti vājina putekļi. Tā kā to izraisītā absorbcija un izkliede nav vienmērīgi pelēka, arī FUV spektrs ir atkarīgs no miglāja optiskā dziļuma. Lai iegūtu fotodisociācijas konstanti katrai reakcijai, ir tikuši veikti apjomīgi starojuma pārnese pētījumi (Tielens 2006). Starpzvaigžņu miglājos tā atkarīga no putekļu īpašībām un var tikt aprakstīta ar izteiksmi

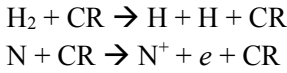
$$k_{pd} = a \exp[-bA_v + 0,01 cA_v^2], \quad (2.7)$$

kur a ir koeficients bez absorbcijas (k_{pd} vienādojumā (2.6)) un A_v ir starojuma vizuālā ekstinkcija, mag (Sternberg & Dalgarno 1995). Šobrīd astroķīmijas reakciju datubāzēs pārsvarā tomēr izmanto vienkāršāku izteiksmi (3.19).

b raksturo ekstinkciju un ir atkarīgs no pieņemtajām putekļu īpašībām, īpaši to radītās starojuma izkliedes. Putekļu īpašības tiek mērītas difūzajā ISM, taču molekulārajos miglājos tās var būtiski atšķirties, piemēram, dēļ graudiņu koagulācijas vai relatīvi biezas ledus kārtiņas uz tiem. Bez tam tiek pieņemts, ka starojums izplatās homogēnā vidē, kā plakanparalēla ģeometrija vai sfēra, lai gan realitātē miglāju struktūra ir ļoti komplicēta un jebkurš punkts tajos var būt atsegts vienā vai dažās šaurās skata līnijās un aizsegts citās. Molekulārajos miglājos FUV fotonu absorbcija spektra līnijās ir nozīmīga arī H_2 un CO molekulām, kas tādējādi dziļāk miglājā esošo H_2 un CO (Tielens 2006). Miglāju kodoliem, kur A_v pārsniedz 6, ISM UV laukam parasti ir maza nozīme.

2.5.2.3. Kosmisko staru tieši izraisītā jonizācija

Kosmisko staru elementārdaļiņas (parasti protoni) sadursmē var atstāt daļu savas enerģijas, izraisot jonizāciju vai molekulu sadalīšanos:



Jonizācijas ātruma konstante atomāram ūdeņradim tiek vērtēta robežās no 10^{-18} līdz 10^{-16} s^{-1} . CR izraisītā jonizācijas intensitāte difūzajā un blīvajā molekulārajā starpzvaigžņu vidē mainās, visticamāk, ne vairāk kā par vienu lieluma kārtu. Grūtības sagādā intensitātes noteikšana CR ar enerģiju zem 100 MeV, jo to nonākšanu līdz Zemei kavē Saules vējš. Jaunākie pētījumi par tām ietver datus no *Pioneer* un *Voyager 1* un *2* un kosmiskajām zondēm, kas šobrīd jau atrodas ārpus heliosfēras. Atšķirībā no starpzvaigžņu UV starojuma lauka, tiek uzskatīts, ka kosmisko staru intensitāte dažādās Galaktikas vietās var būt dažāda, kas atspoguļojas vēso starpzvaigžņu miglāju jonizācijas pakāpē (Dalgarno 2006). CR procesa ātruma koeficients astroķīmijā tiek uzskatīts par neatkarīgu no miglāja optiskā dziļuma, resp., molekulārās gāzes un putekļu daudzuma starp PSC un ārējo kosmosu (vienādojums 3.21).

2.5.2.4. Kosmisko staru inducētā jonizācija

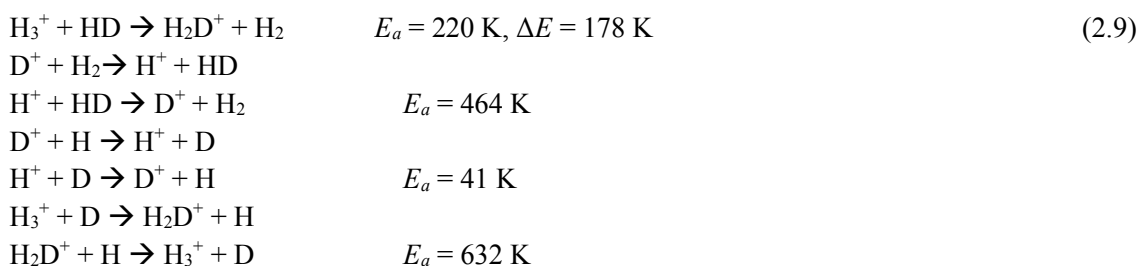
Pateicoties reakcijai (2.1) (2.3.1.2.apakšpunkts), pat vistumšākajos molekulāro miglāju kodolos eksistē nozīmīgs UV starojuma lauks. Tā intensitāte ir tiek vērtēta no 400 (Tielens 2006) līdz 3000 (Cecchi-Pestellini & Aiello 1992) un pat 4875 fotoniem $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ (Roberts et al. 2007). Tas ir ievērojami mazāk kā starpzvaigžņu UV starojums, taču pietiekami, lai nodrošinātu pastāvīgu vērā ņemamu jonizācijas līmeni kodolā. Miglājā CR ar inducēto molekulu fotodisociāciju konkurē šo fotonu absorbcija putekļos:

$$p_m \xi_{CR} = 4\pi \int \frac{\sigma_{pd,m}(\nu)}{\sigma_d(\nu)} N_{CRph}(\nu) d\nu, \quad (2.8)$$

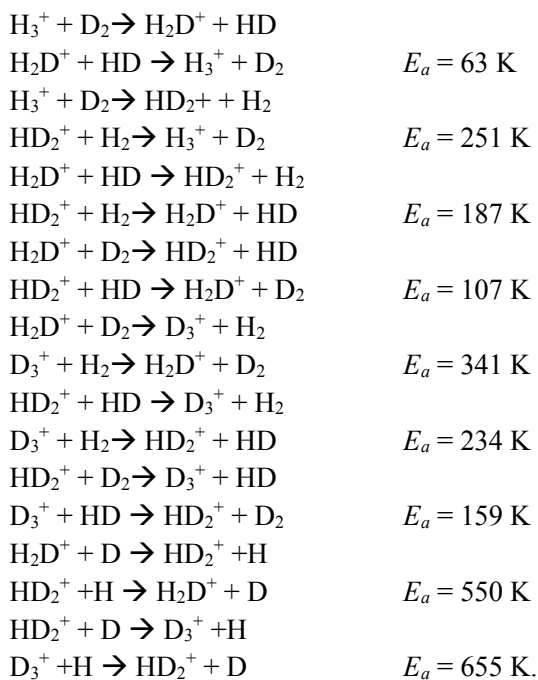
kur p_m ir molekulas m disociācijas efektivitāte, $\sigma_{pd,m}$ ir molekulas m fotodisociācijas šķērsgriezums, cm^2 , σ_d ir putekļu graudiņu efektīvais šķērsgriezums, cm^2 , N_{CRph} – CR inducēto fotonu vidējā intensitāte ($\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Reāli šī procesa ātrums atkarīgs arī no putekļu UV fotonu atstarošanas spējas (albedo), kas starpzvaigžņu vidē ir 0,5–0,6 (sk. vienādojumu 3.22) (Tielens 2006).

2.5.3. Deiterija ķīmija molekulārajos miglājos

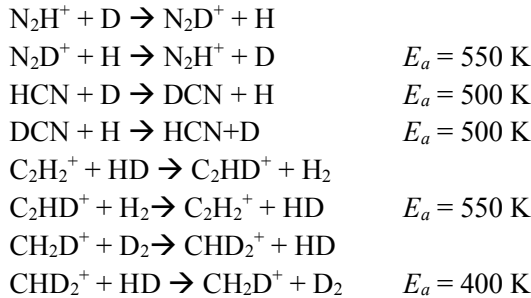
Deiterijam gāzes fāzes iztrūkums vērojams tikai molekulārajos miglājos. Tajos D izsalst uz starpzvaigžņu putekļu virsmas savienojumos ar metāliem (sk. 2.1.3.1. apakšodaļu). Deiteriju saturošās molekulas ir enerģētiski mazliet izdevīgākas kā protiju saturošas, jo tas ir smagāks un enerģijas potenciāla ielejā atrodas dziļāk. Ar deiteriju tiek bagātinātas, pirmkārt, gāzveida molekulas, kuru sintēzes ceļš saistīts ar H_3^+ joniem. Attiecību starp molekulu izotopologu koncentrāciju, kuru sastāvā ir un kuru sastāvā nav D (piemēram, $[N_2D^+]/[N_2H^+]$) sauc par molekulas deiterija bagātinājuma pakāpi, R_D . Smagā izotopa proporcija šajos savienojumos var sasniegt dažus procentus, kas ir tūkstošiem reižu vairāk kā D/H daudzumu attiecība kosmosā, taču aukstajos miglājos, kur galvenie H_3^+ reakciju partneri CO un O ir izsaluši uz putekļiem, R_D lielām ar vairākiem udeņraža atomiem var sasniegt kāpinājumu pat līdz 13 kārtām virs kosmiskās D/H attiecības (Caselli 2011). Reakcijas, kas noved pie jona H_2D^+ veidošanās (Roberts & Millar 2000, Tielens 2006) ir:



Svarīgākā no šīm ir reakcija (2.9), kurā D atomi no galvenās deiterija ķīmiskās formas (HD molekulas) tiek pārnesti uz H_3^+ joniem. Arī citi H_3^+ jona izotopologi var būt ļoti svarīgi deiterija bagātināšanas procesos (Roberts et al. 2003). Ar tiem saistītās reakcijas (Roberts et al. 2004) ir:



Deiterija iesaistīšanās molekulās parasti ir enerģētiski izdevīgāka un citās H–D apmaiņas reakcijās tas tiek pārnesti uz smago elementu molekulām (Roberts & Millar 2000, Roberts et al. 2004), piemēram:



Būtiski, ka reakcijas ar nozīmīgu aktivācijas enerģiju (piemēram, 200 K) molekulārajos miglājos notiek ar niecīgu ātrumu. Deiterija saturs kļūst paaugstināts H_3^+ jonos, kas ir efektīvs protonu (deiteronu) donors. Arī atomārā ūdeņradī šie procesi rada ievērojamu D proporciju (līdz pat $\text{D}/\text{H} \geq 0,3$), kas gan var reaģēt pievienošanās reakcijās gāzveidā, gan arī, vēl svarīgāk, nosēties uz putekļu graudiņiem un kā reaģents nodrošināt uz putekļiem esošajām ūdeņradi saturošām molekulām ļoti augstu R_D . Augsts R_D novērots zvaigžņu veidošanās vietās, kur ledū bijušās molekulas nonākušas gāzes fāzē (Caselli 2011, Roberts et al. 2003). Uz putekļu virsmas vielas ar D reaģē vienlaikus ar H, ja reakciju parametri ir līdzīgi, tad D un H proporcija molekulā tiešā veidā atkarīga no D/H attiecības. Taču šīs reakcijas pamatā notiek ar kvantu tunelēšanos caur aktivācijas enerģijas barjeru, un, tā kā D ir smagāks, tam tās notiks lēnāk un reakcijas ar mazāku aktivācijas barjeru būs pārsvarā, salīdzinot ar H (sk. 2.8.apakšnodaļu) (Tielens 2006).

2.6. Putekļu – gāzes mijiedarbība molekulārajos starpzvaigžņu miglājos

2.6.1. Daļiņu nosēšanās uz putekļiem

Ātrumu procesam (akrēcijai), kurā molekulas nosēžas uz putekļu graudiņu virsmas, var aprēķināt pēc vienādojuma (Willacy & Williams 1993, Rawlings et al. 1992):

$$- \left[\frac{d[i]}{dt} \right] = S_i \langle \pi a^2 n_g v_i \rangle C n(i), \quad (2.10)$$

kur $d[i]/dt$ ir gāzveida vielas i koncentrācijas izmaiņa laikā, $n(i)$ ir i gāzes fāzes blīvums (koncentrācija), cm^{-3} , S_i ir tās lipšanas koeficients (robežās no 0 līdz 1), a ir putekļu graudiņa izmērs, cm, n_d ir putekļu koncentrācija, cm^{-3} (šeit pieņemta par $1,33 \times 10^{-12} n_{\text{H}}$ no Hasegawa et al. (1992)), v_i ātrums i attiecībā pret putekļu graudiņu, un C ir reizinātājs, kas ņem vērā daļiņu elektrostātiskos efektus. C pieņem par 1 neitrālām molekulām un $1 + 16,7 \times 10^{-4} a T$ vienkārt lādētiem pozitīviem joniem (Rawlings et al. 1992). Praktiskajā daļā izmantota vienkāršota formula (3.4), kas iegūta no vienādojuma (2.10).

Blīvajos PSC notiek gan putekļu graudiņu salīpšana, gan molekulu uzkrāšanās uz tiem ledus apvalciņa (mantijas) veidā. Šādu porainu graudu tilpumu aizņem četru veidu sastāvdaļas – silikātu daļiņas, oglekļa daļiņas, ledus un vakuums, kas var būt dažādās proporcijās. Silikātu un oglekļa putekļu daļiņu tilpumu attiecība ir robežās 1,4...2, kamēr difūzā vidē cieto putekļu kodoliņu un gāzveidā esošo pārējo metālu masas attiecība ir 1:(1...2). Blīvā vidē gāzveida metāli savienojumi ledus veidā ir izsaluši uz putekļu

kodoliņiem. Kodoliņu blīvums tiek vērtēts ap $2,5 \text{ g/cm}^3$, ledus blīvums – ap 1 g/cm^3 , tāpēc dēļ izsalšanas putekļu graudiņu tilpums pieaug 2,5–5 reizes. Porainiem graudiņiem, kas veidojušies no salīpušiem kodoliņiem, vakuuma aizņemtais tilpums tiek vērtēts 40–80%. Izsalšanas un salīšanas rezultātā nozīmīgi var pieaugt putekļu izmēri, kas ļauj tiem absorbēt starojumu lielākos viļņu garumos (Krügel 2008, Aikawa et al. 1999).

2.6.2. Desorbcija no putekļu virsmas

Metālu molekulu pilnīga izsalšana uz putekļiem pēc teorētiskajiem aprēķiniem notiek aptuveni 10^5 gadu laikā, taču pat visaukstākajos PSC novērojams, ka zināma daļa molekulu arvien atrodas gāzes fāzē. Tas liecina, ka tajos notiek procesi, kuru rezultātā molekulas atraujas no putekļiem. Kā pirmās hipotēzes ledus molekulu desorbcijai tika izvirzītas iztvaikošana un desorbcija dēļ starpzaigžņu UV starojuma. Tomēr šie mehānismi tumšajos miglājos ir ļoti neefektīvi, attiecīgi zemās temperatūras un gandrīz pilnīgās ārējā starojuma absorbcijas dēļ (Schutte & Greenberg 1991). Tāpēc ir tikuši izvirzīti alternatīvi desorbcijas mehānismi, kā turbulence, ķīmiski sprādzieniņi uz putekļiem, putekļu pilnīga un lokāla sasilšana pēc kosmisko staru daļiņu trāpījumiem un desorbcija no CR inducētajiem UV fotoniem (sk. zemāk).

2.6.2.1. Iztvaikošana (sublimācija)

Vieglo elementu savienojumiem un atomiem (H, D, H₂, He) iztvaikošana ir nozīmīgākais desorbcijas veids, jo to adsorbcijas enerģija E_D ir salīdzinoši maza (sk. 3.1. un 3.2. tabulas). Iztvaikošanas laiku kādai molekulai aprēķina pēc formulas (Hasegawa et al. 1992):

$$t_{ev} = \nu_0^{-1} \exp\left(\frac{E_b}{k_B T_d}\right), \quad (2.11)$$

kur ν_0 ir adsorbētās daļiņas raksturīgā vibrācijas frekvence (s^{-1}) un T_d ir putekļu graudiņa temperatūra (K). Blīviem miglāju kodoliem raksturīgajā 10 K vai zemākā temperatūrā iztvaikošanas ātrums pat vienkāršākajām metālu molekulām un atomiem, kuru adsorbcijas enerģija ir 600 un vairāk K, ir niecīgs un par daudzām kārtām zemāks kā citu iespējamu desorbcijas mehānismu ātrums.

Tomēr sublimācijai ir būtiska nozīme augstākā temperatūrā. Mantijas slānītis uz putekļiem parasti ir dažādu vielu maisījums, kuru sublimācijas temperatūra var būtiski atšķirties, kā, piemēram, CO molekulas H₂O ledus matricā. Ja dzimstošas zvaigznes tuvumā vērojams temperatūras pieaugums, vispirms desorbējas vielas ar zemāku iztvaikošanas temperatūru T_{evap} . Šis process pastiprinās, kad paaugstinātā T notiek izmaiņas ledus (amorfajā) režģī, ļaujot migrēt un sublimēties tajā ieslēgtajām molekulām. Tas parasti notiek pie $\frac{1}{2} T_{evap, \text{ledus}}$. Zināms daudzums grūtāk iztvaikojošo vielu nonāk gāzveidā jau šajā stadijā desorbējoties līdz pārejām molekulām (*co-desorption*). Tomēr daļa CO paliek ieslēgts H₂O ledus molekulu režģī klatrātu veidā, līdz tas noārdās (Tielens 2006, Öberg et al. 2009d).

2.6.2.2. Desorbcija dēļ putekļu sadursmēm

Sadursmes ar tipisku putekļu graudiņu ātrumu 10 m s^{-1} , ko nodrošina turbulence molekulārajos miglājos, drīzāk noved pie graudiņu salīšanas, nevis ledus mantijas bojāejas procesiem, tāpēc šim molekulu desorbcijas mehānismam mierīgos molekulārajos miglājos ir maza nozīme. Citādi ir, ja miglāju skar triecienvilnis, kurā ir ātri kustīgi gan joni (piemēram, ar 10 un vairāk eV), gan arī cietu vielu daļiņas. Šajā gadījumā var pietikt arī ar vienu sadursmi, lai praktiski viss ledus slānītis nonāktu gāzes fāzē (Krügel 2008). Tas vērojams zvaigžņu dzimšanas vietās – fotodisociācijas rajonos, izplūdēs no protozvaigznēm u.c., kur novērojams bagātīgs visai komplicēto organisko savienojumu klāsts, ko nevar izskaidrot ar gāzes

fāzes ķīmiju (Tafalla & Bachiller 2011). Augstākas enerģijas triecienviļņos daļiņu enerģija jau ir pietiekoša, lai sagrautu pašus cietos putekļu kodoliņus, veidojot to šķembas. Pie vēl lielākiem sadursmju ātrumiem (ap 20 km s^{-1}) notiek jau putekļu ķīmiska sadalīšanās. Triecienviļņu apgabalus, kuros tiek iznīcinātas cietās putekļu daļiņas, var identificēt pēc augstas SiO molekulas koncentrācijas (Krügel 2008).

2.6.2.3. Fotodesorbcija ar starpzvaigžņu UV starojumu

Desorbcija ar UV fotonu līdzdalību var notikt divos galvenajos veidos – ar tiešu desorbciju (parasti mazām, stabilām molekulām) un caur molekulu fotodisociāciju. Pēdējā gadījumā desorbcija reāli notiek, pateicoties enerģijai, ko izdala disociācijas produktu rekombinēšanās (Öberg et al. 2009d). Fotodesorbcija, līdzīgi kā fotodisociācija atkarīga no starojuma intensitātes, vienādojums (2.7). Tās ātrums proporcionāls desorbcijas efektivitātei Y_{ph} , kas ir molekulu (atomu) skaits, kas tiek atrauts no putekļa viena krītošā UV fotona iedarbības rezultātā. Efektivitāte ir grūti izmērāma, astrofizikas modeļos pieļautās vērtības svārstās par vairākām kārtām, piemēram, no 10^{-7} (Turner 1998b) līdz pat 100 (Roberts et al. 2007). Tā atkarīga no aplūkotās molekulas, putekļa graudiņa materiāla, kā arī virsmas procesu apraksta modelī. Lai molekulu uzkrāšanās uz putekļu graudiņu virsmas vispār notiktu, A_V jābūt lielākam par 2, domājams, vismaz 3 vai 4 (Turner 1998b, Tielens 2006), atkarībā no Y_{ph} un blīvuma n_H . Ātras reakcijas (ar ūdeņraža iesaistīšanos, piemēram, H_2 veidošanās, 2.8.2.2.apakšpunkts) tomēr var notikt uz putekļiem arī salīdzinoši intensīva starojuma apstākļos. Izveidojusies ledus mantija uz putekļa, kas nonāk rajonā, kur vairs nav aizsargāta no UV starojuma lauka, var pastāvēt, ilgākais, 10^4 gadus, ja to nenoārda citi procesi, piemēram, sadursmes starp graudiņiem (Tielens 2006).

2.6.2.4. Turbulence miglājos kā desorbcijas cēlonis

Izteikta hipotēze, ka turbulences kustība molekulārajos miglājos gāzi un putekļus periodiski iznes miglāju ārējos apgabalos, kur tie tiek pakļauti starpzvaigžņu starojumam, kas notīra putekļu graudiņus, atgriežot ledū esošās molekulas gāzes fāzē. Sākotnējais pieņēmums (Boland & de Jong 1982) bija, ka laiks, kurā viela tiek transportēta no iekšpuses uz ārpusi ir $t_{transp} = R_c / v_t$, kur R_c ir miglāja rādiuss un v_t turbulences kustības ātrums. Laika mērogs šajā gadījumā ir salīdzināms ar vielas uzkrāšanās ātrumu uz putekļiem ledus veidā un molekulu veidošanās ātrumu starpzvaigžņu vidē. Tomēr reāli turbulences ir difūzijas process, un tai vajadzīgais laiks ir

$$t_{transp} = \left(\frac{R_c}{L_t} \right)^2 \frac{L_t}{v_t}, \quad (2.12)$$

kur L_t ir lielākā turbulences virpuļa izmērs. Tādējādi vielas cirkulācija ir ievērojami lēnāka un nespēlē būtisku lomu saistībā ar molekulu desorbciju (Williams & Hartquist 1984, Schutte & Greenberg 1991). Tomēr tai ir nozīme citos ar PSC saistītos procesos, kā molekulārā miglāja stabilitātes nodrošināšana un putekļu daļiņu sadursmes.

2.6.2.5. Izvaikošana dēļ putekļu graudiņa sasilšanas no kosmisko staru trāpījumiem

Lai no starpzvaigžņu putekļu graudiņa, kuru klāj ledus mantija, sāktos molekula izvaikošana, tam jāsasilst līdz noteiktai minimālajai temperatūrai. Viegli gaistošajai un izplatītajai CO molekulai šī temperatūra ir ap 20–25 K. Enerģija, ko puteklī atstāj kosmisko staru daļiņa, kas iztriecas tam cauri, ir atkarīga no CR plūsmas, graudiņa izmēriem un blīvuma un daļiņas enerģijas zuduma tajā. Tā proporcionāla daļiņas (resp., atoma kodola) lādiņa kvadrātam Z^2 , tāpēc īpaši svarīgi ir atomu kodoli ar augstāku kārtas numuru, kā dzelzs (arī tam blakus esošie Ni un Mn), kuram $Z = 26$ un kuram kā kodolsintēzes galaproduktam kosmosā un kosmiskajos staros ir ievērojama koncentrācija (sk. 2.1. tabulu) (Leger et al. 1985). Tieši par dzelzs atomu kodolu kosmiskajiem stariem (Fe-CR) pieņemts uzskatīt, ka tie galvenokārt

izraisa putekļu sasilšanu līdz temperatūrai, kas pietiekama, lai izraisītu molekulu iztvaikošanu nozīmīgā mērā (Leger et al. 1985, Hasegawa & Herbst 1993a, Roberts et al. 2007).

Lai iekļūtu blīvajos PSC, kosmisko staru daļiņām jāpārvar miglāja magnētiskais lauks un zudumi no sadursmēm ar atomiem. CR atomu kodoliem, kas pārvarējuši magnētisko lauku, enerģijas un plūsmas zudumi dēļ sadursmēm ar miglājā esošajiem atomiem un molekulām ir salīdzinoši mazi. Lielāko daļu CR enerģijas nes zemākas enerģijas daļiņas, taču lēnākās no tām miglājā tiek absorbētas. Var uzskatīt, ka miglājos svarīgākie ir CR ar 10–100 MeV enerģiju (Cravens & Dalgarno 1978, Leger et al. 1985 un Rawlings et al. 1992). Fe-CR ietiecas putekļu graudiņā ļoti reti, aptuveni reizi 10^{12} s, taču tomēr nodrošina pastāvīgu, nozīmīgu molekulu desorbciju (Bringa & Johnson 2004).

Lai puteklis sasniegtu noteiktu temperatūru T_d , nepieciešams notikt sadursmei ar CR daļiņu, kurā tas saņem pietiekošu enerģiju. Šī procesa ātruma koeficients, s^{-1} , puteklim ar rādiusu a ir:

$$k_{CRhit} = \pi a^2 \Sigma_Z \int_{E_{min}}^{\infty} 4\pi \phi_Z(E) f_Z dE, \quad (2.13)$$

kur $f_Z(E)$ ir laika frakcija, kurā kosmisko staru daļiņas ar plūsmu ϕ_Z ($cm^{-2} s^{-1} sr^{-1}$) un enerģiju E (eV) nodod puteklim pietiekošu enerģiju, lai tas sasniegtu vai pārsniegtu T_d . f_Z vērtību nosaka divi procesi. Pirmkārt, CR ir jāšķērso pietiekoši garš ceļš graudiņa iekšienē, lai tas pagūtu tajā atstāt gana daudz enerģijas T paaugstināšanai. Otrkārt, CR atdod enerģiju vielai, to jonizējot, un šajā procesā rodas elektroni ar enerģiju (aptuveni vairāk kā 0,1 keV), kas pietiekama, lai izkļūtu no graudiņa praktiski bez mijiedarbības ar tā vielu. Šādā veidā tiek zaudēti aptuveni 60 % no CR ieguldītās enerģijas (Leger et al. 1985).

Fe-CR plūsmu ietekmē vairāki faktori, pirmkārt jau aplūkotā PSC tuvums CR avotiem, kas jāņem vērā, interpretējot novērojumus. Pārnovu triecienviļņi, kuros rodas nozīmīga daļa Galaktikas izcelsmes kosmisko staru, var būt tiešā kontaktā ar molekulāro miglāju kompleksiem (Leger et al. 1985, Pagel 1997). Otrkārt, svarīga ir Fe atomu kodolu koncentrācija CR, ko Leger et al. (1985) pieņem par $1,6 \times 10^{-4}$ attiecībā pret H. Būtisks ir arī CR enerģijas spektrs (2.1. att.), īpaši zemo enerģiju galā. Zemas enerģijas CR atvairā Saules vējš, tālab to intensitātes mērījumi ir neprecīzāki, taču vienlaikus tie sadursmēs ir spējīgi putekļu graudiņiem nodot lielāku enerģijas daudzumu (Leger et al. 1985).

Saskaņā ar Hasegawa & Herbst (1993a) pēc CR trieciena T_d no 10 K, kāda ir vidēji miglājā, sasniedz ~ 70 K. Ātruma konstante, s^{-1} , vielas i iztvaikošanai no graudiņa virsmas, pateicoties kosmisko staru triecieniem, ir:

$$k_{CRd}(i) = \frac{\int_{70}^{10K} k_{evap}(i, T_d) [dt/dT_d] dT_d}{\int_{70K}^{10K} [dt/dT_d] dT_d}, \quad (2.14)$$

kur $k_{evap} = t_{ev}^{-1}$, s^{-1} , no vienādojuma (2.11).

Pieņemot, ka pie $T_d = 70$ K notiek lielākās daļas molekulu desorbcija (Hasegawa & Herbst 1993a):

$$k_{CRd}(i) \approx f(70K) k_{evap}(i, 70K), \quad (2.15)$$

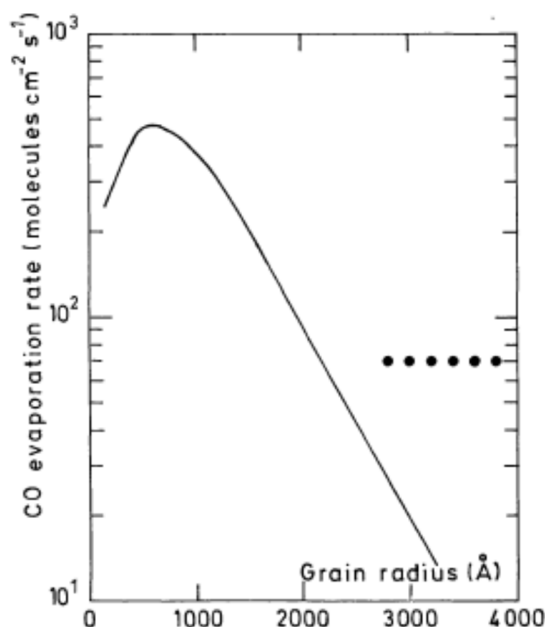
kur $f(70K)$ ir laika frakcija, ko graudiņš pavada aptuveni 70 K temperatūrā. Tā aptuveni var tikt izteikta kā laiks pēc katra CR trāpījuma, kurā $T_d \approx 70$ K (10^{-5} s) attiecībā pret laiku starp CR triecieniem (10^{12} s no

Bringa & Johnson (2004)), ko graudiņš pavada 10 K temperatūrā, un tādējādi aptuveni ir 10^{-17} . Iztvaikošanas ātrums atkarīgs no molekulas adsorbcijas enerģijas un masas, sasniegtā T_d pirmkārt atkarīga no graudiņa izmēriem un pie noteikta izmēra (ap 1000 Å, 0,1 μm) šis desorbcijas mehānisms ir visefektīvākais, sk. 2.3. att.

Putekļu sasilšana no CR triecieniem var izraisīt ne vien desorbciju iztvaikojot, bet arī ķīmiskas eksplozijas ledus slānītī, kas var būt vēl efektīvāks desorbcijas mehānisms, sk. 2.6.2.11. apakšnodaļu. Visticamāk, ka CR izraisītā iztvaikošana viena pati tomēr nespēj uzturēt gāzes fāzē gaistošo molekulu (resp., CO) koncentrāciju, kāda konstatēta tumšo miglāju novērojumos (Hartquist & Williams 1990, Roberts et al. 2007).

2.6.2.6. Iztvaikošana pēc putekļa vietējas sasilšanas no kosmisko staru triecieniem

Kosmiskajam staram izskrienot cauri puteklīm, tiek atbrīvoti elektroni, un gar CR ceļu puteklī rodas elektronu-caurumu pāri, kas rekombinējas, izdalot enerģiju un sasildot puteklī cilindru ar rādiusu 50 Å. Tas notiek laikā aptuveni 10^{-12} s, vai vēl ātrāk amorfas vielas gadījumā (Leger et al. 1985). Šie procesi var novest pie saišu saraušanas, putekļu graudiņa bojājumiem un fragmentācijas (de Jong & Kamijo 1973) vai arī, nozīmīgāk molekulārajiem miglājiem, pie lokālas molekulu iztvaikošanas no putekļa virsmas (Leger et al. 1985). Tie ir svarīgi, galvenokārt, lieliem graudiņiem, kurus skar zemas enerģijas CR, sk. 2.3. att. (de Jong & Kamijo 1973).



2.3. attēls. Aprēķinātais CO molekulas iztvaikošanas ātrums pēc kosmisko staru triecieniem silikātu graudiņam, atkarībā no rādiusa. Salīdzinājumam pievienots aprēķinātais iztvaikošanas ātrums pēc vietējas sildīšanas mehānisma (•••), kas nav atkarīgs no putekļa izmēra un ir svarīgs lielākiem graudiņiem. Pēc Fig. 7, Leger et al. (1985). Pieņemts, ka CO sublimācijas temperatūra ir 25 K.

Sasildītā putekļa daļa zaudē siltumu, tam difundējot uz pārējo graudiņu, kā arī gaistošo molekulu iztvaikošanas rezultātā no ledus slāniša virsmas. Dzesēšana dēļ iztvaikošanas veicina siltuma vadīšanu arī virzienā uz ledus virsmu, kas ļauj iztvaikošanai turpināties. Leger et al. (1985) aprēķināts, ka Fe-CR trieciens var izraisīt 6×10^4 gaistošu molekulu (CO, desorbcijas enerģija E_D pieņemta 1030 K) iztvaikošanu 10^{-11} sekunžu laikā, ledus mantijai zaudējot 5 monoslāņus molekulu CR ieejas un izejas diskos ar rādiusu

150 Å, kas sasilst līdz 150 K. Kopējais CR vietējas sasildīšanas izraisītas iztvaikošanas ātrums tad ir 70 molekulas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, neatkarīgi no putekļa izmēriem. Šis skaitlis citām molekulām un vielu maisījumam, kāds reāli ir ledus uz starpzvaigžņu putekļiem, var būt ievērojami savādāks, gan E_D , gan siltumietilpības un vadītspējas atšķirību dēļ.

Kopumā kosmisko staru triecienu izraisīto desorbciju ISM apraksta, pieņemot, ka tās ātruma konstante nav atkarīga no A_V un putekļa temperatūras (vienādojums 3.6, Hasegawa & Herbst 1993a). Paaugstinoties T_d , arvien nozīmīgāka kļūst klasiskā molekulu iztvaikošana, augstāka T_d bieži saistīta ar augstāku elektromagnētiskā starojuma intensitāti, kas arī veicina desorbciju.

2.6.2.7. Molekulu izsišana ar kosmiskajiem stariem no putekļu apvalciņa

Vēl viens desorbcijas veids, kas nav selektīvs un kas var nogādāt starpzvaigžņu gāzē lielas molekulas, ir to „izsišana” no ledus apvalciņa tiešā veidā ar smago CR triecieniem. Tas norit strauji, ap 10^{-11} s un, lai arī daļa molekulu šai procesā tiek sagrautas, lielākā daļa tomēr paliek neskartas, jo tiek atdalītas ledus šķembas un molekulu konglomerāti. To pavada gaistošo molekulu iztvaikošana (sk. augstāk) (Johnson et al. 1991). Šīs šķembas var uzskatīt par mazu izmēru putekļiņiem, kas veidoti no atsevišķām, savstarpēji vāji saistītām molekulām, un kā tādi tie salīdzinoši ātri izjuks pat blīvā ISM, absorbējot enerģiju no fotona vai kosmisko staru daļiņas (Leger et al. 1985).

CR, kas ietiecas puteklī perpendikulāri tā virsmai, spēs atdalīt aptuvenas puslodes formas mantijas gabalu ar rādiusu, kas proporcionāls,

$$R_c \propto \frac{1}{u_0} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (2.16)$$

kur u_0 ir molekulu adsorbcijas enerģija uz laukuma vienību apvalciņu veidojošajām vielām un $\frac{dE}{dx}$ ir enerģija, ko CR atstāj puteklī, uz veiktā ceļa vienību (ja mantijas biezums ir lielāks par R_c). Izsviestais gabaliņš ir pārāk mazs, lai šāda veida desorbēšanās ātrums būtu salīdzināms ar molekulu iztvaikošanu, puteklim sasilstot pēc tā paša Fe-CR trieciena. Taču mazāku molekulu matricā tas var saturēt ieslēgtas liela izmēra molekulas, tādējādi tās neskartas nogādājot miglāja gāzes fāzē, kur tās ir tikušas novērotas (Johnson et al. 1991). Citi nozīmīgi Fe-CR trāpījuma rezultāti ir gāzē nogādātas tieši mantijas zemāku slāņu molekulas, kuru sastāvs var atšķirties no virsmas, un mantijas bojājumi (poru struktūras izmaiņas, dziļāko slāņu eksponēšana) kas var ietekmēt tās ķīmisko attīstību, kā tas pētīts autora darbā.

2.6.2.8. Desorbcija dēļ kosmisko staru inducētā UV starojuma

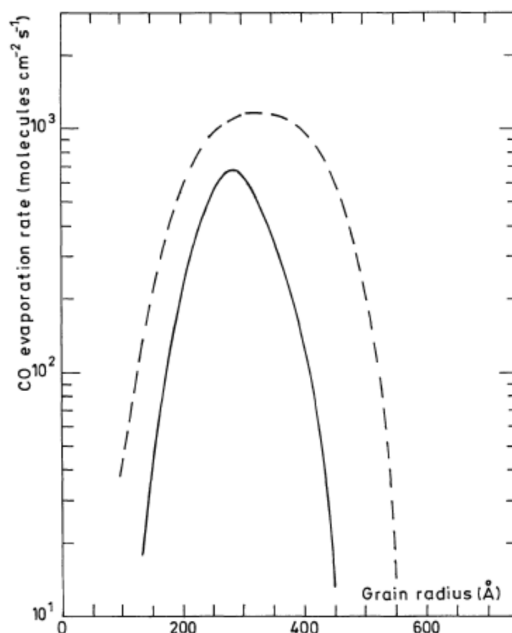
CR inducētie UV fotoni (CR-fotoni), kas rodas reakcijā (2.1), ne vien nodrošina gāzveida molekulu disociāciju (2.5.2.4.apakšpunkts), bet arī iedarbojas uz putekļiem miglājā. Līdzīgi kā starpzvaigžņu telpas UV starojums (2.6.2.3.), tie spēj desorbēt molekulas no putekļu virsmas, ar atšķirību, ka šis starojums rodas izkliedēti pašā miglājā (Prasad & Tarafdar 1983, Duley et al. 1989 un Hartquist & Williams 1990). Fotons, kas trāpa ledus mantijai uz putekļa, spēj disociēt virsmas molekulas, piemēram, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. Disociācijas produktiem piešķirtā enerģija, kā arī enerģija, kas izdalās tiem rekombinējoties, spēj izraisīt citu molekulu atraušanos no virsmas. CR-fotoni, kas radušies saskaņā ar vienādojumu (2.2), tiek pamatā absorbēti putekļos, lai gan to zudumus izraisa arī gāzveida molekulu absorbcija. Ātrumu molekulu desorbcijai no CR-fotoniem aprēķina pēc vienādojuma (3.9).

Vieglajiem H atomiem un molekulām desorbcijas mehānisms ietver arī tiešu atraušanos no virsmas, fotona iedarbībā disociējot H saturošai molekulai, kā NH_3 , H_2O (Hartquist & Williams 1990, Andersson & van Dishoeck 2008). H_2O molekulas disociācijas gadījumā lielākā daļa fotona enerģijas tiek patērēta O–H saites saraušanai, kā arī molekulas elektronu ierosināšanai augstākos līmeņos. No pārpalikuma 1-2 eV

aiznes aizejošais H atoms, kamēr vienas H₂O molekulas desorbcijai nepieciešami 0,47 eV, ko var dot ledū palikušais OH radikālis, desorbējot, augstākais, dažas molekulas. Ņemot vērā, ka desorbcija ir efektīva tikai, ja fotonu absorbē molekula, kas atrodas vienā no pāris virsējiem slāņiem, tās efektivitāte ir, iespējams, aptuveni 0,1 desorbētas molekulas uz katru krītošo CR-fotonu. Līdzīgi kā ISM UV fotonu gadījumā, šis mehānisms tiek uzskatīts par neselektīvu, t.i. neatkarīgu no desorbētās daļiņas masas un adsorbcijas enerģijas (Hartquist & Williams 1990, Roberts et al. 2007).

2.6.2.9. Desorbcija dēļ putekļu sasilšanas no rentgenstariem

Rentgenstaru un γ -staru intensitāte ISM, salīdzinot ar UV fotoniem, ir visai maza un to spēja caurspiesties blīvai gāzei ir mazāka kā kosmiskajiem stariem, tāpēc molekulārajos miglājos un PSC to iedarbība uz gāzi un putekļiem ir vājāka un teorētiskajos pētījumos bieži tiek ignorēta. Tomēr tie var spēlēt būtisku nozīmi, ja gāze atrodas šāda augstas enerģijas starojuma avota tuvumā. Avoti var būt, piemēram, pulsāri, zvaigžņu eksplozijas un to izraisītie triecienviļņi, γ -staru uzliesmojumi, milzu melnais caurums Galaktikas centrā, ārpusgalaktiski avoti. Molekulāro miglāju ķīmiju visvairāk ietekmē protozvaigznes, kas apkārtējai gāzei dažādā veidā pievada enerģiju, tai skaitā ar zemas enerģijas CR un rentgenstariem, gan emisijas līniju, gan melna ķermeņa starojuma veidā (Semenov 2011).



2.4. attēls. CO molekulas iztvaikošanas ātrums dēļ rentgenstaru absorbcijas oglekļa (nepārtrauktā līnija) un silikātu (raustītā līnija) graudiņam, atkarībā no rādiusa. Pēc Fig.3, Leger et al. (1985).

Biežums, ar kādu rentgenstaru fotoni tiek absorbēti putekļu graudiņos, atkarīgs no to plūsmas $\phi(E)dE$ (fotoni $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$), putekli veidojošo elementu elektronu kodolam tuvākās K-čaulas absorbcijas šķērsriezuma un šo atomu skaita puteklī, kas atkarīgs no tā izmēriem un blīvuma (Leger et al. 1985). Bez tam vēl svarīgi, kāda daļa no fotona enerģijas paliek graudiņam. Katrs absorbētais fotons no atoma emitēs vienu elektronu no K-čaulas un, pateicoties Augera efektam, vēl vienu elektronu, kas aiznes lieko enerģiju E_K , kad brīvo vietu K-čaulā aizpilda augstāko līmeņu elektrons. Tādējādi pirmajam emitētajam elektronam piemīt enerģija $E-E_K$. Šo elektronu veiktais attālums puteklī L , cm ir:

$$L = r_0 E^{1,3}, \quad (2.17)$$

kur E mērāms keV un $r_0 = 1,0 \times 10^{-5} \rho_d$, kur ρ_d ir graudiņa blīvums, g cm^{-3} . Tā kā elektrons lielāko daļu savas enerģijas zaudē tieši sava treka beigās, var pieņemt, ka tas vai nu izklūst no putekļa ar visu savu enerģiju vai arī paliek un visu enerģiju atstāj tajā. Varbūtība $p(E, a)$ elektroniem atstāt savu enerģiju puteklī ar rādiusu a , ja $L < 2a$, ir:

$$p(E, a) = 1 - \frac{3}{4} L/a + \frac{1}{16} (L/a)^3. \quad (2.18)$$

Ja $L > 2a$, tad $p \approx 0$, un ja $L \ll a$, tad $p \approx 1$. Pieņemot ārpusgalaktiskas izcelsmes rentgenstarojumam raksturīgo spektru un, pieņemot, ka tas miglājos neabsorbējas, Leger et al. (1985) ieguva 2.4. att. redzamo līkni rentgenstaru sildīšanas izraisītai CO iztvaikošanai. Var secināt, ka rentgenstaru izraisīta putekļu sildīšana un molekulu desorbēcija var būt svarīga tikai maza izmēra putekļu graudiņiem, zem $0,05 \mu\text{m}$, kādi PSC vairs nav raksturīgi.

2.6.2.10. Desorbēcija pēc H_2 sintēzes reakcijas

Pēc molekulas (kā CO, H_2) izveidošanās uz putekļu graudiņa virsmas, tā paliek augsti ierosinātos vibrāciju līmeņos. Ja molekula paliek uz virsmas, šo enerģiju tā nodod puteklam, vai nu sasildot to visu, ja tas ir pietiekoši mazs (Allen & Robinson 1975), vai arī nozīmīgā mērā paceļot temperatūru tuvākajā apkārtnē un desorbējot dažas tuvumā esošas gaistošas molekulas (Duley & Williams 1993, Roberts et al. 2007). Sagaidāms, ka tumšos miglājos šis process ir nozīmīgs tikai saistībā ar H_2 molekulu, ko nozīmīgā mērā atomos sašķeļ kosmiskais starojums.

H atomi uz ledus apvalciņa virsmas ir piesaistīti salīdzinoši vāji, un izveidojusies H_2 molekula daļu savas 4,5 eV saites izveidošanās enerģijas atdod aptuveni līdz 30 citām blakus molekulām un desorbējas, arvien vēl pati esot augsti ierosinātā stāvoklī. Uz putekļa tas rada laukumiņu ar aptuveni 30 K temperatūru, kurā esošās CO u.c. molekulas ar mazu E_D var iztvaikot gāzē (Duley & Williams 1993).

Iztvaikošanas ātrums atkarīgs no H_2 veidošanās reakcijas ātruma uz putekļu virsmas, H atomu daudzuma uz virsmas, to virsmas piesaistīšanās efektivitātes un koncentrācijas gāzes fāzē. Tā kā molekulāro miglāju kodolos svarīgākais jonizācijas un molekulu sašķelšanas izraisītājs ir kosmiskie stari un CR-fotoni, tad desorbēcija, kas notiek pateicoties savienošanās reakcijās izdalītajai enerģijai, netieši atkarīga no CR intensitātes. Tās ātrumu aprēķina pēc vienādojuma (3.13).

Šī desorbēcijas mehānisma efektivitātes ε augšējo robežu var novērtēt sekojoši. Pieņemot, ka 40 % (2 eV no 4,5 eV) no jaunizveidotās H_2 molekulas saites enerģijas tiek vibrāciju veidā nodotas apkārtējai vielai, tā spēj desorbēt līdz ap 20 molekulas ar $E_D = 1000 \text{ K}$ (0,082 eV). Ticams tomēr, ka šim procesam ir būtiski enerģijas zudumi un tas ir daudz mazāk efektīvs ar $\varepsilon < 1$, citādi ledus apvalciņu izveidošanās tiktu ilgstoši kavēta (Roberts et al. 2007).

2.6.2.11. Ķīmiskās eksplozijas putekļu ledus apvalciņos

Jonizējošais starojums, kas krīt uz putekļiem, spēj sagraut ledus mantijā esošās molekulas, radot ķīmiskus radikāļus, kas 10 K vai zemākā temperatūrā paliek ieslēgti ledū. Radikāļu koncentrācija var teorētiski sasniegt pat 10 % no apvalciņa sastāva, tādējādi uzkrājot ievērojamu ķīmisko potenciālo enerģiju. Ja putekļu graudiņš kāda iemesla dēļ sasilst, piemēram, par 10–20 K, vismaz daļa no šiem radikāļiem kļūst mobili un spēs reaģēt ar citām molekulām un savā starpā, vēl vairāk sasildot ledū, tādējādi veicinot iztvaikošanu un paātrinot reakcijas. Šī procesa iespējamais galarezultāts ir visa ledus apvalciņa vai vismaz

ievērojamas daļas „uzsprāgšana”, tam nonākot gāzes fāzē. Šajās reakcijās var rasties arī sarežģītas organiskās molekulas (Greenberg & Yencha 1973, Rawlings et al. 2013).

Laboratorijas eksperimentus veic, izveidojot dažāda sastāva plānu (1 μm un mazāk) molekulu slānīti vakuumā, zemā (ap 10 K) temperatūrā kā starpzvaigžņu ledus analogu. Pēc tam to apstaro ar zināmu daudzumu UV fotonu, kas slānītī ģenerē radikāļus. Paaugstinot temperatūru, radikāļi reaģē, un slānītis vairumā gadījumu eksplodē un lielākoties pazūd no substrāta virsmas. Eksplozijas brīdis redzams arī kā gaismas uzliesmojums (Greenberg & Yencha 1973, d’Hendecourt et al. 1982 un Schutte & Greenberg 1991). Laboratorijas simulācijas vairākos aspektos atšķiras no apstākļiem starpzvaigžņu vidē, kur (1) starojuma intensitāte ir niecīga, (2) ledus mantijas eksistē ievērojamu laikposmu 0,1–1 Myr un, (3) neskaitot UV fotonus, tās pakļautas arī cita veida iedarbībai, kā putekļu sadursmes, H_2 veidošanās uz virsmas, molekulu nosēšanās no gāzes, CR triecienu un vājš rentgenstarojums.

Kā eksplozijas izraisītājs var kalpot jebkurš putekli sasildošs notikums. Efektīvākais ir Fe-CR trieciens, kas spēj sasildīt visu putekļa graudiņu par vairākiem desmitiem K, mazāka efektivitāte ir UV fotonu, rentgenstaru un vieglo CR izraisītai vietējai uzsildīšanai (Leger et al. 1985). Lai iztvaicētu visas molekulas no mantijas, radikāļu koncentrācijai, iespējams, jāpārsniedz 10 %, tāpēc ticamāks desorbcijas mehānisms ir ledus slānīša saraušana gabalos, līdzīgi kā molekulu izsišanā ar CR (2.6.2.7.apakšpunkts). Šajā gadījumā iztvaiko tikai gaistošākās molekulas, piemēram, CO, kamēr pārējās, kā H_2O , nonāk izplatījumā kā ledus gabaliņi (Schutte & Greenberg 1991). Eksploziju notikšanas ātruma koeficientu (s^{-1}) var aprēķināt pēc vienādojuma (2.13), pieņemot, ka to izraisīšanai nepieciešams sasniegt noteiktu T_d .

2.6.2.12. Radioaktivitāte kā molekulu desorbcijas cēlonis

Kodolu sabrukšanas reakcijās parasti izdalās dažu MeV enerģija. Ja sabrūkošais atoms atrodas graudiņā vai uz tā un enerģija kaut daļēji tiek absorbēta puteklī, ar to pietiek, lai ievērojami paceltu putekļu graudiņa temperatūru un izraisītu molekulu iztvaikošanu. Daudziem izotopiem, kuru dzīves laiks salīdzināms ar PSC dzīves laiku, sabrukšana notiek, izdalot β^+ , β^- daļiņas, γ kvantu, kas puteklī absorbējas vāji un enerģiju aiznes prom. α -daļiņas absorbējas vieglāk, taču visefektīvāk puteklis saņem enerģiju no dalīšanās kodolreakcijām, piemēram, no ${}_{92}\text{U}^{236}$ ar pussabrukšanas periodu $2,4 \times 10^7$ gadi. Tā kā ir iespējams, ka tieši pārnovu eksplozijas izraisa miglāju daļu saspiešanos, radioaktīvo elementu koncentrācija putekļos PSC daudzos gadījumos var būt paaugstināta. Lai kodoldalīšanās izraisīta desorbcija būtu nozīmīga, radioaktīvo elementu relatīvajai koncentrācijai apvalciņa ledū jāasniedz vismaz 10^{-5} (pie $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$), kas ir salīdzinoši daudz, pat ņemot vērā nesenu tuvējas pārnovas sprādzienu. Tāpēc domājams, ka radioaktivitāte nav nozīmīgs faktors gāzveida molekulu augstas koncentrācijas uzturēšanā miglājos (Hartquist & Williams 1990).

2.6.3. Lādiņa apmaiņa starp gāzi un putekļiem

Putekļu lādiņu ietekmē (1) elektronu izsišana ar UV starojumu (fotoefekts), (2) elektronu adsorbcija no gāzes, kā arī (3) katjonu nosēšanās uz to virsmas. Tā kā elektroni kustās daudz ātrāk par joniem, putekļu graudiņi starpzvaigžņu miglājos, kas pasargāti no starpzvaigžņu starojuma lauka, ir negatīvi lādēti, turklāt vairākkārt. Difūzā vidē, kur dominē UV starojums, putekļi nes pozitīvu lādiņu pateicoties fotoefektam, turklāt fotoefekts HI rajonos lielā mērā nodrošina gāzes uzsildīšanu līdz, piemēram, 100 K, kamēr putekļi saglabā zemu ~ 20 K temperatūru (Krügel 2008). Molekulu sadursmes ar lādētiem putekļiem ir svarīgs faktors, kas ļauj starpzvaigžņu magnētiskajiem laukiem ietekmēt vāji lādētu ISM gāzi (Hartquist et al. 2008).

Negatīvais lādiņš lielā mērā izslēdz anjonu adsorbciju. Katjonu adsorbcijas iespēju uz graudiņiem putekļu negatīvais lādiņš, domājams, paaugstina (Rawlings et al. 1992, Roberts et al. 2007, Krügel 2008; vienādojums (2.10)), lai gan izteikts arī viedoklis, ka joni var neitralizēties (kas ir eksotermiska norise) un atrauties no putekļa atpakaļ gāzes fāzē (Brown & Charnley 1990).

2.7. Starpzvaigžņu putekļu ledus apvalciņu veidošanās, evolūcija un struktūra

2.7.1. Putekļu ledus apvalciņu veidošanās

Saskaņā ar šobrīd pieņemtajiem uzskatiem, ledus mantijas rašanās uz starpzvaigžņu putekļiem ir vismaz divu stadiju process, kurā iesaistīta brīvu atomu u.c. ķīmisku radikāļu nosēšanās un mantiju veidojošo molekulu sintēze uz putekļu virsmas un gāzes fāzē radušos molekulu izsalšana uz graudiņiem. Starpzvaigžņu ledus pētīšanā nepieciešams būtisks ieguldījums no astroķīmijas laboratorijām, kurās starpzvaigžņu telpai līdzīgos apstākļos tiek noskaidrots dažāda sastāva ledus maisījumu infrasarkanais spektrs un molekulu uzvedība, ledu apstarojot ar UV fotoniem un augstas enerģijas atomāriem joniem.

Ledus mantiju dominējošās sastāvdaļas ir ūdens un oglekļa oksīdi. Tā kā C un O ar ūdeņradi reaģē līdzīgi, var secināt, ka agrajos miglāja kodola attīstības posmos skābeklis ir un ogleklis nav atomārā formā. Atomārais skābeklis, nosēžoties uz graudiņa, hidroģenējas, izveidojot H₂O, kas ir viela ar salīdzinoši ļoti augstu iztvaikošanas temperatūru (ap 100 K, Visser et al. 2011). Lai gan reakcija ir stipri eksotermiska, izveidojies ūdens lielākoties paliek uz virsmas un veido amorfu matricu, kas satur citas molekulas. Ūdens ledus veidošanās posma sākumā notiek arī C atomu nosēšanās un CH₄ sintēze, taču turpinoties blīvā miglāja evolūcijai (resp., pieaugot A_V), ogleklis gāzes fāzē strauji pārvēršas par CO, un CH₄ ražošana apstājas. CO molekulas, kas šajā posmā nonāk ledus slānītī, lielākoties tiek pārvērstas par CO₂, iespējams, reaģējot ar OH. Par to liecina, ka CH₄:H₂O attiecība apgriezti proporcionāla H₂O ledus daudzumam, kamēr CO₂:H₂O daudzuma attiecība ir aptuveni konstanta dažādos avotos (Öberg et al. 2011a).

Tā kā NH₃:H₂O attiecība ir maz mainīga, domājams, ka arī amonjaks veidojas un izsalst līdzīgi kā ūdens. Ledū novērota arī augsta amonija jona NH₄⁺ koncentrācija, kas liecina par atbilstošu pietiekoši stipru skābju daudzumu, kuras spējīgas protonēt amonjaku. Paši anjoni ledū ir ļoti grūti novērojami (Öberg et al. 2011a).

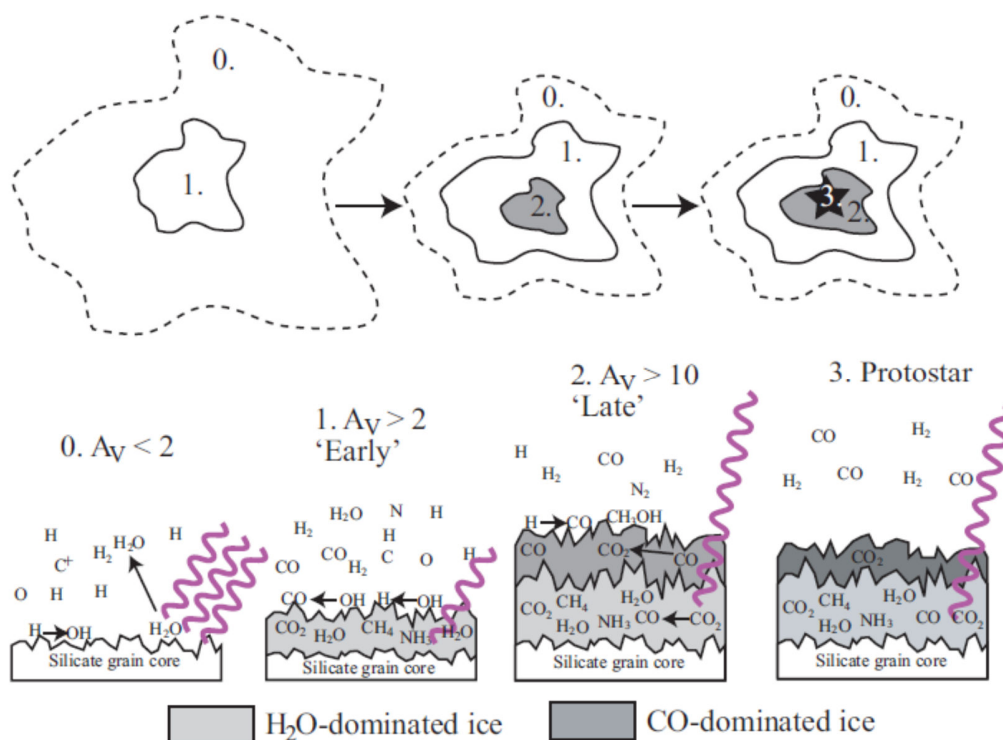
Turpinoties O izsalšanai, [CO]/[O] daudzuma attiecība gāzveida fāzē aug, līdz lielākā daļa izsalstošā CO vairs nepārvēršas par CO₂, un H₂O vairs nav ledus sastāvdaļa, kuras daudzums pieaug visstraujāk. Var uzskatīt, ka šajā brīdī sāk veidoties otrs ledus slānis, kuru pamatā veido CO molekulas ar citiem piemaisījumiem, piemēram, N₂, O₂, kas arī ir salīdzinoši viegli gaistoši. CO molekula šajā slānī pakļauta hidroģenēšanai, veidojot formaldehīdu H₂CO kā starpproduktu un metanolu CH₃OH kā reakciju galaproduktu. Arī šajā slānī CO arvien pakļauts oksidēšanai, veidojot CO₂ un OCN⁻.

Miglāju kodolos ledus sastāvdaļu H₂O:CO:CO₂:CH₃OH daudzuma attiecība ir aptuveni 100:31:38:4. CO ledum var izdalīt trīs komponentus – tīrs CO ledus, CO maisījumā ar CO₂ un CO maisījumā ar H₂O. Līdzīgi, CO₂ ledum var izdalīt četrus komponentus – tīru CO₂, CO₂ maisījumā ar CO, CO₂ maisījumā ar H₂O un CO₂ maisījumā ar CH₃OH. Kopumā novēroto ledus sastāvu var izskaidrot ar agrāku posmu, kurā notiek hidroģenēšanās reakcijas (pamatā H₂O veidošanās), kam seko vēlāks posms, kurā notiek arī metālu atomu apvienošanās molekulās (Öberg et al. 2011a). Raksturīgi, ka metanols nav konstatēts esam maisījumā ar ūdeni, lai gan tās abas ir pilnīgi hidroģenētas molekulas. Tas norāda, ka CH₃OH rodas, hidroģenējoties tīram CO (Linnartz et al. 2011).

2.7.2. Ledus mantiju evolūcija protozvaigznes stadijā

Ledus sastāva un struktūras evolūcija atkarībā no blīvā molekulārā miglāja kodola attīstības stadijas shematiski parādīta 2.5. att. Izveidojoties protozvaigznei un gāzu-putekļu diskam ap to, mainās ne tikai miglāja uzbūve, bet arī paši putekļi. To graudiņi salīp, tādējādi samazinās putekļu koncentrācija un efektīvais laukums, kas ietekmē gāzu izsalšanu un iztvaikošanu (Caselli 2011). Neskatoties uz augsto putekļu blīvumu, kas diska centrālajos rajonos aiztur gandrīz jebkādu starojumu, temperatūra diskā tomēr ir ievērojami augstāka kā PSC. Molekulāro miglāju kodolos gāzes temperatūra T_g var būt pat tikai 6 K, kamēr disku vēsajās daļās tipiska T_g ir vismaz ap 20 K (Caselli 2011, Semenov 2011).

Centrālā objekta starojuma ietekmē notiek putekļu sasīšana un vieglāk iztvaikojošais CO un ar to saistītās molekulas var nonākt gāzes fāzē. Ledus sastāvdaļas atdalās un noslāņojas, nereti veidojot gandrīz tīra CO, CO₂ un H₂O slāņus uz putekļiem. Ledus noslāņošanās mehānisms saistīts ar diviem procesiem – pārmaiņas no viena cieta vielas agregātvokļa uz citu (kā ūdens ledus pāreja no blīva ledus uz mazblīvu, cietam H₂O sasilstot uz 38–68 K temperatūru), kā arī molekulu migrācija caur ledus slāņiem, kas iespējama, pateicoties porām tā struktūrā. Noslāņošanās ir paredzama gadījumos, kad saišu stiprums starp molekulām tīrā vielā ir lielāks par saišu stiprumu, kāds ir, molekulām atrodoties maisījumā (Öberg et al 2009a).



2.5. attēls. Sastāvs un svarīgākās ķīmiskās pārvērtības starpzvaigžņu ledum molekulārajā miglājā. 0. – molekulārā miglāja mala, kur gāzi caurstrāvo starpzvaigžņu UV starojums, 1. – blīva miglāja veidošanās agrās stadijas, 2. – blīva, tumša miglāja kodola izveidošanās (pirmszvaigžņu kodols), 3. – protozvaigznes gāzu-putekļu apvalks. Ledus veidošanās sākas 1., ar sasalušu H₂O, kas satur ievērojamu daudzumu CO₂. Pēc Fig. 12, Öberg et al. (2011a).

Vēlāk notiek strauja CO izsalšana, turpinoties arī CO₂ sintēzei un rodoties CO:CO₂ ledus maisījumam. Šeit notiek arī CH₃OH sintēze. Visās aukstajās stadijās notiek sasalušo molekulu desorbcija no putekļu virsmas ar ne-termiskiem mehānismiem (2.6.2.punkts). Protozvaigznes stadijā pie 20 K sākas CO iztvaikošana, pie 30 K – CO₂:H₂O ledus maisījumu atdalīšanās un noslāņošanās.

Kad ledus temperatūra tuvojas vielu sublimācijas temperatūrai, molekulas kļūst pietiekoši mobilas, lai izvietotos enerģētiski izdevīgākās pozīcijās un notiktu vielas kristalizācija. Tas, kopā ar ķīmiski viendabīgāku (H₂O) slāņu veidošanos, novērojams pēc spektrālo līniju sašaurināšanās. Kristalizācija pamatā notiek, kad mazpolārās, vieglās ledus sastāvdaļas (CO) ir jau sublimējušās (Whittet 2003).

Bez vieglāko molekulu nonākšanas gāzes fāzē, putekļu sasīšana izraisa arī izmēros salīdzinoši lielu ķīmisko radikāļu kustību uz ledus virsmas, veicinot sarežģītu organisko savienojumu veidošanos, īpaši CO₂ ledus fāzē. Ledus sastāvdaļu attiecība H₂O:CO:CO₂:CH₃OH:NH₃:CH₄:XCN ir aptuveni 100:29:29:3:5:5:0,3 mazas masas protozvaigznēm un 100:13:13:4:5:2:0,6 lielas masas protozvaigznēm. Ar „XCN” apzīmē OCN⁻ un, iespējams, arī kādu citu nezināmu savienojumu, kam novērojama absorbcijas līniju pie 4,6 μm. Novērotās atšķirības starp lielas un mazas masas protozvaigžņu ledus sastāvu lielākoties skaidrojamas ar atšķirīgo sildīšanas intensitāti šajos objektos. Masīvo protozvaigžņu starojums veicina straujāku gaistošo vielu iztvaikošanu un, iespējams, intensīvākas reakcijas uz putekļiem palikušajā ledū. CO daudzums lielas masas protozvaigznēs ir samazināts visos ledus komponentos (vielu maisījumos), kamēr CO₂ daudzuma samazinājums galvenokārt saistīts ar CO₂ iztrūkumu H₂O:CO₂ maisījumā (Öberg et al. 2011a).

Citas, mazāk nozīmīgas ledus sastāvdaļas, kas novērotas ISM un protozvaigznēs, ir OCS, OH, HCOOH, H₂CO, CH₃CHO, SO₂, HDO, kā arī organiskās vielas, ko konstatē pēc C–H saišu vibrācijām. Līdz šim ledū konstatēto molekulu daudzuma daļa nav zemāka par procenta daļām (Gibb et al. 2004, Aikawa et al. 2012a). Raksturīgi, ka līdz ar ledū esošajām vielām vienmēr novērojamas līnijas, kas saistītas ar silikātiem, hidrogenētu amorfu oglekli (*hydrogenated amorphous carbon*, HAC) un policikliskajiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem. Uzskata, ka C saturošu molekulu fotolīzes rezultātā ledus maisījumā izveidojas darvai līdzīga organisko vielu kārtiņa, kas paliek uz putekļiem, arī tiem ievērojami sasilstot protozvaigznes ietekmē (Allamandola et al. 1999, Whittet 2003 un Gibb et al. 2004).

2.7.3. Ledus apvalciņa struktūra

2.7.3.1. Slāņainība

Pirmā slāņveida struktūra ledum uz putekļu graudiņiem izveidojas jau, kad molekulārā miglāja blīvā kodola veidošanās sākumā uz tiem nosēžas skābeklis, kas reakcijās veido H₂O slāni, uz kura pēc tam nosēžas CO un citas gaistošākas vielas. Pēc Öberg et al. (2011a) molekulārajos miglājos un protozvaigznēs CO molekula eksistē trijos veidos – kā tīrs CO, CO:CO₂ maisījums un CO:H₂O maisījums. CO₂ var izdalīt četrus komponentus – CO:CO₂, tīrs CO₂, CO₂:H₂O un CO₂:CH₃OH maisījumi. Novērots arī ūdens ledus un H₂O:CH₃OH maisījums. Tomēr daudzas detaļas uzņemtajos spektros var izskaidrot ar tīru vielu, ne maisījumu, ņemot vērā putekļu graudiņu formas, gaismas polarizācijas efektus (Pontopiddan et al. 2003), kā arī vielas īpašību izmaiņas starojuma ietekmē (Raut et al. 2007b).

Šādu tīru vielu un vienkāršu maisījumu pastāvēšana var liecināt gan par dažādiem ledus slāņiem uz vieniem un tiem pašiem graudiņiem, gan arī par dažādu ledus sastāvu uz graudiņiem, kas atrodas viena miglāja dažādās vietās ar atšķirīgu vēsturi un/vai fizikālajiem apstākļiem. Dažāda sastāva ledus atrasts arī aukstos, blīvos miglājos, kuros nav novērota zvaigžņu veidošanās ar to izraisīto fizikālo un ķīmisko putekļu vielas segregāciju, kas liecina, ka ledum visdrīzāk ir slāņaina struktūra.

Ledus dalījums slāņos ietekmē gan tā ķīmisko sastāvu, jo viena ar otru reaģēt pamatā var tikai vienā slānī esošas molekulas, gan arī fizikālos procesus kā, desorbciju, kas notiek, puteklim sasilstot vai absorbējot starojumu. Desorbējoties gaistošās molekulas spēj ienest gāzes fāzē arī mazāk gaistošas vielas (Öberg et al. 2009d). Sagaidāms, ka bļīvs ledus, kas sadalījies pa slāņiem, puteklim sasilstot, iztvaikos stingri nosakāmā secībā.

Par galveno starpzvaigžņu ledus sastāvdaļu var uzskatīt amorfu cietu ūdeni (*amorphous solid water*, ASW). Zemai temperatūrai raksturīgs augsta blīvuma ASW ($1,1 \text{ g cm}^{-3}$), kas pie 38 K sāk pārveidoties par zema blīvuma ASW ($0,94 \text{ g cm}^{-3}$), pie 90 K atkal kļūst kompakts un pie 140 K sāk kristalizēties (Jenniskens et al. 1995, Accolla et al. 2011). Laboratorijas apstākļos (bezgalīga plakana ledus virsma, ultra-augsts vakuums, ap 10^{-10} bar) H_2O iztvaiko pie 150 K, taču starpzvaigžņu vidē, kur sīkdisperss H_2O uz putekļiem pastāv tūkstošiem gadu, tā iztvaikošanas temperatūra vērtējama ap 100 K (Visser et al. 2011, Accolla et al. 2011). Kosmosā esošais ūdens ledus ir augsta blīvuma amorfajā formā, jo (1) tas veidojas temperatūrā ap 10 K un (2) miglājos esošais starojums gan sagrauj ledus kristālisko struktūru, gan pārveido zema blīvuma ledu par augsta blīvuma ASW, ja arī ir bijusi izdevība izveidoties zema blīvuma H_2O formām (Jenniskens et al. 1995). Astroķīmijas laboratoriju eksperimentos ASW iegūst, zemā temperatūrā (zem 30 K) uz virsmas uzklājot H_2O molekulu slāņus, savukārt molekulārajiem miglājiem saraujoties, ASW rodas sintēzē, pamatā no H un O atomiem tieši uz putekļa virsmas. Šādam ASW slānim, iespējams, ir citas īpašības, salīdzinot ar laboratorijā radīto (Accolla et al. 2011).

Oglekļa monoksīdam, kas molekulārajos miglājos ir otra nozīmīgākā molekula aiz H_2 , ir tikušas novērotas, maksimums, trīs dažādas ledus vides – maisījumā vielām, kas spēj veidot ūdeņraža saites (H_2O , NH_3), tīrs CO un CO maisījumā ar mazpolārām molekulām kā O_2 , N_2 un CO_2 . Monoelementu diatomu molekulas ir grūti novērot, jo to saišu svārstības neizraisa dipolmomentu izmaiņas un neizstaro un neabsorbē infrasarkanajā diapazonā. Ar CO saturošu ledu saistīts arī XCN (Pontopiddan et al. 2003). Būtiska īpašība CO kā izplatītai molekulai ar mazu adsorbcijas enerģiju ir spēja kļūt mobilai, difundēt uz putekļa virsmas, iekļūt un aizpildīt ASW slāņa poras. Tas notiek pat pie salīdzinoši maza temperatūras pieauguma, laboratorijas apstākļos pie aptuveni 26 K, bet miglāju laika mērogos pie ~ 20 K (Palumbo 2006). Difūzija un dažādu molekulu segregācija notiek arī starojuma ietekmē (Öberg et al. 2011a). CO difūzija, kā arī sublimācija un atkārtota izsalšana ievērojami ietekmē slāņu veidošanos un sastāvu un ledus porainību dažādos PSC un YSO attīstības posmos.

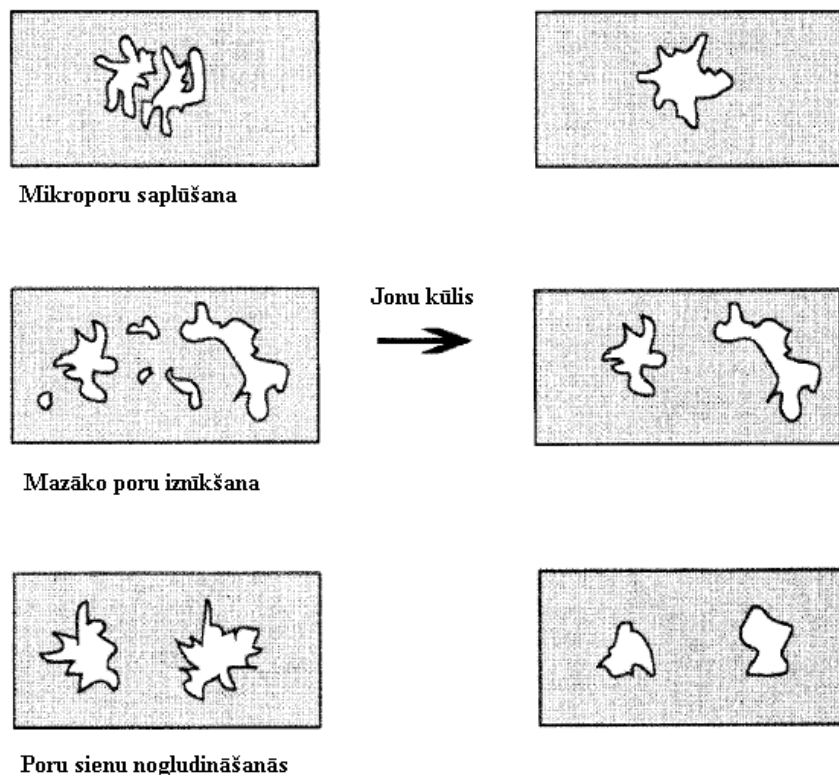
2.7.3.2. Porainība

Ledus porainību laboratorijā var noteikt vairākos veidos. Pirmkārt, to var noteikt pēc O-H saites šūpošanās veida svārstībām, kas rada absorbciju ar divām smailēm IS spektrā, pie 3720 un 3696 cm^{-1} (Accolla et al. 2011). CO un ledus maisījumam raksturīga arī absorbcija pie 2152 cm^{-1} , kas attiecas uz CO molekulas mijiedarbību ar O-H svārstībām (Palumbo 2006). Absorbcija šajās joslās nozīmē, ka ledū ir ievērojams daudzums H atomu, kas nav ar ūdeņraža saiti piesaistīts citas molekulas O atoma sp^3 hibridizācijas orbitāles nedalītajam elektronu pārim, t.i. ledus satur daudz brīvu virsmu. Otrkārt, izveidotā ASW slānītī var ievadīt inerti, kriogēnās temperatūrās salīdzinoši mobilu vielu (kā D_2 , CH_4 , CO) un pētīt, cik daudz šīs vielas iekļūst tukšumos ledū un cik lielā mērā tos aizpilda (Jenniskens et al. 1995, Palumbo 2006, Raut et al. 2007b un Accolla et al. 2011). Bez tam iespējams tieši pētīt atomu izkārtojumu ledū ar elektronu difrakciju. Tā kā H atomu izraisītā difrakcija ir maznozīmīga, šī metode būtībā parāda O atomu izvietojumu cietajā H_2O (Jenniskens et al. 1995). Porainību kā makroskopisku īpašību var noteikt arī, mērot ledus blīvumu (Raut et al. 2007b).

Infrasarkanā spektroskopija ir svarīgākā ASW porainības noteikšanai ledum starpzvaigžņu vidē. Nedz 3720 un 3696 cm^{-1} , nedz 2152 cm^{-1} absorbcija starpzvaigžņu vidē nav novērota, kas, visticamāk,

liecina, ka ledus uz starpzvaigžņu putekļiem ir kompakts (Palumbo 2006), pie tam vairumā gadījumu tas ir augsta blīvuma ASW (Jenniskens et al. 1995). Tomēr ir novērots, ka ASW struktūrai mainoties dēļ uzsilšanas enerģētisku daļiņu ietekmē, O-H svārstību absorbcijas joslas izzūd, vienlaikus saglabājoties ievērojamai porainībai (Raut et al. 2007a, b). Svarīgi, ka minētās IS absorbcijas joslas nav novērotas neskatoties uz to, ka uz putekļa ledus ārējā apvalciņa, ja tas sastāv no H₂O, ir jābūt ar ūdeņraža saitēm nesaistītiem H atomiem. Tā kā šāda, ar ārējo virsmu saistītu O-H svārstību absorbcija nav novērota arī kompaktam ASW laboratorijas apstākļos, tad, iespējams, ledus īpašību pētīšanai ar IS spektroskopiju ir ierobežots jutīgums (Raut et al. 2007a).

Starpzvaigžņu vidē izveidojies ledus, domājams, pamazām sablīvējas dažādu enerģijas pievadīšanas notikumu (sk. 2.6.2.punktu) rezultātā. Tie ir UV fotonu un enerģētisku jonu (CR) trāpījumi, eksotermiskas reakcijas (Raut et al. 2008, Palumbo et al. 2010, Accolla et al. 2011). Šie notikumi praktiski vienmēr izraisa vismaz lokālu putekļu graudiņa sasilšanu, kas bez iztvaikošanas ierosina arī molekulu kustību ledū, struktūras maiņas un ķīmiski atšķirīgu slāņu veidošanos. Šo izmaiņu rezultātā ledus poras izmainās, izzūd, vai noslēdzas. Ekstrapolējot laboratoriju eksperimentu rezultātus uz starpzvaigžņu vides apstākļiem, iegūtas dažādas vērtības, cik ilgā laikā ledus zaudē savu porainību. Ja ņem vērā H₂ (D₂) veidošanās reakciju izdalīto siltumu, tad laiks, kurā tukšumi ledū izzūd, vērtējams ap 3 Myr (Accolla et al. 2011). Kosmisko staru iedarbībā ledus porainības izzušanas laiks vērtēts no dažiem Myr (Palumbo 2006) līdz pat 50 Myr (Raut et al. 2008). Dažādu vielu maisījumam ledus sablīvēšanās ir lēnāka un starpzvaigžņu vidē pilnā apjomā domājams, nemaz nenotiek (Palumbo 2006).



2.6. attēls. Starpzvaigžņu amorfā ūdens ledus analoga poru uzbūves izmaiņas, ledum tiekot apstarotam ar simtu keV enerģijas joniem. Pēc Fig. 3, Raut et al. (2007a).

Zināmos apstākļos iegūtam ASW (ar molekulu kūli, kas vērsts ievērojamā slīpumā, 77° no perpendikula, pret substrāta virsmu) raksturīgi izteikti divu veidu tukšumi – mikroporas, kuru izmērs nepārsniedz dažus (ap 3) ledus molekulu diametrus un mezoporas, kas ir lielākas (Raut et al. 2007b). Dažādi poru izmēri raksturīgi arī citos veidos iegūtam ledum (Raut et al. 2007a). Pētot kosmisko staru iedarbību uz ASW, šo poraino ledo apstaroja ar dažādiem 80-400 keV enerģijas joniem, atrodot, ka poru virsma samazinās ātrāk kā to tilpums, t.i. ledus ieņem enerģētiski izdevīgāku struktūru ar mazāk brīvām virsmām. Mikroporas izzūd vai apvienojas lielākās, kamēr lielāku poru sienas nogludinās, un mezoporas praktiski neizzūd (Raut et al. 2007a, b, 2008), sk. 2.6. att.

Vadoties no šo eksperimentu un aprēķinu rezultātiem, domājams, ka starpzvaigžņu ledus vienmēr satur zināmu daļu tukšumu (sk. diskusiju Palumbo (2006)), kas ir svarīgs apstāklis autora veiktajā pētnieciskajā darbā. Ledus porainībai, kas ir fizikāla parādība, starpzvaigžņu vidē var būt svarīga ķīmiska nozīme, jo poraina ledus virsmas laukums ir milzīgs, kas ļauj uz tā adsorbēties lielākam skaitam molekulu, kuras uz virsmas var savstarpēji satīties un reaģēt. Bez tam slēgtās porās ledus iekšienē, kas iespējamas tikai sablīvētā vielā, iespējami atšķirīgi ķīmiskie apstākļi kā uz ārējās virsmas, kas var izmainīt notiekošās reakcijas un vielu daudzuma proporcijas ledū (Kalvāns & Shmeld 2010).

2.8. Ķīmiskie procesi uz starpzvaigžņu putekļiem

2.8.1. Molekulu kustība uz putekļu virsmas

Reakcijas uz putekļu virsmas var notikt divos veidos:

- 1) diviem savstarpēji reaģētspējīgiem atomiem (vai cita veida daļiņām) pielīpot pie putekļa virsmas, vismaz viens no šiem atomiem pārvietojas pa graudiņu, līdz uzduras otram un reaģē (*Langmuir-Hinshelwood* mehānisms);
- 2) vienam atomam pielīpot pie putekļa, otrs ar to saduras tieši no gāzes fāzes un reaģē (*Eley-Rideal* mehānisms).

2.8.1.1. Termiskā migrācija

Putekļa virsmā izvietotie atomi veido paugurainu virsmas struktūru. Katra molekula putekļa virsmai ir piesaistīta ar zināmu adsorbcijas (jeb desorbcijas) enerģiju E_D , kas jāpārvar, lai molekula nonāktu gāzes fāzē. Kosmosā izplatītāko metālu atomiem un vienkāršajām molekulām E_D ir ar kārtu 0,1 eV vai ap 1000 K. Astroķīmiskajos modeļos (arī autora darbā) bieži pieņemts, ka, lai molekula spētu migrēt, tai nepieciešams pārvarēt piesaistes enerģiju E_b , pie kam $E_b \approx 1/3 E_D$ (Hasegawa et al. 1992, Krügel 2008). Pēc citiem avotiem $E_b = 0,5 E_D$ (Cuppen & Herbst 2007) vai $E_b = 0,78 E_D$ (Katz et al. 1999).

Lai atoms (molekula) pārlektu no vienas adsorbcijas vietas uz citu, tās vibrācijas enerģijas līmenim jābūt augstākam par E_b . Ja P_1 ir varbūtība, ka atoma enerģija E ir mazāka par E_b , bet P_2 ir varbūtība, ka $E > E_b$, tad var pieņemt, ka $P_2 \ll 1$ un $P_1 \approx 1$. Pēc Bolcmaņa sadalījuma $P_2/P_1 \sim \exp(-E_b/k_B T_d)$. Katra atoma enerģijas līmeņi svārstās ar tiem raksturīgu frekvenci ν_0 (s^{-1}) un vienā sekundē to pārsniedz $P_2 \nu_0$ reizes. Ja atoms maina savu atrašanās vietu katru reizi, kad $E > E_b$, tad laiks starp diviem „lēciem” ir (Krügel 2008):

$$t_{hop} = \nu_0^{-1} e^{E_b/k_B T_d} . \quad (2.19)$$

Atomam ar masu m raksturīgo svārstību frekvenci ν_0 (s^{-1}) aprēķina kā harmoniskam oscilatoram:

$$v_0 = (2n_s E_D / \pi^2 m)^{1/2}, \quad (2.20)$$

kur n_s ir adsorbcijas vietu blīvums uz virsmas. Starpzvaigžņu putekļiem tas ir $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Hasegawa et al. 1992). $v_{\square\square 0}$ vērtības ir ap 10^{12} s^{-1} . Oglekļa atoms uz virsmas 10 K temperatūrā savu atrašanās vietu maina sekundes daļās. Jāņem vērā, ka dažādām virsmām raksturīgi dažādi E_b un migrācijas ātrums zināms tikai aptuveni.

Atomi pārlec uz nejauši izvēlētām adsorbcijas vietām blakus. Neskatoties uz to, tie gandrīz nevienu adsorbcijas vietu neapciemo atkārtoti un visu putekļu graudiņa virsmu noskenē laikā:

$$t_{diff} \approx N_s t_{hop}, \quad (2.21)$$

kur N_s ir kopējais adsorbcijas vietu skaits uz putekļa, tipiski ap 10^6 (Krügel 2008). H un H_2 skenē visu putekļa virsmu sekundes daļās, kamēr C, N, O nepieciešamais laiks mērāms stundās. Lai molekulas migrācija būtu nozīmīga, skenēšanas laikam jābūt salīdzināmam ar konkurējošu reakciju laiku un mazākam par laiku, pēc kura molekula (atoms) no putekļa virsmas desorbējas. Pie $E_D \sim 1400$ skenēšanas laiks jau ir lielāks par 10^4 gadiem un var uzskatīt, ka aplūkotā molekula ir gandrīz nekustīga. Atomu un molekulu kustību ietekmē apstākļi, ka pie 10 K putekļa virsma ir pilnībā noklāta ar adsorbētām H_2 molekulām (Cuppen & Herbst 2007).

2.8.1.2. Migrācija ar kvantu tunelēšanos

Zemā temperatūrā termiskā migrācija ir arvien mazefektīvāka, tāpēc vieglākajām daļiņām kā H, D, H_2 efektīvāks pārvietošanās veids ir kvantu tunelēšanās caur adsorbcijas vietas atdalošajām barjerām. Pieņemot, ka atomam jāpārvar taisnstūra veida barjera ar augstumu E_b un platumu a , laiks t_q , pa kuru atoms pārlec uz blakus adsorbcijas vietu, ir:

$$t_q = v_0^{-1} e^{(2a/\hbar)(2mE_b)^{1/2}}. \quad (2.22)$$

t_q ir ļoti atkarīgs no daļiņas masas un daļiņām, smagākām par ūdeņradi, tunelēšanās praktiski nav nozīmīga. H atomam t_q ir ap 10^{-11} s un putekļa virsma tiek skenēta ļoti ātri. Uz regulāras, ideālas virsmas tunelēšanās ceļš nav kustība nejauši izvēlētos virzienos un virsmas skenēšanas laiks proporcionāls $N_s^{1/2}$. Taču, tā kā starpzvaigžņu putekļu un ledus virsma ir neregulāra un ar defektiem, dažādos virzienos pastāvot dažāda augstuma un platumā barjerām, atoma pārvietošanos tomēr var uzskatīt par nejaušu kustību un tā ir proporcionāla N_s , saskaņā ar vienādojumu (2.22) (Hasegawa et al. 1992, Krügel 2008).

2.8.2. Ķīmiskās reakcijas uz starpzvaigžņu putekļu virsmas

2.8.2.1. Reakciju aktivācijas enerģija

Lai gan aktivācijas enerģija liedz notikt daudzām reakcijām kriogēnā temperatūrā, citām tā ir lielāka par nulli, taču pietiekoši zema, lai reakcijas notiktu arī pie 10 K. Tās ietekmi var raksturot ar varbūtību κ_{ij} , ka, saduroties divām reaģētspējīgām daļiņām i un j , reakcija notiks. $\kappa_{ij} = 1$ eksotermiskām reakcijām bez aktivācijas enerģijas, kurās piedalās atomi un radikāļi, kas ir svarīgākie reaģenti ISM savas ķīmiskās aktivitātes dēļ. Eksotermiskai reakcijai ar aktivācijas enerģiju E_a un vismaz vienu vieglo reakcijas izejvielu (H , H_2), κ_{ij} var tikt pieņemts par varbūtību kvantu tunelēšanās iespējai caur taisnstūrveida barjeru ar platumu a :

$$\kappa_{ij} = \nu_0^{-1} e^{-2(a/\hbar)(2\mu E_a)^{1/2}}, \quad (2.23)$$

kur $\mu = m_i m_j / (m_i + m_j)$ ir reducētā masa (Berry et al. 2000).

2.8.2.2. Ūdeņraža sintēze

H₂ molekulas rašanās no H atomiem ir viena no svarīgākajām reakcijām kosmosā. H₂ veidošanās gāzveida fāzē tiešā savienošanās reakcijā $H + H \rightarrow H_2 + hv$ ir aizliegta, kamēr reakcijas, kas kā katalizatoru iesaista metālu savienojumus ir pārāk lēnas, bet trīs ķermeņu reakcijai nepieciešamais blīvums, $n_H \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (Aikawa et al. 1999), ir pārāk augsts ilgstoši stabilai ISM. Tomēr kosmosā H₂ ir sastopams bieži un dažāda veida vidēs. Kā svarīgākais molekulārā ūdeņraža veidošanās ceļš ir ieteikta tā sintēze uz putekļiem (van de Hulst 1948, McCrea & McNally 1960). Lai gan astrofizikas modeļi paredz, ka H₂ sintēze uz putekļiem darbojas tikai šaurā, zemas temperatūras diapazonā, tomēr šīs molekulas sastopamība un teorētiskie pētījumi liecina, ka tā efektīvi notiek arī pie augstākām temperatūrām pēc *Eley-Rideal* mehānisma (Le Bourlot et al. 2012). H₂ zemākais ierosinātais rotācijas līmenis atbilst 500 K, tāpēc H₂ molekula ISM tiešā veidā pamatā ir pēfīta tikai reģionos ar īpatnējiem apstākļiem, kā gāze zem triecienviļņa iedarbības, nevis vēsajos miglājos, kur atrodas lielākā daļa šīs gāzes. Izņēmums šeit ir H₂, kas atrodas starp Zemi un karstām zvaigznēm, kur absorbciju UV diapazonā iespējams pēfīt ar satelītteleskopiem (Goldsmith et al. 2009).

Ūdeņraža molekulu veidošanās ātrumu R_{H_2} ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) var aprēķināt pēc formulas:

$$R_{H_2} = \eta n(\text{HI}) \pi a^2 n_g \langle \nu_H \rangle, \quad (2.24)$$

kur η ir sintēzes efektivitāte, bet pārējā vienādojuma daļa apraksta H sadursmju biežumu ar putekļiem (sal. vienādojumu (2.10)). H₂ sintēzes efektivitāti var aprakstīt kā

$$\eta = S_H P_f \kappa_{H,H} P_d, \quad (2.25)$$

kur S_H ir H atoma pielipšanas koeficients, P_f ir varbūtība uz virsmas sastapties diviem atomiem, kad tie pārvietojas pa virsmu ar kvantu tunelēšanos, $\kappa_{H,H}$ ir iespēja notikt reakcijai caur iespējamo aktivācijas enerģiju un P_d ir varbūtība no graudiņa desorbēties veselai jaunizveidotai H₂ molekulai (Goldsmith & Li 2005). Pieņemot, ka lielākā daļa putekļu masas atrodas mazos 0,01 μm graudiņos, kā tas sagaidāms difūzā vidē, un ka gandrīz viss ūdeņradis ir atomārā formā, pie $\eta = 0,2$, H₂ veidošanās ātrums ir (Krügel 2008):

$$R_{H_2} \sim 10^{-17} n(\text{H})^2 T_g^{1/2}. \quad (2.26)$$

Galvenais apstākļis, kas ierobežo H₂ koncentrāciju, sagraujot molekulas, ir starpzvaigžņu UV starojuma lauks. Par molekulārā miglāja vecuma noteikšanas atskaites punktu var uzskatīt brīdi, kad tas (miglāja iekšējā daļa) kļūst pietiekoši aizsargāts ar gāzes un putekļu slāni no UV fotoniem, lai tajā varētu sākties relatīvi netraucēta H₂ sintēze. Pāreja no H uz H₂ notiek vismaz vairāku miljonu gadu laikā, kas uzstāda zemāko robežu PSC un jaunu zvaigžņu veidošanās laika skalai (Goldsmith & Li 2005). Jau izveidojušos blīvos molekulārajos miglājos, kur H₂ disociē starpzvaigžņu UV un CR starojuma ietekmē, molekulu sintēze uz atomiem var paātrināties, jo uz putekļiem ir izveidojusies ledus kārtiņa un to virsma palielinājusies (Manicò et al. 2001).

2.8.2.3. Reakcijas, kurās piedalās smagie elementi

Virsmas reakcijas ir svarīgas ne tikai ūdeņraža molekulu sintēzē, bet arī ledus slānīša rašanās procesā uz putekļiem. Vienīgi O atomu nosēšanās (nevis OH vai H₂O) un sekojoša hidrogenēšanās uz virsmas nodrošina ledus apvalciņa izveidošanos laikposmā (~1 Myr), kas īsāks vai salīdzināms ar PSC dzīves laiku. Līdzīgi rodas arī lielākā daļa ledus sastāvā esošo NH₃, CH₄, O₂, N₂ un citu vienkāršu savienojumu molekulas. No plašāk sastopamajiem savienojumiem, iespējams, vienīgi CO var izsilt uz putekļu virsmas jau izveidojušos molekulu veidā (Whittet 2003).

Taču blīvajos starpzvaigžņu miglājos novērotās koncentrācijas daudzām vielām ir grūti izskaidrot tikai ar gāzes fāzes vai vienkāršām hidrogenēšanās reakcijām uz virsmas. Tās ietver, pirmkārt, vienkāršus organiskus savienojumus kā metanols, formaldehīds, oglekļa ķēdes. Lai gan ūdeņraža atomi un molekulas ir daudz mobilāki par citiem, svarīgas ir arī oksidēšanās reakcijas, kas notiek ar reaģentiem kā O, OH, NH, NO. Augsti oksidēti savienojumi, kā CO₂, HCOOH, O₂, N₂ u.c. veido būtisku ledus slānīša masu uz putekļiem. Bez tam tieši uz putekļiem rodas sarežģītāki organiski savienojumi, oglekļa ķēdes ar zemu ūdeņraža saturu, piemēram, C₄H un cianopoliīni, no kuriem garākais atrastais ir HC₁₃N (Sakai & Yamamoto 2011).

Ledus slānīša sastāvu lielā mērā nosaka tas, tieši kādas vielas uzkrājas uz putekļu virsmas. H₂O molekulas pamatā ir stabilas, taču to fotodisociācija rada OH radikāļus, kas spējīgi oksidēt citas ledū esošas molekulas, (piemēram, H₂O par H₂O₂, CO par CO₂). CO, kas izsilt jau uz izveidojušās ūdens ledus kārtiņas, netiek oksidēts un saglabājas, taču var tikt hidrogenēts, veidojot H₂CO un CH₃OH, kuri savukārt spēj veidot citus O saturošus organiskos savienojumus, piemēram, etanolu, vienkāršos ēterus, esterus u.c. (Linnart et al. 2011).

Ja miglāja pāreja no atomāra uz molekulāru stāvokli un kodola gravitācijas kolapss ir notikuši strauji, tad ogleklis pirms izsalšanas var nepagūt izveidot CO molekulu un uz putekļiem var būt saistīts atomu vai vāji hidrogenētā formā. Ledū to oksidē skābeklis (lai arī kādā formā tas būtu sasalis), bet var veidoties arī oglekļa ķēžu savienojumi. Pateicoties tam, ir izdalāmas divu veidu protozvaigznes – vienas, kurās novērojami gandrīz tikai C-O organiskie savienojumi un otras (mazākumā), kurās novērojama salīdzinoši augsta koncentrācija metānam un vienkāršām C ķēdēm, kā C₃H₂ (Sakai & Yamamoto 2011).

Virsmas reakcijas būtiski ietekmē arī deiterija bagātināšanos metālu molekulās (sk. 2.5.3. nodaļu). Augstākais D saturs atrasts molekulās, kas satur vairākus ūdeņraža atomus kā NH₃. Tas izskaidrojams ar secīgām reakcijām šo molekulu veidošanās ceļā, piemēram, N → NH → NH₂ → NH₃. Šādā veidā ar 0,01 atomārā D/H daudzuma attiecību gāzē (tūkstoškārtīgs bagātinājums, attiecīgi, arī uz putekļu virsmas) [ND₃]/[NH₃] daudzuma attiecība var būt ap 10⁻⁶, kas nozīmē jau, ka ND₃ koncentrācija jau ir 10⁹ reizes augstāka, kādai tai vajadzētu būt, vadoties pēc kosmiskās D/H attiecības. *R_D* atsevišķiem starpproduktiem un dažādām molekulām var atšķirties, galvenokārt, dēļ dažādām aktivācijas barjerām dažādām reakcijām un atkarībā, vai reakcijā piedalās H vai D atoms. Molekulām ar dažādiem H atomiem, kā CH₃OH veidošanos no CO, katras H atomu grupas D bagātinājuma pakāpi var aplūkot neatkarīgi, taču kopējo molekulas *R_D* var ietekmēt H un D atomu migrācija molekulas ietvaros, kas ir nezināms lielums (Tielens 2006). Šobrīd, atskaitot 2.5.3. minētās reakcijas, ir ļoti maz ticamu datu par astroķīmijā nozīmīgām reakcijām, kurās iesaistīts deiterijs.

2.8.2.4. Fotodisociācija uz ledus virsmas

Cieši saistīta ar fotodesorbciju (2.6.2.3. un 2.6.2.8.) ir molekulu sadalīšanās fragmentos, absorbējot UV fotonu. Fotodisociācijas produkti pēc reakcijas uz ledus virsmas bieži ir ierosinātos elektronu un vibrāciju stāvokļos, tāpēc tiem ir iespēja pārvarēt adsorbcijas enerģijas barjeru, pirms liekā enerģija tiek atdota putekļa materiālam. H₂O nozīmīgākais fotodesorbcijas veids ir ar atsevišķu desorbēšanos H un OH

fragmentiem pēc molekulas disociācijas. Smagākā CO₂ molekula lielākoties desorbējas vesela, lai gan tās sadalīšanās produktu desorbēcija arī ir būtiska. Desorbēcijas iespēja ir jau 10-100 reizes mazāka slāņos, kas atrodas tieši zem virsējā slāņa (Andersson & van Dishoeck 2008, Öberg et al. 2009d). Laboratoriju eksperimentos nereti novēro, ka fotodisociācija izraisa turpmākas ķīmiskas reakcijas, kas vielā ar starpzvaigžņu ledum līdzīgu sastāvu un apstākļiem spēj radīt komplicētus organiskus un neorganiskus savienojumus (piemēram, Öberg et al. 2011b). Šajos procesos, domājams, būtisku lomu spēlē arī reakcijas, kas notiek ledū zem virsmas, kuru mehānisma izskaidrošana ir šī darba mērķis un kas līdz šim nav kvantitatīvi aprakstīts (sk. nākamo apakšnodaļu).

2.8.3. Procesi putekļa ledus apvalciņā

2.8.3.1. Starpzvaigžņu ledus fotolīze

Daudzkārtēji laboratorijas eksperimenti ar starpzvaigžņu ledus analogiem (piemēram, Gerakines et al. (1996, 2004), Andersson & van Dishoeck (2008), Öberg et al. (2009b, d, 2011b) kā vieni no pēdējiem) liecina, ka gan tīrās vielās, gan vielu maisījumos, kas apstaroti ar jonizējošiem fotoniem, rodas dažādi savienojumi, un ledus sastāvs pēc apstarošanas var ievērojami atšķirties no sākotnējā.

Starpzvaigžņu ledus svarīgākā sastāvdaļa ir amorfa H₂O. Starp tīra ūdens ledus fotolīzes produktiem atrodami OH un HO₂ radikāļi, kā arī H₂O₂ un H₂ molekulas (Gerakines et al. 1996, Öberg et al. 2009c). Skābekli saturošie produkti var darboties kā spēcīgi oksidētāji, kamēr H₂ molekula ir salīdzinoši inerta un ātri spēj pamest porainu ledu, tāpēc ar UV fotoniem apstarotā ūdens ledū ir oksidējoša vide, kas, piemēram, C saturošas molekulas var oksidēt līdz CO₂ (Ippolo et al. 2009).

Pēc Öberg et al. (2010a) augsta ūdens koncentrācija ledū līdz pat 10 reizēm paaugstina fotodisociācijas efektivitāti citām molekulām (kā CH₄, NH₃), jo radušies radikāļi var tikt noķerti un fiksēti H₂O molekulu veidotajā režģī un nevar rekombinēties. Vienlaikus lielāku stabilu molekulu veidošanās efektivitāte ūdens klātbūtnē (H₂O:CH₄ ledū) pieaug tikai līdz 2 reizēm. Molekulu C₂H₆, CH₃OH un C₂H₅OH daudzums pēc apstarošanas tieši atkarīgs no izejvielu (CH_n un OH grupu) koncentrācijas, taču vairāk oksidēti savienojumi kā CH₃CHO, H₂CO un CO rodas lēnāk, pastarpināti, vairāku soļu sintēzē. Ledū ar augstu metāna saturu apstarojot var veidoties molekulas, kas satur, piemēram, 6 C atomus. Šis novērojums apliecina sarežģītu vielu veidošanās iespēju no paša vienkāršākā organiskā savienojuma. Tam ir svarīga loma organisko vielu sintēzē pirms dzīvības rašanās (Gerakines et al. 1996).

Otra molekula bez ūdens, kas starpzvaigžņu ledū spēj veidot ūdeņraža saites, ir amonjaks, kura izsalšana, iespējams, norit vienlaikus ar H₂O. Tīra NH₃ fotolīzes stabilie produkti ir N₂H₂ un H₂ (Gerakines et al. 1996), kamēr NH₃:H₂O maisījumam svarīgākie, domājams, ir NH₂OH un NO (Öberg et al. 2010a).

Oglekļa oksīdu CO un CO₂ fotodisociācija notiek oksidējošā vidē un nenoved pie organisku savienojumu veidošanās, kas liecina, ka šādam procesam nepieciešama ūdeņraža klātbūtne, – kas molekulārajos miglājos ir pārbagātībā. Disociācijas produkti ir CO, CO₂, CO₃, O₂, O₃ (Öberg et al. 2009d, Gerakines et al. 1996).

Metanolu un formaldehīdu var uzskatīt par hidrogenētu oglekļa oksīdu. Tīra H₂CO fotolīze izraisa tā dimerizāciju, oligomerizāciju un, iespējams, polimerizāciju. Svarīgi reakcijas produkti ir CO, CH₃OH un HCO (Gerakines et al. 1996). CH₃OH fotolīzei var būt ļoti daudzveidīgi produkti, īpaši ledus maisījumos ar citām vielām kā CO vai CH₄. Starp produktiem ir CH₃OCH₃, C₂H₅OH, HCO, HCOOH, CH₃CHO, HCOOCH₃, H₂CO, C₂H₆ (no metāna), (CH₂OH)₂, HOCH₂CHO molekulas un CH₂OH un CH₃O radikāļi. Šie rezultāti (*complex organic molecules*, COM) kopumā atbilst vielām, kādas novērotas gāzveidā daudzās protozvaigznēs. Tas var liecināt, ka protozvaigznēs gāzes fāzēs nonāk UV starojuma pārstrādāts sākotnēji

salīdzinoši vienkāršu molekulu ledus maisījums (Gerakines et al. 1996, Öberg et al. 2009b, 2011b). Vispārīgi, molekulas, kas ledū rodas pēc apstarošanas, un to relatīvā koncentrācija ir vairāk atkarīga no parauga elementu sastāva, nevis savienojumiem, kas ietilpst maisījumā. Tādējādi maisījumā, kas satur H, C, N un O, kas ir izplatītākie elementi kosmosā, tipisks produkts bez jau nosauktajiem ir aminoskābes un N un O heterocikliskie savienojumi (piemēram, Schutte et al. 2002). Iespējams, ka protozvaigznēs putekļu graudiņus, pēc tam, kad gaistošās vielas iztvaikojušas, klāj plāns izveidojušos sarežģīto organisko vielu slānītis (Allamandola et al. 1999). Raksturīgi, ka ūdeņradis šos laboratorijas ledus maisījumus viegli pamet, taču starpzvaigžņu vidē putekļi „peld” gāzveida ūdeņradī un to virsma ir noklāta ar H₂, kas ietekmē reālā starpzvaigžņu ledus fotolīzes rezultātus.

Jāņem vērā, ka laboratoriju eksperimenti bieži tiek veikti 15 vai 20 K un augstākā temperatūrā, kas ir ievērojama atšķirība no blīvo gāzu miglāju kodolu 10 K un mazāk. Tāpat šajos eksperimentos izmantotā UV starojuma un jonu plūsmas enerģijas spektrs un diapazons nereti atšķiras no ISM UV, kosmiskajiem stariem un CR inducētā starojuma. Izmantotā fotonu plūsma ir ievērojami lielāka, kāda tā ir kosmosā. Pie tam starpzvaigžņu ledus analogi tiek veidoti uz virsmām, kuru laukumu var uzskatīt par bezgalīgu, salīdzinot ar atsevišķa putekļa laukumu, kas veido noslēgtu virsmu, kopumā starpzvaigžņu ledus ir sīki disperss. Neskatoties uz ultra-augsto retinājumu, panāktais gāzu spiediens laboratorijas iekārtās tomēr ir būtiski augstāks par to, kāds tas ir molekulārajos miglājos.

Šīs atšķirības rada gan aparatūras pielietojuma ierobežojumi, gan arī vajadzība eksperimentus veikt salīdzinoši ļoti īsā tiem atvēlētā laboratorijas izmantošanas laikā. Astroķīmijas eksperimenti sniedz lielisku ieskatu un izpratni par ledū notiekošajiem procesiem, taču to interpretācija jāveic, ņemot vērā atšķirības no reālās astrofizikālās vides. Bez tam līdz šim nedz eksperimentos, nedz modelēšanā (atskaitot autora darbus) nav tikusi pētīta CR un UV starojuma ietekme, tiem vienlaicīgi iedarbojoties uz starpzvaigžņu ledu.

2.8.3.2. Starpzvaigžņu ledus reakciju darbības mehānismi

Lai gan dažādu starpzvaigžņu ledum analoģu vielu un maisījumu fotolīze ir pierādījusi, ka ledus iekšienē, tilpumā notiek aktīva vielu disociācija starojuma ietekmē un jaunu molekulu sintēze, šobrīd esošie modeļi apraksta gandrīz tikai virsmas ķīmiju. Bez tam tajos netiek ņemta vērā kosmisko staru ietekme uz ķīmiskajiem procesiem, ledus porainību un noslāņošanos (Linnartz et al. 2011).

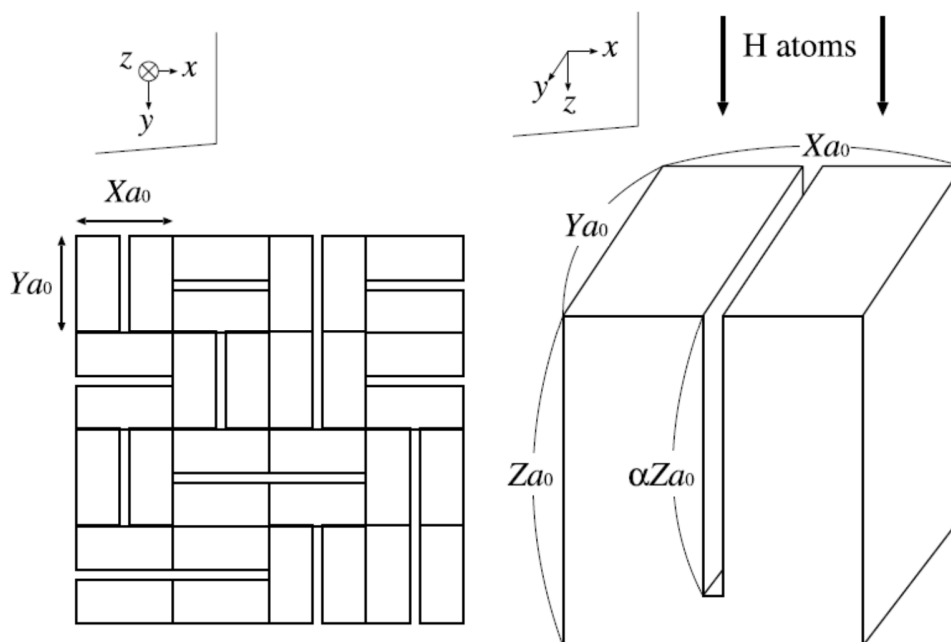
Freund & Freund (2006) izmanto ideju, ka ledus un tajā esošās organiskās vielas ir cieta šķīduma veidā iekļautas putekļu graudiņos un radušās tajos, kad graudiņi tikuši pakļauti paaugstinātai temperatūrai. Šādā gadījumā putekļu ledus mantijas molekulārajos miglājos neveidotos. Šī pieeja ļauj izskaidrot vairākas būtiskas detaļas difūzās ISM spektrā, kā piesātinātu ogļūdeņražu esamību un noteiktu to daudzumu attiecībā pret SiO. Tomēr nav iedomājams, ka salīdzinoši mazais Si daudzums kosmosā (sk. 2.1. tabulu) ir pietiekams, lai silikātu putekļos iekļautu, izšķīdinātu ievērojamu C, O un N elementu daļu. Lielākā daļa šo elementu paliks gāzē vai cita veida putekļos un aukstā vidē izsals uz putekļiem, kurus pašus gan arī iespējams aprakstīt ar cieta šķīduma modeli. Taču, tā kā graudiņi fizikālas pārvērtības iziet vairāku simtu K temperatūrā un ķīmiskas pārvērtības pie 300 K (laboratorijas apstākļos), domājams, ka aukstajos tumšo molekulāro miglāju kodolos ar Freund & Freund (2006) aplūkotajiem cietiem šķīdumiem saistītie procesi nav nozīmīgi.

Starpzvaigžņu ledu var fizikāli visai korekti aprakstīt ar 3 fāžu (gāze, virsma, ledus mantija) slāņainas struktūras modeli (Hasegawa & Herbst 1993b). Šis modelis pieņem, ka molekulas uz putekļa virsmas uzkrājas slāni pa slānim blīvā pakojumā, ka mantijas molekulas var būt pakļautas fotodisociācijai, taču nereaģē viena ar otru (jo tām trūkst mobilitātes) un ka mantijas struktūru neietekmē putekļa molekulu kustība, ko izraisa enerģētisku daļiņu (no UV fotoniem līdz Fe kosmiskajiem stariem) triecieni. Mūsdienās plašāk izmanto modeļus, kuros ledus slānīti apraksta kā pilnībā vaļēju, porainu sistēmu, kurā kustīgās

molekulas var nonākt kontaktā un reaģēt ar jebkuru citu ledus molekulu (Roberts et al. 2007, Albertsson et al. 2011, van Weeren et al. 2009).

Šajos modeļos visu ledus molekulu veidošanās tiek aprakstīta tikai ar procesiem uz ledus ārējās virsmas (Linnartz et al. 2011). Šāda pieeja gan ir pretrunā ar daudzajiem starpzvaigžņu ledus analoģu fotolīzes eksperimentiem, kuros pie pietiekošas starojuma dozas pat viss ledus tiek pārstrādāts citās stabilās molekulās (sk. augstāk), kas liecina par tieši ledū notiekošām ķīmiskām savienošanās reakcijām (minētie trūkumi un to ietekme uz ledus sastāvu ir ņemti vērā Kalvāns & Shmeld (2010)). Tomēr šie virsmas ķīmijas modeļi spēj salīdzinoši pilnīgi aprakstīt protozvaigžņu un YSO novēroto gāzes (resp., ledus sublimāta) ķīmisko sastāvu un deiterija bagātinājuma pakāpi (Albertsson et al. 2011).

Viena no retajām ledus reakcijām, kuras norise ir gan eksperimentāli pētīta, gan aprakstīta ar modeli, ir CO hidrogenēšanās ar H atomiem, kas ir arī astrofizikāli ļoti nozīmīgs ķīmiskais process, viens no svarīgākajiem soļiem COM sintēzē. Awad et al. (2005) apraksta udeņraža mobilitāti ledū un pievienošanās CO, izmantojot Watanabe et al. (2003) eksperimentālos rezultātus ar līdz 30 monoslāņus biezu H₂O:CO ledus maisījumu 10, 15 un 20 K temperatūrā. Ledus virsma tiek aprakstīta kā plaisu sistēma (2.7. att.), kur plaisu virsmas kalpo kā reakciju vietas, kamēr H atomi lēnām difundē cauri no ārējās virsmas. Katra plaisa ir saistīta ar ārējo virsmu un plaisu dziļums ir proporcionāls kopējam ledus biezumam.



2.7. attēls. Ledus struktūras modelis pēc (Awad et al. 2005). X un Y asis atrodas ledus virsmas plāknē, Z – ledus biezums. Koordinātas izteiktas kā molekulu skaits uz ass, pie tam $Z = 30$ (monoslāņi), bet attālums starp blakus plaisām aprēķināts kā $X \approx 17$ pie 15 K. a_0 ir molekulas izmērs, α – plaisas dziļums attiecībā pret šūnas biezumu (Fig. 2, Awad et al. 2005).

Galvenā H atomu reakcija ir H₂ molekulas sintēze uz virsmas, kas ievērojami ierobežo brīvo atomu pieejamību citām reakcijām un difūzijai dziļumā. CO tiek hidrogenēts pa soļiem ar HCO, H₂CO un CH₃O kā starpproduktiem ceļā uz CH₃OH. Lai gan metanols ir hidrogenēšanas galaprodukts, ledū tomēr uzkrājas arī liels daudzums H₂CO un paliek nereaģējis CO, šos rezultātus Awad et al. (2005) skaidro ar lēnu H difūzijas ātrumu cauri ledum. Hidrogenēšanās pamatā notiek uz ledus ārējās virsmas un ar to saistītajām

plaisu virsmām, un tikai necīgā mērā ledus tilpumā. Šī situācija var būt atšķirīga starpzvaigžņu ledū, kur reakcijām dotais laiks ir ievērojami ilgāks par 80 minūtēm kā Watanabe et al. (2003) veiktajos eksperimentos.

Awad et al. (2005) pētījums attiecas tikai uz H kustību un hidrogenēšanās reakcijām, tajā netiek modelēti sarežģītāki procesi starpzvaigžņu ledū. Faktori kā ūdeņraža difūzija starpzvaigžņu ledus tilpumā astrofizikālos laika mērogos (sk. zemāk), laikā mainīgs (ledum kompresējoties) ledus ārējās (t.i., arī plaisu) virsmas laukums, kā arī H un H₂ kustība uz un no dobumiem ledū, kas izolēti no ārējās virsmas, ir ņemti vērā autora darbā Kalvāns & Shmeld (2013).

2.8.3.3. Ūdeņraža difūzija caur starpzvaigžņu putekļu ledus apvalciņiem

Ūdeņraža difūzija, un, jo īpaši, tā izotopa deiterija difūzija caur starpzvaigžņu ledum atbilstošām vielām ir vāji pētīta joma, lai gan tā var būtiski ietekmēt ledus sastāvu un hidrogenēšanās pakāpi (Kalvāns & Shmeld 2010).

Saskaņā ar Strauss et al. (1994) veiktajiem pētījumiem, H un H₂ difūziju caur ledus molekulu režģi tuvināti var aprakstīt kā atomu (molekulu) pārlešanu no vienas izdevīgas adsorbcijas vietas uz citu. Šīs adsorbcijas vietas ir dobumi ledū, kas atomam nodrošina telpu, kur uzturēties un stabilu virsmu, pie kā piesaistīties. Pati difūzija notiek caur nišām amorfajā ledū vai arī pa režģa ejām kristāliskajā ledū. Heksagonālajā D₂O ledū H₂ difūzijas koeficients 60, 43 un 25 K temperatūrā izmērīts kā attiecīgi $9,5 \times 10^{-5}$, $7,9 \times 10^{-5}$ un $1,3 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ ar difūzijas barjeru $E_{a,dif} = 90 \pm 30$ K, izsakot difūzijas koeficientu D Arrēniusa vienādojuma formā

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.27)$$

H₂ ar savu slēgto elektronu čaulu pie virsmas spēj piesaistīties pamatā tikai „fizikāli”, ar van der Waals spēkiem, molekulai polarizējoties. Ūdeņraža atoma polarizējamība un izmēri ir tikai mazliet mazāki, taču H atomu difūzija ūdens ledū ir ievērojami lēnāka kā molekulām, jo atoms mijiedarbībā ar vielu var iesaistīt brīvo valences elektronu, un tā $E_{a,dif} \approx 1560$ K. Neskatoties uz augsto enerģijas barjeru, difūzija ir iespējama ar kvantu tunelēšanos, taču tā ir ļoti lēna. Ar modeļa palīdzību ekstrapolējot mērījumu datus 273 K ledū uz 20 K temperatūru, iegūta vērtība $D_H \approx 10^{-16}$ cm² s⁻¹ (Bartels et al. 1993). Vadoties pēc CO hidrogenēšanās ātruma ledus maisījumā ar H₂O 10–15 K temperatūrā, iegūtais H difūzijas ātrums ir vēl mazāks, $2,5 \times 10^{-21}$ cm² s⁻¹ (Awad et al. 2005).

Ūdeņraža spēja difundēt caur starpzvaigžņu ledus starpzvaigžņu miglāju pētījumos nav tikusi ņemta vērā, atskaitot autora darbus. Ledus sastāvu tā var ietekmēt, nodrošinot oksidētu molekulu un radikāļu hidrogenēšanos ledus tilpumā, vai arī, gluži otrādi, nodrošinot ūdeņraža aizplūšanu no ledus, kad tā molekulas sagrauj UV starojums, tādējādi radot vairāk oksidētus savienojumus (Kalvāns & Shmeld 2010). Oksidēšanās-reducēšanās (redoks) līdzsvars ir viens no šī darba pētniecības objektiem. Bez tam, tā kā smagā ūdeņraža izotopa atomi un molekulas difundē lēnāk, ir sagaidāms, ka ūdeņraža kustība var ietekmēt arī deiterija bagātinājuma pakāpi ledū esošajām molekulām, kas pēdējos gados ir svarīgs temats PSC un protozvaigžņu pētniecībā (Kalvāns & Shmeld 2013).

2.8.3.4. Starpzvaigžņu ledus ķīmiskā pārstrāde, ko rada kosmiskie stari

Enerģētiskas daļiņas kā vieglie un smagie kosmiskie stari ne tikai ietekmē ledus fizikālo struktūru, bet arī piedalās tā ķīmiskajā pārveidošanā. Tie atstāj enerģiju elastīgās sadursmēs ar ledus atomu kodoliem un arī K-čaulas elektroniem un neelastīgā mijiedarbībā ar atomu (molekulu) ārējo elektronu čaulu, kas ietver elektronu ierosināšanu un lādiņu apmaiņas reakcijas. Elastīgās sadursmes notiek tikai pie zemas CR enerģijas (līdz ~1 keV/amu), neelastīgās ir nozīmīgas augstas enerģijas daļiņām. Enerģiju saņem molekulas,

kas atrodas noteiktā attālumā (cilindrā) gar enerģētiskās daļiņas treku cauri ledum, tas notiek gan tiešā veidā, gan arī no otrējiem elektroniem (sk. 2.6.2.9. apakšpunktu). Trāpījuma sekas ir (1) molekulu disociācija cilindrā (2) ledus uzsilšana, kas izraisa paaugstinātu molekulu kustīgumu un sekojošas reakcijas un (3) ledus erozija. Raksturīgās reakcijas var būt supratermālas, neraksturīgas apkārtējai ledus videi, ar augstu aktivācijas enerģiju, arī 3. kārtas reakcijas (Millar & Williams 1993). Līdzīgi kā ledus fotolīze, arī šie procesi starpzvaigžņu miglāju ķīmijas datorsimulācijās nav tikuši aprakstīti.

2.9. Deiterija frakcionēšanās molekulās zvaigžņu veidošanās rajonos

2.9.1. Molekulu deiterija bagātinājums objektos, kas saistīti ar zvaigžņu veidošanos

Lokālajā kosmosā deiterija un ūdeņraža vidējā daudzumu attiecība ir aptuveni 2×10^{-5} (Prodanovič et al. 2010). Mierīgiem, netraucētiem molekulārajiem kodoliem novērojumu dati un tos skaidrojošo deiterija ķīmijas modeļu rezultāti kopumā sakrīt. Procesus lielākoties var izskaidrot ar gāzes fāzes ķīmiju. DCO^+ , N_2D^+ u.c. savienojumu augošo koncentrācija PSC izskaidro CO un citu smagāku molekulu izsalšana uz putekļiem. CO ir svarīgākais savienojums, kas iznīcina H_3^+ molekulas un to izotopologus, kā arī citas D molekulas (Millar et al. 1989). $[\text{N}_2\text{D}^+]/[\text{N}_2\text{H}^+]$ attiecība var tikt izmantota, lai noteiktu objekta attīstības stadiju, sākot no agrajām PSC stadijām līdz pat protoplanētārajam diskam (Friesen et al. 2013). Tas iesākumā ir augošs mierīgos kodolos, bet protozvaigznēs samazinās, jo sasilšanas un paaugstinātas starojuma intensitātes dēļ CO desorbējas un nokļūst gāzes fāzē.

Vielām, kas veidojušās uz putekļu virsmas, D frakcionēšanās skaidrojums ir daudz nepilnīgāks. Ledus molekulas ar D bagātinās, reaģējot uz virsmas ar atomāro ūdeņradi, kas satur ievērojamu daļu D ($> 10\%$). Augstā D proporcija izveidojas reakcijās ar H_3^+ jona izotopologiem kā starpposmu. To koncentrācija atkarīga no smago elementu molekulu koncentrācijas gāzveidā (Roberts & Millar 2000, Roberts et al. 2004). Īpašs gadījums ir D bagātinājums ūdens molekulām, jo H_2O veido iekšējos slāņu ledus apvalciņam (mantijai) ap starpzvaigžņu putekļu graudiņiem. Tas rada zināmus nosacījumus ūdens un ar to saistīto molekulu spējam desorbēties atpakaļ gāzveidā (sk. tālāk).

Ar D bagātinātas molekulas, kas veidojušās starpzvaigžņu ledū, var tikt novērotas gāzveidā, kad tās ir nesen iztvaikojušas, un to R_D ir atšķirīgs dažādām objektu klasēm. Tas var ievērojami atšķirties pat vienas klases ietvaros (Taquet et al. 2013). Aptuvenais D frakcionēšanās līmenis dažādos ar zvaigžņu veidošanos saistītos objektos ir: mazas masas protozvaigznes $>$ PSC un mazas masas YSO $>$ agrīni PSC \gg masīvi YSO un masīvas protozvaigznes, izplūdes no protozvaigznēm un komētas $>$ Zemes okeāni.

Ledus veidošanās notiek, saraujoties molekulārā miglāja daļai, kas šai procesā kļūst necaurspīdīga un izveido PSC. Kad starpzvaigžņu ultravioletā starojuma lauka ekstinkcija A_V pārsniedz 3 zvaigžņulielumus, uz putekļu virsmas sāk uzkrāties skābekļa atomi, kas tur nosēžas. Reaģējot ar ūdeņradi, tie izveido slānīti, kas pārsvarā sastāv no H_2O . Sākotnējais D saturs šajās molekulās ir zems, jo CO un N_2 arvien vēl ievērojamā daudzumā atrodas gāzē, kas nepieļauj atomāra D, D-bagātināta H_3^+ u.c. jonu un D-bagātinātu molekulu koncentrācijas pieaugumu. Blīvajos PSC notiek gandrīz pilnīga izsalšana, arī CO gandrīz izzūd no gāzes fāzes. Tas rada apstākļus efektīviem gāzveida molekulu bagātināšanas procesiem un augstai atomārai D/H attiecībai, kas, savukārt, bagātina ledus molekulas (Caselli & Ceccarelli 2012). Sākotnēji pazemināts R_D virsmas procesos veidotām molekulām agrīnos PSC ir ticis konstatēts novērojumos un to paredz astroķīmijas modeļu rezultāti (Roberts et al. 2004, Parise et al. 2006, Frau et al. 2012a,b, Aikawa et al. 2012, Kalvāns & Shmied 2013).

Vairāki avoti norāda, ka ledus ar lielu D saturu molekulās ir nepieciešams, lai izskaidrotu novērotos augstos R_D molekulām mazas masas YSO un protozvaigznēs (Taquet et al. 2013, Caselli & Ceccarelli 2012, Ceccarelli et al. 2005, Parise et al. 2005, Öberg et al. 2010b, Liu et al. 2011, Coutens et al. 2012, Coutens et al. 2013). HDO/H₂O attiecība šajos objektos ir aptuveni 0,1 – 18 %. Taču tik augsts R_D nav novērojams masīvos zvaigznes veidojošos objektos (Öberg et al. 2010b, van Dishoeck 2003, Roberts et al. 2002, Caux et al. 2002, Liu et al. 2013, Emprechtinger et al. 2013), kur parasti tas ir aptuveni dažas reizes 10^{-4} . Pie tam D saturošas molekulas starpzvaigžņu vai apzvaigžņu matērijā līdz šim nav vispār tikušas novērotas cietajā, ledus fāzē.

R_D atšķirības mazas un lielas masas objektos var tikt skaidrotas ar īsāku izveidošanās laiku masīvajām zvaigznēm (Liu et al. 2013), taču tas ir pretrunā ar modeļu rezultātiem (Taquet et al. 2012b). Strauja molekulu un atomu nosēšanās uz putekļiem jau blīvā gāzē ir vienīgais veids, kā panākt augstu D fracionēšanos konkrētajam modelim. Neseni gāzes-putekļu un siltas (100 K) gāzes ķīmiskie modeļi PPD ap mazas masas protozvaigzni (Willacy 2007, Willacy & Woods 2009, Thi et al. 2010) demonstrē, ka nav nepieciešamība pēc iepriekšēja D-bagātinājuma ledus molekulām pirms-protozvaigznes stadijās, lai izskaidrotu šādu objektu novērojumu rezultātus.

Pieņēmums, ka ledus ir augsti bagātināts ar deiteriju jau sākot no PSC fāzes, nespēj nodrošināt acīmredzamu skaidrojumu zemajam D saturam Zemes okeānos un Saules sistēmas komētās, kas ir attiecīgi $1,5 \times 10^{-4}$ un $(1,5 - 3) \times 10^{-4}$ (Caselli & Ceccarelli 2012). Lai izskaidrotu šo salīdzinoši zemo R_D , nākas pieņemt, ka lielākā daļa sākotnējo ledus molekulu ir tikušas izmainītas gāzes fāzē. Tas nozīmē, ka visam starpzvaigžņu ledum ir jāiztvaiko un pēc tam atkal jāizsalst Protosaules diskā, pie kam ledus, kas izsalis aukstākos, no zvaigznes tālākos rajonos būs ar augstāku R_D . Pēdējais secinājums neatbilst komētu migrācijas teorijai, kā dēļ esošie uzskati par komētu veidošanos var tikt pat pasludināti par nepareiziem (Caselli & Ceccarelli 2012). Zems D saturs molekulām Saules sistēmā ir pretrunā arī ar versija par molekulu bagātināšanās ķīmiskajos procesos siltā gāzē, kas paredz augstu R_D molekulām, kas veidojušās PPD salīdzinoši netālu no zvaigznes (Thi et al. 2010).

Izplūdes no molekulārās gāzes kodoliem, kas satur zvaigžņveida objektus, ir atsevišķi un interesanti objekti, kuru molekulu R_D ir aptuveni līdzīgs masīvu protozvaigžņu R_D . Sagaidāms, ka triecienviļņa ietekmētā gāzē ledus ātri nonāks gāzes fāzē, un var nodrošināt „iespējamu tiešu deiterija bagātinājuma pakāpes mērījumu ledus molekulām”¹ (Caselli & Ceccarelli 2012). Ja strūkļa ir izlauzušās no protozvaigzni ieskaujošā blīvā kokona, D-bagātinājums molekulām šajās izplūdēs ne vienmēr var būt saistīts ar tumšajiem molekulārajiem kodoliem, kuros ledus, kā tiek uzskatīts, ir ar augstu R_D (Ceccarelli et al. 2002). Izplūdēs esošajās molekulās novērota zema vai neesoša D fracionēšanās (Parise et al. 2005), bet augstāka par mierīgu, retinātu (difūzu) molekulāro gāzi (Ceccarelli et al. 2002). Nozīmīgi, ka PSC, ko trāpījusi izplūdes strūkļa, R_D ir zemāks kā tuvējiem neiztraucētiem PSC (Busquet et al. 2010). Izplūdēs R_D ir zemāks protozvaigznē, kas tās radījusi (Pacheco Vazquez et al. 2011). Konstatēts, ka HDO molekula nav novērojama kopā ar SiO molekulu, kas ir viena no molekulām molekula, pēc kā konstatē starpzvaigžņu triecienviļņu esamību. HDO ir atrodams citviet tajā pašā objektā (Jørgensen et al. 2011). Visi šie rezultāti liecina par nemainīgi zemu R_D gāzē, ko ietekmējis triecienvilnis.

Triju dažādu tipu objektiem – masīvām protozvaigznēm, protozvaigžņu izplūžu triecienviļņiem un Saules sistēmai – vērojama gandrīz precīza ūdens R_D sakrītība, kas var liecināt par līdzīgu ledus vēsturi šajos objektos. Otra objektu grupa ir pirmszvaigžņu kodoli, mazas masas YSO un mazas masas protozvaigznes, kam raksturīgi augsti ledus molekulu R_D un kurus kopumā var sekmīgi aprakstīt ar astroķīmijas modeļiem.

¹ Autora tulkojums.

2.9.2. Deiterija ķīmijas modeļi ar nesaistītām gāzes un putekļu fāzēm

Zināms, ka ledū izveidojušos molekulu koncentrācija gāzveidā ir gāzes un virsmas ķīmisko pārvērtību un ledus iztvaikošanas rezultāts. Pilnīgai šo procesu (īpaši pēdējā) atainošanai nepieciešami gāzes-putekļu modeļi, kas ietver arī putekļu ledus apvalciņa zemvirsmas slānīšus.

(Hasegawa & Herbst 1993) bija pirmie, kas savā izveidotajā modelī ņēma vērā faktu (vai pieņēmumu), ka lielākā daļa ledu veidojošo molekulu apvalciņā atrodas zem virsmas. Ledus mantijas molekulas tiek dalītas skaidros monoslāņos un ir ķīmiski inertas. Līdzīga pieeja turpināta (Taquet et al. 2012a), kur iekļauta arī virsmas un mantijas molekulu fotodisociācija. Arī pētījumi Monte Karlo nejaušību simulācijas tehnikas pielietojumam astroķīmijā ir rezultējušies modeļos, kas fizikāli pilnīgi apraksta ledus apvalciņu (Cuppen & Herbst 2007, Cuppen et al. 2009). Šajā darbā aprakstītais Modelis I ar atsevišķi definētām četrām fāzēm, kurās var atrasties molekulas – gāzi, virsmu, mantiju un dobumiem ledus mantijā ir vēl viens veids, kā aprēķinos iekļaut ledus mantiju.

Pēc autoru veidotās uzbūves vai pēc aprēķinu rezultātiem visos šajos modeļos lielākā daļa ledu apvalciņa ir vāji saistīta ar gāzes fāzi. Pēc apvalciņa izveidošanās zemvirsmas (mantijas) molekulas ar gāzi praktiski vispār vairs nav saistītas. Šis aspekts ir ārkārtīgi svarīgs, lai gan tā patiesumu vēl nepieciešams pārbaudīt pamatīgāk.

Pirmo mantijas (daudzslāņu) modeli ar iekļautu deiterija ķīmiju izveidoja (Taquet et al. 2012b). Tas izmantoja ierobežotu deiterija savienojumu reakciju tīklu, un ar to bija iespējams panākt mazas masas protozvaigznēm atbilstošu ledu R_D tikai ar strauju molekulu izsalšanu uz putekļiem gāzē ar udeņraža atomu blīvumu (koncentrāciju) $n_H = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Šāds ļoti augsts blīvums ir nereālistisks agrīniem PSC, kas, cik zināms, ir stadija, kad notiek ledu veidošanās molekulārajā miglājā. Ar mēreniem panākumiem šis modelis tika vēlāk izmantots Saules tipa protozvaigžņu novērojumu rezultātu interpretācijai (Taquet et al. 2013).

Arī MII tika iekļauts deiterija savienojumu reakciju saraksts. Lai gan nepilnīgs, bet tas iekļāva vairāk savienojumus kā (Taquet et al. 2012b). Starp modeļa rezultātiem ir pazemināts $R_{D,mantle}$ tieši zemvirsmas molekulām. Šis ir praktiski tas pats rezultāts kādu deva (Taquet et al. 2012b) modelis, atskaitot, ka Taquet et al. simulāciju pie augsta gāzes blīvuma pieņēma par sava modeļa standarta gadījumu.

MII ledu fāzes apraksts iekļāva lēnu molekulu apmaiņu starp mantijas un virsmas fāzēm, kā arī mantijas ķīmisku pārveidošanos. Šie procesi deva vēl vienu rezultātu – pie ļoti ilga integrācijas laika (vairāk kā 10 Myr) $R_{D,mantle}$ tuvojās atomārā D/H attiecībai gāzē, t.i. šajā modelī mantija ar gāzi patiesībā ir vāji saistīta, nevis pilnībā izolēta (4.3.3. punkts).

2.10. Starpzvaigžņu molekulārajos miglajos novērotie gāzveida savienojumi

Ledus mantiju sastāvs aplūkots 2.7. nodaļā, šajā nodaļā īsumā tiks aplūkota svarīgāko molekulu sastopamība gāzveidā. Kā svarīgākie objektu tipi izdalāmi (1) tumšie molekulāro miglāju kodoli, PSC un Boka globulas, kuros jaunas zvaigznes vēl nav radušās un (2) lielas un mazas masas protozvaigznes, karstie kodoli (*hot cores*) un kodoliņi (*hot corinos*). (1) tipa objektos vielu koncentrāciju nosaka gāzes ķīmiskie procesi un vielas, kas desorbējušās no putekļu virsmas, bet (2) tipa objektos nereti jau būtiska ledu masa ir nonākusi gāzē, kur līdz ar to svarīgākās ir vielas, kas veidojušās virsmas procesos un ledū, kas ķīmiski pārveidojas jaunajos apstākļos gāzes fāzē. Tā kā jaunas zvaigznes tumšos miglajos nereti ir grūti pamanīt (Schnee et al. 2012), robeža starp (1) un (2) nav strikti noteikta. Starp abām grupām ir VeLLO un YSO, kuros centrālais objekts ir agrā veidošanās stadijā un ar savu starojumu nav paguvjis būtiski ietekmēt apkārt esošo gāzi, kuras blīvums ir ļoti augsts. YSO nereti atbilst infrasarkanajā starojumā spožākiem tumšajiem

kodoliem (*infrared dark cores*). Aplūkojot molekulu koncentrācijas, svarīgi atcerēties, ka jebkurā miglājā jebkura gāzveidā esoša elementa būtiska daļa atrodas atomārā formā. Tā tas ir gan difūzās, gan tumšās molekulārajās miglājās, gan zvaigžņu veidošanās vietās, iespējams, atskaitot tikai pašus tumšākos un blīvākos rajonus šajos objektos, kuros metāli tāpat ir lielākoties uzkrājušies uz putekļiem.

2.10.1. Skābekļa savienojumi

2.10.1.1. Ūdens H₂O

Neskatoties uz lielo ūdens ledus daudzumu tumšajos miglājos, gāzveida stāvoklī H₂O koncentrācija ir visai zema, jo tas efektīvi izsalst uz putekļiem. Tā H₂O kā izsalst pirms vairuma citu gāzu, ledū, domājams, tas atrodas pārsvarā apakšējos slāņos, un nevar viegli no virsmas nonākt gāzes fāzē. Šo iemeslu dēļ gāzveida ūdens novērojumos gan tumšajos kodolos, gan pavisam jaunās protozvaigznēs (t.i. YSO) pārsvarā noteiktas tikai augšējās robežas (Klotz et al. 2008, Caselli et al. 2010, Caselli 2011). Izmantojot *Herschel* kosmiskās observatorijas iespējas novērojumiem infrasarkanajā diapazonā, Boka globulā *Barnard 68* ūdens daudzuma daļa noteikta kā $1,3 \times 10^{-9}$, bet pirmszvaigžņu kodola *L1554* centrā 2×10^{-10} un ārējās daļās 5×10^{-9} (Caselli et al. 2010).

YSO ūdens daudzuma daļa gāzē arvien ir ļoti maza, zem 7×10^{-9} , un augstāku līmeni, ap 10^{-7} , iespējams, sasniedz apvalka ārējā daļā, kur gāze ir daudz vairāk retināta (Klotz et al. 2008). Protozvaigznēs nereti veidojas H₂O māzeri, kuros ūdens ledus ir iztvaikojis un lielā koncentrācijā atrodas gāzes fāzē. Masīvajā protozvaigznē *W43-MM1* H₂O daudzuma daļa noteikta kā $1,4 \times 10^{-4}$, kamēr tās apvalkā tā ir tā sasniedz tikai 8×10^{-8} . Māzeru gāzes blīvums ir augsts, salīdzinot ar pārējo starpzvaigžņu vidi, ap $10^8 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (Herpin et al. 2012). Ūdens koncentrācija ir mazāka zemas masas protozvaigznēs, kuru izplūdēs tā sasniedz $10^{-4} - 10^{-5}$, bet apvalkā ap 10^{-10} (Kristensen et al. 2012). Masīvās protozvaigznēs H₂O gāzveida koncentrācija ir arvien ir vismaz par kārtu zemāka kā tā saturs ledū tumšos kodolos (Boonman et al. 2000). Šie dati liecina, ka H₂O pārveidojas citās vielās (kā O, O₂) laikā, kas ilgāks par 10^5 gadiem (Doty et al. 2002).

Tā kā ūdens ir viena no svarīgākajām ūdeņradi saturošajām molekulām, svarīgs ir tā deiterija saturs. Gan mazas, gan lielas masas protozvaigznēs apvalkā HDO saturs ir līdz pat dažiem procentiem, pie tam pašā karstajā kodolā tas ir augstāks kā apvalkā (Cazaux et al. 2011, Coutens et al. 2012). Vidēji HDO saturs starp ūdens molekulām protozvaigznēs ir dažas reizes 10^{-4} (Peng et al. 2012). Smagā ūdens daļa [D₂O]/[H₂O] mazas masas protozvaigznē novērota kā 5×10^{-5} , bet [D₂O]/[HDO] = $1,7 \times 10^{-3}$ (Butner et al. 2007).

2.10.1.2. Diskābeklis O₂

Arī stabilās skābekļa molekulas atrašana miglāju kodolos ir bijusi grūta, lai gan astroķīmijas modeļi, kas apraksta gāzes fāzi, paredz O₂ koncentrāciju ļoti augstu, par kuru lielāka koncentrācija ir tikai CO (Goldsmith et al. 2011). Zviedrijas vadītā *Odin* astronomijas satelīta projekta ietvaros noteiktas O₂ daudzuma daļas gāzē augšējās robežas, kas aukstos tumšos miglājos ir ap 10^{-7} (Pagani et al. 2003). Vēlākos pētījumos atrasts, ka ρ *Ophiuchi A* molekulāro miglāju kompleksā siltā, $> 50 \text{ K}$ gāzē O₂ daudzuma daļa sastāda 5×10^{-8} , un mazliet vairāk vēsākā $< 30 \text{ K}$ gāzē. Iespējams, ka šī molekulārajiem miglājiem jau salīdzinoši augstā O₂ koncentrācija novērota, pateicoties procesiem, kas īslaicīgi ietekmējuši miglāju (Larsson et al. 2007, Liseau et al. 2012).

Diskābeklis ticis atrasts gāzes izplūdē no zvaigžņu veidošanās ρ *Oph A* vietas ar augstu 10^{-5} daudzuma daļu, lai gan šie novērojumi vēl jāpāstiprina. Tas būtu izskaidrojams, ar to, ka vietās, kur

ievērojama ledus masa ir iztvaikojusi, pēc gāzes fāzes ķīmijas modeļiem sagaidāms, ka O_2 ir viena no svarīgākajām skābekļa formām (Goldsmith et al. 2002, Pagani et al. 2003).

2.10.1.3. Ūdeņraža peroksīds H_2O_2

Šīs molekulas veidošanās novērota eksperimentos ar starpzvaigžņu ledum analogiem maisījumiem (piemēram, Miyauchi et al. 2008, Pilling et al. 2010), un, domājams, tam ir būtiska nozīme skābekļa aprītē molekulārajos miglājos. Līdz šim H_2O_2 starpzvaigžņu vidē konstatēts tikai vienu reizi (Bergman et al. 2011b), ρ *Oph A* ar daudzumdaļu aptuveni 10^{-10} , ko, visticamāk var izskaidrot tikai ar sintēzi uz putekļu virsmas (Du et al. 2012). Nav skaidrs, vai šie H_2O_2 un O_2 novērojumi ρ *Oph A* saistās ar zvaigžņu veidošanās neietekmētu molekulāro gāzi

2.10.2. Skābekļa – oglekļa savienojumi

Molekulas, kurās ir C-O saite, ir vienas no visbiežāk sastopamajām starpzvaigžņu vidē, gan gāzveida stāvoklī, gan ledū. Tās ietver otro (pēc H_2) izplatītāko gāzveida molekulu CO un otro (pēc H_2O) svarīgāko ledus sastāvdaļu CO_2 . Bez tam pie tām pieskaitāmas arī dažādas organiskās molekulas (COM), kas īpaši daudz novērojamas protozvaigznēs, iespējams, svarīgākais no šiem savienojumiem ir metanols CH_3OH .

2.10.2.1. Oglekļa monoksīds CO

CO molekula plaši sastopama un novērojama vairākos viļņu garumos dažādās vidēs – molekulārajos miglājos, to tumšajos kodolos, protozvaigznēs, apzvaigžņu apvalkos u.c. Šī iemesla dēļ to izmanto molekulārās gāzes konstatēšanai gan mūsu Galaktikā, gan citās sistēmās (Omont 2007).

Kā „kanonisko” CO daudzumdaļu molekulārajā gāzē var uzskatīt $8,5 \times 10^{-5}$ (Fontani et al. 2012), lai gan realitātē to ietekmē CO izsalšana uz putekļiem un citi procesi. Whittet et al. (2010) pētījumā noskaidrots, ka molekulārajos miglājos pie $A_V = 30$ CO izsalst ledū (kā CO un CO_2) 60% apmērā, Oriona molekulārajos kodolos CO gāzes fāzes koncentrācijas attiecība pret kanonisko vērtību ir ap 1:10 (Savva et al. 2003), taču masīvos kodolos, kuros var būt jau sākusies zvaigžņu veidošanās, tā ir no 1:5, vidēji aptuveni 1:30 un var sasniegt pat 1:78 (Fontani et al. 2012). Šie skaitļi atbilst CO novērotajai daudzumdaļai aptuveni no 2×10^{-5} līdz 10^{-6} .

2.10.2.2. Oglekļa dioksīds CO_2

Lai gan CO_2 ir ļoti svarīga starpzvaigžņu ledus sastāvdaļa, tumšajos miglājos gāzes fāzē tas praktiski nav sastopams (Doty et al. 2002). Tas novērots kodolos, kur zvaigžņu veidošanās jau sākusies. CO_2 daudzumdaļa masīvos YSO ir salīdzinoši maza, no $6,7 \times 10^{-8}$ līdz 2×10^{-7} , kas ir tikai 1-5 % no tā ledus koncentrācijas un 10-100 reizes mazāk kā CO koncentrācija (van Dishoeck et al. 1996, Boonman et al. 2003). Arī masīvās protozvaigznēs CO_2 koncentrācija ir līdzīga (Boonman et al. 2000, Schreyer et al. 2002) lai gan protozvaigznēs gāzes fāzē nonākusi jau lielākā daļa ledus. Līdzīgi kā tas ir H_2O molekulas gadījumā, acīmredzot CO_2 gāzē salīdzinoši strauji pārvēršas citos savienojumos (Doty et al. 2002).

2.10.2.3. Metanols CH_3OH

Difūzos molekulārajos miglājos metanola daudzumdaļa ir robežās no 4×10^{-10} līdz 10^{-7} , taču pārsvarā ap 10^{-9} līdz 10^{-8} (Turner 1998b, Liseau et al. 2003, Minh & Kim 2011). Gāzē, ko sasildījusi zvaigžņu veidošanās, novērotā daudzumdaļa var būt salīdzinoši ļoti augsta, pat $2,5 \times 10^{-6}$ (Peng et al. 2012).

Oriona BN/KL zvaigžņu veidošanās rajonos novērotā $[CH_2DOH]/[CH_3OH]$ daudzumu attiecība ir $0,8-1,3 \times 10^{-3}$. Protozvaigznēm raksturīga $[CH_2DOH]/[CH_3OD]$ attiecība ap 1,1–1,5, kas neatbilst teorētiskajiem modeļiem, kuri šo attiecību paredz ap 3 (Peng et al. 2012). Metanolam blīvos miglājos un protozvaigznēs iespējama arī ļoti augsts R_D , līdz pat 30 % CH_2DOH (Parise et al. 2002) un 1–3 % CD_3OH

(Parise et al. 2004, Roberts & Millar 2007). Šie rezultāti tiek skaidroti ar augstu D saturu (10–30 %) miglāja atomārajā ūdeņradī, kas reaģē ar CO uz putekļu virsmas.

2.10.2.4. Formaldehīds H_2CO

H_2CO novērojams gan zvaigžņu veidošanās rajonos, gan (nelielos) molekulārajos miglājos ar daudzumu starp 10^{-9} un 10^{-8} (Turner 1994, Wakelam et al. 2004, Roueff et al. 2006 un Bergman et al. 2011a). Formaldehīda gāzveida sastopamību vislabāk izskaidro protozvaigžņu modeļi, kuros tā koncentrācija centrālajā daļā ($T_g > 100$ K, ledus pamatā iztvaikojis) sasniedz 6×10^{-6} (Maret et al. 2004).

Formaldehīdam novērojams augsts, bet ne tik liels deiterija saturs kā metanolam. $[HDCO]/[H_2CO]$ ir daži procenti pirmszvaigžņu kodolos un masīvās protozvaigznēs, un procentu daļas karstajos kodoliņos (Cazaux et al. 2011, Roberts & Millar 2007). Iespējami arī gadījumi, kad $[HDCO]/[H_2CO]$ pārsniedz 10 %, bet $[D_2CO]/[HDCO] > 1$ (Bergman et al. 2011a).

2.10.3. Oglekļa savienojumi

Svarīgākais oglekļa savienojums ir CO, kas ledū lielā mērā pārveidojas ar CO_2 , kā arī hidroģenējas (sk. iepriekš). Tomēr starpzvaigžņu vidē novēroti arī organiskie savienojumi, no kuru koncentrācijas izmaiņām var gūt informāciju par miglāju attīstības vēsturi un evolūcijas stadiju.

2.10.3.1. Metāns CH_4

Vienkāršākais no ķīmiski stabilajiem ogļūdeņražiem daudzuma ziņā tomēr nepieder pie pašām svarīgākajām C starpzvaigžņu molekulām. Masīvas protozvaigznes apvalkā X_{CH_4} noteikts kā 4×10^{-7} , un vismaz par kārtu augstāks tās centrālajā daļā (Boogert et al. 2004).

2.10.3.2. Kompleksās organiskās molekulas COM

Oglekļa oksīdu hidrogenēšanās un fotolīze ledū rada vienkāršos organiskos savienojumus metanolu, formaldehīdu un skudrskābi HCOOH. Metāna piejaukums ar CH_3 grupas pievienošanās var radīt attiecīgos etāna u.c. atvasinājumus – spirtus, aldehīdus, ketonus, karbonskābes. Šīm vielām reaģējot, rodas vēl citi sarežģīti organiskie savienojumi kā ēteri un esteri (Aikawa et al. 2011, Öberg et al. 2011a). Tā kā COM un to izejvielu veidošanās saistīta tieši ar ledu, tad gāzveidā tie novērojami tikai zvaigžņu dzimšanas vietās, kur tie ir iztvaiko un gāzes fāzē ķīmiski pārveidojas. Tās novērotas gan lielas, gan mazas masas protozvaigznēs (Öberg et al. 2011c).

Kosmosā novērotie COM piemēri ir CH_3CHO , CH_3OCH_3 , $HCOOCH_3$ ar koncentrāciju 0,6–10% apmērā no CH_3OH koncentrācijas (Öberg et al. 2011c), kas CH_3OCH_3 gadījumā ir aptuveni dažas reizes 10^{-8} protozvaigznē un 10^{-9} tās apvalkā (Jørgensen et al. 2005). X ar kārtu dažas reizes 10^{-9} konstatēts arī $HCOOCH_3$ un CH_2CO (Bottinelli et al. 2004, Kuan et al. 2004).

2.10.3.3. Oglekļa ķēdes

Ja miglāja daļas saraušanās un atdzišana notiek pietiekoši strauji, būtiska daļa atomārā C pagūst nosēties uz putekļiem, pirms tas ir reaģējis ar O un gāzveidā pārvērties CO molekulās. Uz putekļiem C hidroģenējas un izveido metāna ledu kā nozīmīgu C rezervuāru. Rodoties protozvaigznei kodolā ar šādu vēsturi, raksturīga būs „siltā oglekļa ķēžu ķīmija” (*warm carbon chain chemistry*, WCCC), nevis karstajiem kodoliņiem tipiskie COM savienojumi (Sakai et al. 2010, Sakai & Yamamoto 2011, Mookerjea et al. 2012). Pie oglekļa ķēžu savienojumiem pieskaita, piemēram, C_4H , C_4H_2 , c- C_3H_2 , C_5H , CH_3CCH , HC_7N , HC_9N , CCS molekulas, tiem raksturīgi arī CH_4 un HCN (Sakai et al. 2008, 2009). Šo vielu daudzums var būt dažāda, atkarībā no avota, WCCC objektos tā pārsniedz 10^{-9} (C_3 un C_4H molekulām) (Sakai et al. 2009, Mookerjea et al. 2012). Tās novērojamas arī karstajos kodolos līdz ar COM, taču mazākā koncentrācijā (Bottinelli et al. 2004, Kuan et al. 2004).

2.10.4. Slāpekļa savienojumi

2.10.4.1. Amonjaks NH_3

Tumšajos miglāju kodolos amonjaka gāzveida daudzums var būt niecīga (8×10^{-10} , Liseau et al. 2003), bet tipiski svārstās ap $0,4\text{--}3,2 \times 10^{-8}$ mazajos molekulārajos miglājos (Turner 1995), $2\text{--}5 \times 10^{-8}$ mazas masas PSC (Hotzel et al. 2001, Ruoskanen et al. 2011) un $5\text{--}30 \times 10^{-8}$ masīvos $\geq 100 M_{\odot}$ molekulārās gāzes sablīvējumos (Wienen et al. 2012). Kodolos, kuros sākusies zvaigžņu veidošanās, par „standarta” amonjaka daudzumu nereti uzskata 3×10^{-8} (Harju et al. 1993, Wu et al. 2006, Hindson et al. 2010). Objektu centrālajā daļā šī koncentrācija mēdz būt augstāka un masīvām protozvaigznēm sasniedz 6×10^{-6} (Osorio et al. 2009). Spektrālo īpašību dēļ amonjaka novērojumus izmanto fizikālo apstākļu noteikšanai miglājos, taču to apgrūtina ievērojamās NH_3 koncentrācijas svārstības dažādos avotos (Morales Ortiz et al. 2012).

Kā vairākus ūdeņraža atomus saturošai molekulai amonjakam konstatēts ievērojams deiterija bagātinājums. Pirmszvaigžņu kodolos un protozvaigznēs $[NH_2D]/[NH_3]$ ir novērots 0,9-10 % robežās (Shah & Wootten 2001).

2.10.4.2. Ciānūdeņraži HCN un HNC

Par vienu no gāzu miglāja kodola evolūcijas stāvokli raksturojošiem parametriem uzskata koncentrācijas attiecību $[HCN]/[HNC]$, kas aug, miglājam ķīmiski evolucionējot, un īpaši augsta ir karstajos kodolos. Tomēr ir pierādījumi, ka šī attiecība vidēji neatšķiras vismaz starp PSC un YSO, un bieži ir mazāka par 1. Starpzvaigžņu videi raksturīgā siltā 100 K temperatūrā termodinamiskā līdzsvara apstākļos $[HCN]/[HNC]$ teorētiski aprēķināts kā $\sim 10^{25}$. Tomēr reāli PSC neatrodas ilgstošā termodinamiskajā līdzsvarā un tipiskas X_{HCN} un X_{HNC} ir no 10^{-9} līdz 3×10^{-8} ar $[HCN]/[HNC]$ attiecību kas nepārsniedz robežas 0,1 – 10. Tas atspoguļo šo molekulu veidošanās un izomerizācijas procesus molekulārajā starpzvaigžņu miglājā (Hirota et al. 1998). Jaunākos, sistemātiskos PSC un jaunu protozvaigžņu novērojumos iegūtās vērtības ir aptuveni par kārtu zemākas (Morales Ortiz et al. 2012). Molekulāro miglāju daļās, kurās sākusies zvaigžņu veidošanās, HNC koncentrācija vidēji ir $3\text{--}6 \times 10^{-8}$, atkarībā no miglāja evolūcijas stadijas. HCN un HNC ir izejvielas cianopoliīnu sintēzei, kas ir vienas no sarežģītākajām zināmajām molekulām kosmosā (Sanhueza et al. 2012). Līdzīgi kā citas molekulas, kas uzkrājušās uz putekļiem, protozvaigžņu izplūdēs un citos rajonos, kur uz miglāju iedarbojas nesens triecienvilnis, HCN koncentrācija var pieaugt par 2–4 lieluma kārtām (Bachiller & Perez Gutierrez 1997).

2.10.4.3. Diazenīlija jons N_2H^+

N_2H^+ ir viena no molekulām, ko izmanto blīvas molekulārās gāzes izsekošanai. Tā koncentrācija saistīta ar svarīgo, stabilo un grūti novērojamo dislāpekļa N_2 molekulu. N_2H^+ koncentrācija tumšos miglājos saglabājas relatīvi nozīmīga, pateicoties CO izsalšanai, kas gāzveidā ar šo jonu reaģē, mazinot tā daudzumu. Pirmszvaigžņu kodolos un YSO $X_{N_2H^+}$ ir no 2×10^{-11} līdz 3×10^{-10} (Bourke et al. 2012, Morales Ortiz et al. 2012), bet zvaigznes rašanās paaugstina $X_{N_2H^+}$ aptuveni par vienu lieluma kārtu (Sanhueza et al. 2012). Vēlākās evolūcijas stadijās protozvaigznē N_2H^+ daudzums ir ap 10^{-8} (Pillai et al. 2012).

Tā kā N_2H^+ ir savienojums, kas raksturīgs tikai gāzes fāzei, nozīmīgs ir tā deiterija saturs. Sistemātiskos novērojumos (65 molekulārie kodoli ar un bez protozvaigznēm tajos) vidējais $R_D = 0,9\%$, ar relatīvi mazām izmaiņām dažādās vietās. Tas ir salīdzinoši daudz un liecina, ka arī gāzveidā augsts atomārā D saturs spēj panākt ievērojamu D saturu metālu molekulās (Friesen et al. 2012). Līdzīgs R_D ir arī masīvos molekulārās gāzes sablīvējumos, kuros jau aizsākusies zvaigžņu (kopu) veidošanās (Miettinen et al. 2011). Atšķirībā no savienojumiem, kas iztvaiko no ledus fāzes, N_2H^+ deiterija bagātinājums protozvaigznēs

strauji samazinās, līdz pat N_2D^+ vispār vairs nav novērojams, jo paaugstinātā temperatūrā tas zaudē piesaistīto deiteriju (Roberts & Millar 2007, Chen et al. 2011).

2.10.5. Sēra savienojumi

Sēram starpzvaigžņu vidē raksturīgi vairāki savienojumi ar līdzīgu koncentrāciju gan ledū, gan gāzē, šie savienojumi spēj izsilt uz putekļiem, lai pēc tam, zvaigznei dzimstot, salīdzinoši viegli nonāktu atpakaļ gāzes fāzē, kur tie ķīmiski pārveidojas. Šo iemeslu dēļ S molekulu daudzuma attiecības (piemēram, $[OCS]/[H_2S]$, $[CS]/[H_2S]$, $[SO]/[OCS]$, $[SO_2]/[OCS]$, $[CS]/[SO]$, $[SO_2]/[SO]$) tiek izmantotas, lai noteiktu objektu evolūcijas stadiju (Wakelam et al. 2004, Herpin et al. 2009).

2.10.5.1. Sērūdeņradis H_2S

Sērūdeņraža daudzumdaļa mierīgās molekulārā miglāja daļās ir dažas reizes 10^{-9} (10^{-10} tumšākajos kodolos, Herpin et al. 2009), tā ir gandrīz par kārtu augstāka gāzē, ko ietekmē izplūdes no protozvaigznēm, sasniedz 5×10^{-7} mazas masas protozvaigznē un līdz 5×10^{-6} aktīvākos zvaigžņu veidošanās rajonos (Minh et al. 1990, van der Tak et al. 2003, Wakelam et al. 2004).

2.10.5.2. Oglekļa monosulfīds CS

Šai molekulai gāzveida koncentrācija masīvos kodolos, kuros vēl nav radušās protozvaigznes, ir no 10^{-10} līdz 10^{-8} (Herpin et al. 2009) un, rodoties karstajam kodolam ar masīvu protozvaigzni centrā, pieaug tikai salīdzinoši nedaudz, nepārsniedzot 10^{-8} (Schreyer et al. 1997, Hatchell et al. 1998). CS ir molekula, kas var lielā mērā tikt sintezēta gāzes fāzē un mazāk uz putekļu virsmas, turklāt CS ir izejviela sarežģītākiem ķēdes veida savienojumiem CCS un CCCS, kas novēroti difūzos molekulārajos miglājos (Petrie 1996).

2.10.5.3. Karbonilsulfīds OCS

Līdzīgi kā citām S molekulām, OCS daudzumdaļa neiztraucētā blīvā gāzē ir aptuveni 10^{-10} līdz 10^{-8} (Herpin et al. 2009), un parasti nepārsniedz 10^{-8} pēc protozvaigznes rašanās (van der Tak et al. 2003), (Hatchell et al. 1998, Ren et al. 2011). OCS iespējams, ir svarīgākā S forma starpzvaigžņu ledū (van der Tak et al. 2003).

2.10.5.4. Sēra oksīdi SO un SO_2

Oksidēta sēra koncentrācija vidēji ir augstāka kā sērūdeņradim un tiem atšķiras secība un proporcija, kā tie nonāk gāzes fāzē, veidojoties miglāja kodola centrālajam objektam. Gan X_{SO} , gan X_{SO_2} ir robežās 10^{-10} ... 10^{-9} mierīgā gāzē un dažas reizes 10^{-8} tumšos reģionos, ko būtiskāk ietekmējusi zvaigžņu veidošanās. Tie reti pārsniedz 10^{-6} robežu, arī masīvās protozvaigznēs (Wakelam et al. 2004, van der Tak et al. 2003, Ren et al. 2011). Blīvos, masīvos molekulārajos kodolos SO un SO_2 arvien ir novērojami, bet ar $X < 10^{-10}$ (Herpin et al. 2009).

2.11. Dažas astroķīmijas problēmas

Šajā nodaļā īsi aplūkotas atsevišķas aktuālas, vēl droši neatrisinātas problēmas saistībā ar tumšo molekulāro miglāju astroķīmiju. Iepriekš jau minētas problēmas ietver neskaidrības ar starpzvaigžņu ledus struktūras evolūciju, mehānismu, pēc kura notiek molekulu bagātināšanās ar deiteriju, putekļu struktūras un izmēru izmaiņu cēloņi dažādās PSC un YSO stadijās, kā arī mehānisms, pēc kura notiek ķīmiskās reakcijas starp molekulām, kuras fiksētas ledus režģī.

2.11.1. CO₂ sintēze ledū

Lai gan gāzveidā CO₂ gandrīz nav novērojams, ledū tā koncentrācija pārsniedz CO koncentrāciju (2.7.2.punkts). Pārsteidzoši efektīvā CO oksidēšanās un vide, kur tā notiek, ir viens no svarīgākajiem astroķīmijas pētījumu objektiem. Tā kā cieta CO₂:H₂O attiecība protozvaigznēs ir maz mainīga, domājams, ka CO oksidēšanās saistīta ar ūdens ledus vidi (Öberg et al. 2011a). Eksperimentāli noskaidrots, ka CO₂ (un tā hidrāts H₂CO₃) var rasties virsmas reakcijās gan ar hidroksilradikāļiem (Oba et al. 2010a. b, Ippolo et al. 2011), gan O atomiem (Roser et al. 2001) 10 K temperatūrā bez enerģētisku daļiņu līdzdalības, kas liecina par mazu reakciju aktivācijas enerģiju. Tas ir viens no tipiskiem produktiem, kas rodas, starpzvaigžņu ledus analogus apstarojot ar enerģētiskām daļiņām (Ippolo et al. 2009). CO₂ miglājā dažādu mehānismu rezultātā var rasties jau ledus veidošanās stadijā, molekulām un atomiem uzkrājoties uz putekļu virsmas, vai arī vēlāk, PSC un PPD stadijā, ledū, kur CO sajaukts ar skābekli saturošām molekulām kā H₂O vai O₂ (sk. Ippolo et al. (2009), Oba et al. (2010b), un tur minētās atsauces).

2.11.2. Sēra ķīmiskā forma miglājos

Sērs ir elements ar īpatnējām gāzes fāzes iztrūkuma maiņām, pārejot no difūzas gāzes uz molekulārajiem miglājiem un uz to blīvajiem kodoliem. Difūzā gāzē gandrīz viss S ir gāzveidā, kamēr molekulārā gāzē, t.sk. protozvaigznēs, S un tā molekulas gāzveidā novērojamas relatīvi niecīgā koncentrācijā (sk. augstāk, Joseph et al. 1986, Palumbo et al. 1997, Kemper et al. 1999, Jenkins 2009). Sēru saturošas molekulas, kas novērotas starpzvaigžņu ledū (atsevišķos YSO), ir SO₂ ar daudzumu 0,1–1 % no cieta H₂O (Boogert et al. 1997), OCS (0,1 % vai mazāk no cieta H₂O, Palumbo et al. 1995, 1997, Boogert et al. 1997, Gibb et al. 2004) un H₂S (0,1–0,7 % no cieta H₂O, (Jiménez-Escobar & Muñoz Caro 2011). Novērotais daudzums sastāda tikai līdz 10 % no kopējās S koncentrācijas lokālajā kosmosā.

Ir bijuši vairāki mēģinājumi ar izskaidrot S iztrūkumu miglājos. Keller et al. (2002) to izskaidro ar dzelzs (II) sulfīda novērojumiem meteorītos esošajās putekļu daļiņās un YSO, pieņemot, ka FeS veido putekļu graudiņus. Pētījums rada jautājumus, kā relatīvi stabilie putekļu graudiņi spēj pietiekoši ātri pāriet gāzē atomārā formā un otrādi, mainoties videi. Pie tam Fe un S relatīvā koncentrācija kosmosā ir līdzīga (attiecīgi $3,5 \times 10^{-5}$ un $2,1 \times 10^{-5}$, 3.4. tabula), un S ķīmiskās formas izmaiņas ievērojami ietekmētu arī Fe ķīmisko formu, taču Fe un S raksturīgais iztrūkums dažādās vidēs ievērojami atšķiras (piemēram, Joseph et al. 1986, Jenkins 2009), turklāt zināms, ka dzelzs putekļos lielākoties saistīts olivīna minerālu formā (2.1.3.4. un 2.1.3.10.apakšpunkti).

Scappini et al. (2003) ar modeļu aprēķiniem pamatots viedoklis, ka S ledū lielā daudzumā var atrasties hidrētas sērskābes veidā, kam atbilst arī dažas iezīmes YSO spektrā. Vairākos pētījumos (Wakelam et al. 2005, Jiménez-Escobar & Muñoz Caro 2011, Druard & Wakelam 2012) aplūkota ideja, ka sērs ledū atrodas ķēžu oligomēru (S₂, S₃, līdz ciklveida S₈) vai polisulfānu H₂S_n (n=2...8) veidā, taču trūkst pamatojuma, pēc kāda mehānisma salīdzinoši reti sastopamais sērs spētu koncentrēties smagās monoelementa molekulās, kas turklāt neizceļas ar īpašu stabilitāti, kā, piemēram, N₂. Autors paudis ideju, ka sērs ledū atrodas dažādu vienkāršu un vidēji sarežģītu savienojumu veidā, kas lielākoties raksturojami kā sēra oksoskābju atvasinājumi (4.2.4.punkts, Kalvāns & Shmeld 2010).

2.11.3. Slāpekļa izsalšana un rezervuārs miglājos

No visiem metāliem slāpeklis ir elements ar vismazāko gāzes fāzes iztrūkumu blīvajos molekulārajos miglājos (Jenkins 2009). Atomārais N un molekulārais N_2 abi var būt nozīmīgas slāpekļa formas, kas ir grūti novērojamas. Blīviem miglājiem raksturīga augsta N_2H^+ koncentrācija, šo jonu pat izmanto blīvu kodolu atrašanai, jo tā daudzums nesamazinās pie augstiem n_H (piemēram, Sipilā 2012). Tā kā N_2H^+ aprīte cieši saistīta ar N_2 , ir pamats uzskatīt, ka molekulārais slāpeklis ir galvenā N forma. Šis pieņēmums izraisa jautājumu, kāpēc N_2 nav izsalis ledū, līdzīgi kā CO, kas ir tam izoelektroniska, līdzvērtīgi stabila molekula. N atomu nosēšanās un sekojošas reakcijas uz putekļiem notiek ātrāk kā N_2 veidošanās gāzveidā, kas ļauj domāt, ka N uzkrājas starpzvaigžņu ledū NH_3 u.c. savienojumu veidā (Daranlot et al. 2012). Šos secinājumus atbalsta novērojumi, kas liecina par augstu HCN un citu N molekulu koncentrāciju protozvaigznēs (2.9.4.punkts), taču šādi secinājumi vienlaikus neizskaidro relatīvi lielo N_2H^+ daudzumu PSC.

2.11.4. Ķīmiskā oksidēšanās-reducēšanās vide starpzvaigžņu ledū

Eksperimenti, aukstu molekulāro miglāju kodolu un jaunu zvaigžņu astronomiskie novērojumi liecina, ka ledus slānītī uz putekļiem pastāv gan oksidējoša, gan reducējoša vide. Sarežģīto redoks līdzsvaru ledū uzskatāmi raksturo oglekļa oksīdu ķīmija. CO, kas ir galvenā forma, ledum veidojoties, var gan oksidēties, kļūstot par CO_2 , gan pilnīgi vai daļēji reducēties, pārveidojoties par H_2CO un CH_3OH , un, fotolīzes reakcijām turpinoties, veidot sarežģītākus organiskos savienojumus (2.7.2. un 2.8.3.punkti). Zināms paradokss ir, ka augsti oksidētais CO_2 novērots maisījumā kopā ar CH_3OH un H_2O , kas ir pilnīgi hidrogenēti (reducēti) savienojumi (Öberg et al. 2011a). Eksperimentos astroķīmijas laboratorijās šādu ledus sastāva daudzveidību šobrīd nav izdevies atainot (sk. 2.8.3.1.). Protozvaigznēs, kur ledus veidojošās molekulas lielā apjomā iztvaikojušas un novērojamas arī mazāk svarīgas ledus sastāvdaļas, novērojumu interpretāciju apgrūtina šo molekulu ķīmiskās transformācijas gāzveidā. Domājams, ka ledus redoks vides noteikšanā nozīme ir ļoti daudzveidīgiem apstākļiem, kā ledus struktūras izmaiņas laika gaitā (2.7.3.punkts), dažādi vienlaikus eksistējoši ledus slāņi un izmaiņas pašā miglājā, kas var izraisīt ledus sasilšanu (iztvaikošanu), apstārošanu, putekļu koagulāciju un migrāciju uz citiem molekulārā miglāja vai PPD rajoniem.

2.11.5. Metālu elementu izotopu frakcionēšanās

Ūdeņradis nav vienīgais elements, kura izotopi uzrāda atšķirīgu koncentrāciju savienojumos dažādās molekulāro miglāju vietās vai jaunu zvaigžņuveida objektu. Blīvos miglāju kodolos novērojama ^{15}N izotopa uzkrāšanās N_2 un citās molekulās, kas notiek, pateicoties CO molekulas izsalšanai, kas izmaina vielu veidošanās reakciju ceļus (Rodgers & Charnley 2008, Milam & Charnley 2011). ^{13}CO un ^{12}CO molekulām raksturīga atšķirīga fotodisociācija, tāpēc protozvaigžņu tuvumā novērojams augstāks ^{12}C izotopa saturs, salīdzinot ar pārējo miglāju (Smith et al. 2011). Līdzīga bagātināšanās CO molekulā YSO novērota arī vieglākajam un biežāk sastopamajam skābekļa-16 izotopam (Smith et al. 2009). Molekulās, kas satur ķīmiski atšķirīgus C atomus kā CCH un CCS, novērojams atšķirīgs izotopu sadalījums. Šis apstāklis ļauj izsekot šo savienojumu rašanās ceļam miglājā (Furuya et al. 2011). Izotopu sastāva atšķirībām dažādās miglāja vietās var būt nozīmīgas sekas, tās ir jāizprot, lai korekti noteiktu tuvējā Visuma elementu izotopu sastāvu, tās ietekmē protozvaigznes diskā veidojošos planētu sastāvu, kā tas iespējams ir noticis Saules

sistēmā, un var ietekmēt pat pašas zvaigznes izotopu sastāvu, kas savukārt var ietekmēt galaktikas ķīmisko evolūciju (Smith et al. 2011).

2.11.6. Deiterija frakcionēšanās cēlonis zvaigžņu veidošanās rajonos

Deiterija bagātinājums no putekļiem sublimējušās molekulās (kā H_2O) zvaigžņu veidošanās rajonos lielā mērā atkarīgs no objekta tipa. Pirmszvaigžņu kodoliem, mazas masas YSO (karstajiem kodoliņiem) un protozvaigznēm raksturīgs augsts R_D , bet masīvām YSO (karstajiem kodoliem) un protozvaigznēm, protozvaigžņu izplūžu radītajiem triecienviļņiem un Saules sistēmas objektiem raksturīgs zems R_D . Mierīgu un mazas masas objektiem R_D iespējams skaidrot ar virsmas ķīmiju, par Saules sistēmu skaidrojumi ir pretrunīgi (2.9.1. punkts), bet masīviem objektiem un izplūdēm kvantitatīvs R_D skaidrojums, cik zināms, līdz šim vēl nav ticis sniegts.

Līdz šim ir tikuši izveidoti divi D ledus mantijas ķīmijas modeļi (2.9.2. punkts), abu rezultāti norāda, ka ledus R_D ir zems. Tas ir redzamā pretrunā ar esošo D frakcionēšanās teoriju SFR, kuras būtiska sastāvdaļa ir augsts ledus molekulu R_D . Vienlaikus šī pati teorija nepiedāvā skaidrojumu zemajam R_D , kas novērojams lielākajai daļai aplūkoto objektu tipu. Esošie PPD modeļi veiksmīgi izskaidro augsti bagātinātu molekulu novērojumus bez vajadzības tajos iekļaut molekulu masveida sublimēšanos no putekļiem.

3. Darba uzdevums un procesu ātruma aprēķināšanas metodes

3.1. Darbā izteiktā hipotēze

3.1.1. Problēmas apraksts

Starpzvaigžņu molekulārajos miglājos esošie putekļi visnozīmīgāk uz miglāju sastāvu iedarbojas (1) to iekšējās daļas pilnīgi vai daļēji aizsedzot no starpzvaigžņu un miglājā izveidojušos protozvaigžņu starojuma, (2) darbojoties kā ķīmiski katalizatori, kas nodrošina virsmu, uz kuras atomi var adsorbēties un savstarpēji reaģēt un (3) darbojoties kā kondensācijas centri, uz kuriem ledus veidā uzkrājas un pārveidojas metālu veidotās vielas, kas difūzākos, siltākos miglājos ir gāzveidā. Autors darbā lielāko vērību pievērsis tieši (3) faktoram.

Pastāv vairākas būtiskas neskaidrības saistībā ar starpzvaigžņu ledus ķīmisko un fizikālo pārveidošanos, tam atrodoties molekulārajā miglājā. Vispārīgākās no tām ir ķīmiskā redoks vide ledū (2.10.4.punkts), zemas temperatūras (10 K) ledū notiekošo reakciju mehānisms (2.8.3.2. apakšpunkts) un ietekme, kādu atstāj kosmiskie stari, UV fotoni un eksotermiskas reakcijas uz ledus struktūru un sastāvu, tam simtus tūkstošus gadu atrodoties miglājā. Darbā izteiktas idejas, kas var papildināt izpratni par šiem trim jautājumiem. Ja ķīmiskās redoks vides izmaiņas var vismaz daļēji skaidrot ar apstākļu izmaiņām pašā miglājā (Whittet 2003), tad kriogēnās reakcijas un ledus struktūras izmaiņas ir būtiskas norises, kuru nozīme jāpārbauda, veidojot izpratni par ķīmiskajām pārvērtībām starpzvaigžņu ledū un līdzīgos materiālos. Tādējādi darba mērķis ir, balstoties uz eksperimentāli pierādītām parādībām, papildināt zinātnisko aprēķinu metožu klāstu, lai izskaidrotu blīvu miglāju un protozvaigžņu novēroto sastāvu, no kā var gūt ieskatu šo objektu vēsturē, attīstības stadiju, parametrus u.c. Nepieciešamais darba rezultāts, kas arī tika sasniegts, ir izstrādāts vispārīgs konceptuāls modelis, kuru var viegli pielāgot specifisku astroķīmijas problēmu risināšanai. Šādas problēmas var būt gan konkrētu starpzvaigžņu objektu pētījumi, gan fizikālu parādību (piemēram, temperatūras, miglāja blīvuma, ledus slānīša biezuma un porainības, starojuma spektra un intensitātes izmaiņas) ietekme uz molekulārā miglāja vai PPD sastāvu.

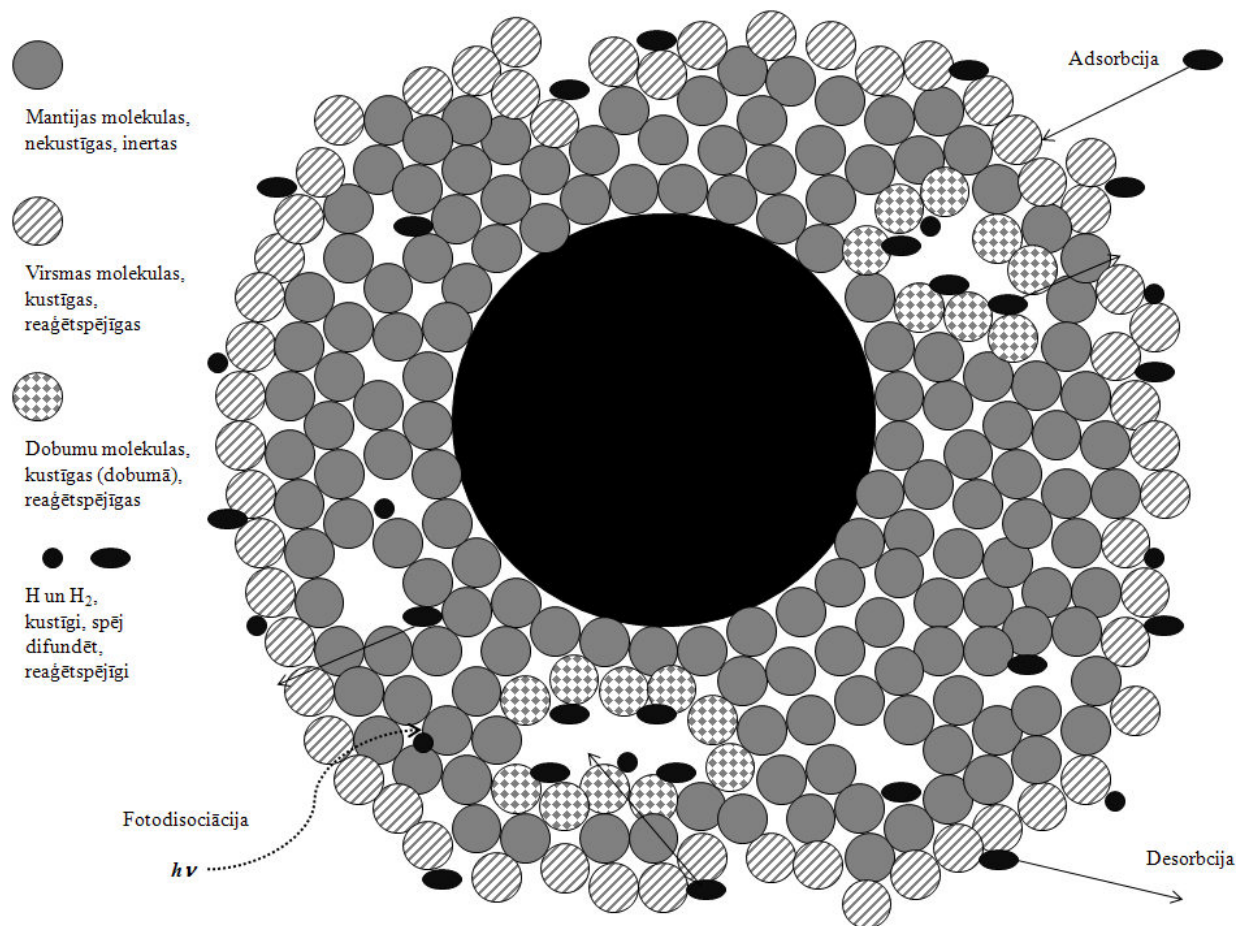
3.1.2. Hipotēze par putekļu ledus apvalciņa ķīmisko pārveidošanos starpzvaigžņu vidē

Darbā izklāstīti un ar ķīmiskās kinētikas programmas palīdzību modelēti procesi, kas atveido putekļu ledus mantijas struktūras un tās izmaiņu ietekmi uz ķīmisko sastāvu.

3.1.2.1. Reakcijas ledū pie 10 K

Vispārīgi starpzvaigžņu ledus ķīmija tiek skaidrota ar reakcijām, kas notiek uz putekļa vai ledus slānīša ārējās virsmas (2.8. apakšnodaļa). Pie šīs virsmas var pieskaitīt arī atvērumus (plaisas), kas ledus slānītī sniedzas daudzu monoslāņu dziļumā (Awad et al. 2005). Starpzvaigžņu ledus analoģu pētījumi ir pierādījuši (1) poru un plaisu sistēmas esamību, kurās var iekļūt molekulas no ārpusē, un (2) poraina ledus sablīvēšanas enerģijas pievades epizožu (UV fotonu, enerģētisku jonu trāpījumi, eksotermiskas reakcijas, putekļa sasilšana; 2.7.3.2.) ietekmē. Šo faktoru rezultātā sagaidāms, ka ledū veidojas no ārējās virsmas izolēti, slēgti dobumi. Uz to virsmas, līdzīgi kā uz ārējās virsmas, iespējama vieglāko molekulu un atomu pārvietošanās un reakcijas (Kalvāns & Shmeld 2010). Pie viennērīga ledus sastāva šo reakciju produkti paredzami līdzīgi produktiem, kas rodas uz ārējās virsmas. Ledū, kura struktūra ir pastāvīga, laikā nemainīga, uz dobumu virsmas jebkurā laika momentā ir eksponētas tikai vienas un tās pašas molekulas,

tādējādi šo reakciju ietekme uz mantijas sastāvu aprobežojas tikai ar šīm molekulām. Uzskatāmībai ledus mantijas dažādās fāzes shematiski atainotas 3.1. att.



3.1. attēls. Shematisks starpzvaigžņu putekļa ledus apvalciņa zīmējums ar svarīgākajiem fizikālajiem procesiem, un fāzēm (ārējā virsma, dobumi, tilpums) kas ņemti vērā darbā veiktajos aprēķinos. Nav mērogā.

3.1.2.2. Mantijas struktūras izmaiņu nozīme ķīmiskajos procesos

Ledus apvalciņš, kas 1 Myr un ilgāk pakļauts starpzvaigžņu vides apstākļu ietekmei, kļūst blīvāks kompresijas un tajā esošo dobumu (īpaši mazāko) skaits samazinās un to sienas kļūst gludākas. Ledus kompresija veicina slēgtu dobumu veidošanos, kamēr poru virsmas un skaita samazināšanās un noslēgšanās veicina arī ārējās virsmas laukuma samazināšanos. Tādējādi uz ārējās virsmas var tikt uzkrāts mazāks daudzums gaistošu adsorbētu vielu, kā arī samazinās virsmas skenēšanas laiks adsorbētajām molekulām.

Viens no izstrādātā ledus fāzes ķīmijas modeļa pamata pieņēmumiem ir, ka enerģētisku daļiņu izraisīto struktūras izmaiņu rezultātā mainās molekulas, kuras atrodas uz ledū esošo slēgtu dobumu virsmas. Vienas no dobuma virsmas nonāk tilpumā, ledus režģī, citas no mantijas tilpuma nonāk uz dobuma virsmas. Pieņēmums pamatots ar enerģētisko daļiņu (UV, rentgena fotoni, vieglie un smagie kosmiskie stari) un eksotermisku reakciju izraisīto putekļa un ledus lokālo un vispārējo sasilšanu (2.6.2.punkts), kuras rezultātā visas svarīgākās ledus molekulas (H₂O, CO₂, CO u.c.) var kļūt mobilas un mainīt atrašanās vietu, līdz notiek atdzišana.

Lai šim pieņēmumam būtu nozīme, molekulu apmaiņai jānotiek pietiekoši strauji, lai uz dobumu virsmas mantijas eksistēšanas laikā nonāktu (un reaģētu) lielākā daļa ledus molekulu. Tā kā smagie kosmiskie stari ir daļiņas, no kurām putekļi atsevišķā trāpījumā saņem lielāko enerģijas devu, apvalciņa pārstrādes (t.i. dobumu virsmas maiņas) ātrumu var saistīt ar Fe-CR. Pieņemot intervālu starp smago kosmisko staru trāpījumiem 10^{12} s jeb $\sim 3 \times 10^4$ gadi (Bringa & Johnson 2004), Fe-CR trāpījumi notiks ar biežumu $\sim 30 \text{ Myr}^{-1}$. Tā kā domājams, ka daudzu putekļu mantijas atrašanās laiks 10 K temperatūrā ir salīdzināms vai nedaudz lielāks par PSC gravitācijas kolapsa un agrīna protoplanetārā diska pastāvēšanas ilgumu (2.4.1.punkts), tad ledus pārstrādei atvēlētais laiks ir aptuveni daži Myr un kopējais Fe-CR trāpījumu skaits katram putekļu graudiņam ir ar kārtu 10^2 . Otrs parametrs, kas svarīgs ledus molekulu reciklēšanai caur slēgto dobumu virsmas fāzi, ir daļa no mantijas molekulām, kas dotā laika momentā ir eksponētas uz virsmas dobumiem (*cavity*), kas ir pietiekoši lieli, lai tajos notiktu reakcijas – X_{cav} . Šie parametri uzliek noteiktus minimālos ierobežojumus, cik porainam jābūt ledum un cik ātri ledus tiek pārstrādāts, lai būtiska tā daļa būtu izgājusi dobumu virsmas fāzi.

Starpzvaigžņu ledus novērojumi liecina, ka tas ir kompakts materiāls, taču tie nav viennozīmīgi un attiecas tikai uz ledu, kurā dominē H_2O molekulas (2.7.3.2. apakšpunkts). Laboratorijas eksperimentu rezultāti liecina, ka ledus aukstajos, tumšajos starpzvaigžņu miglājos laika gaitā sablīvējas, taču porainība visdrīzāk nekad neizzūd (Palumbo 2006, Raut et al. 2007a). Nav iespējams kvantitatīvi novērtēt slēgto dobumu laukumu, izmantojot molekulu adsorbciju ledū (kā Palumbo 2006), jo molekulas no ārējās virsmas tajos neiekļūst. Dabumu virsmas laukums un ar dobumiem saistīto atomu proporcija X_{cav} , izmantojot O-H saites svārstību radīto infrasarkanā absorbciju, līdz šim literatūrā nav noteikti, turklāt šādai metodei ir ierobežota precizitāte (sk. 2.7.3.2.) un tā attiecas tikai uz ūdens ledu. Tāpēc sākotnējos modeļa uzstādījumos X_{cav} ir brīvs parametrs, robežās 0...1. Praktiski to tomēr ierobežo līdzšinējos pētījumos izveidotais priekšstats, ka starpzvaigžņu ledus ir kompakts. Autora pētījumos pieņemts, ka X_{cav} nepārsniedz dažus procentus, un publicētajos aprēķinu rezultātos $X_{cav} \approx 1 \%$.

X_{cav} ir tieši saistīts ar laiku, cik ilgi molekula ir eksponēta uz slēgta dobuma virsmas. Tas atkarīgs (1) no jaunu virsmu rašanās biežuma ar ātruma koeficientu k_{act} (s^{-1}), un (2) no esošo virsmu „aizvēšanās” epizožu biežuma, kad tās atkal kļūst par daļu no mantijas tilpumā esošajām inertajām molekulām, ar ātruma koeficientu k_{inact} (s^{-1}). Darbā abi šie procesi aplūkoti kā proporcionāli Fe-CR trāpījumu biežumam, lai gan tos, iespējams, ne mazāk ietekmē arī citi enerģētiski sadursmes (sk. augstāk). Tādējādi tuvinātā līdzsvara gadījumā uz slēgto dobumu virsmas esošo molekulu daļu var definēt kā:

$$X_{cav} = \frac{k_{act}}{k_{inact}}. \quad (3.1)$$

Pie kam

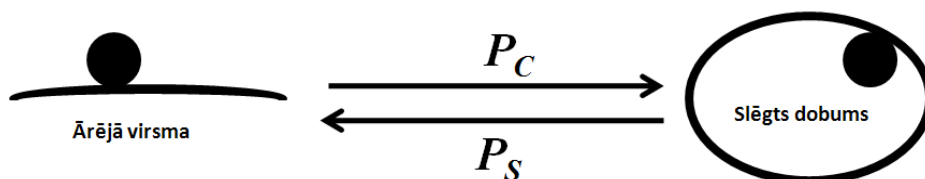
$$k_{act} = t_{cr}^{-1} u^{-1} \text{ un } k_{inact} = t_{cr}^{-1} v^{-1}, \quad (3.2)$$

kur u ir Fe-CR trāpījumu skaits, kuru laikā notiek pilnīga mantijas pārkārtošana, t.i., uz dobumu virsmas tiek eksponētas molekulu skaits, kas līdzvērtīgs visas mantijas molekulu skaitam, un v ir Fe-CR trāpījumu skaits, kuru laikā notiek šāda molekulu skaita nonākšana atpakaļ inertajā mantijas tilpumā. Darbā veiktajos aprēķinos pilnīgs līdzsvars neiestājas, vēl pēdējos integrācijas laika soļos (daži Myr) X_{cav} var mainīties robežās līdz 1 % (4.9. att., 4.3.2.1. apakšpunkts).

3.1.2.3. Ūdeņraža difūzija starp dobumiem un ledus virsmu

Literatūras dati par H un H₂ difūziju aplūkoti 2.8.3.3. apakšnodaļā. Šeit aplūkosim šī procesa nozīmi starpzvaigžņu vides astrofizikā. Viens no iemesliem, kāpēc līdzšinējos starpzvaigžņu ledus pētījumos nav veikti darbi ar mērķi izziņāt tieši iekšējo virsmu (dobumu) nozīmi ledus sastāva izmaiņās, ir pamatojuma trūkums, ar ko reakcijas dobumos atšķirtos no reakcijām uz ārējās virsmas. Mehānisms, kas var radīt šādu atšķirību piedāvāts Kalvāns & Shmeld (2010). Tas balstās uz eksperimentāli pierādītu principu, ka ūdeņraža molekulas un atomi spēj difundēt 3 dimensijās caur ūdens ledu kriogēnās temperatūrās (Strauss et al. 1994). Eksperimenti veikti heksagonālam H₂O kristālrežģim, kur H/H₂ var salīdzinoši ātri pārvietoties pa kristāla veidotajiem tuneļiem, taču, tā kā amorfa H₂O blīvums ir līdzīgs kristāliskam, sagaidāms, ka arī tajā atrodams nišas, caur kurām vieglās molekulas var migrēt, lai gan lēnāk kā kristāliskā ledū. Vēl jo vairāk tas sagaidāms, zinot, ka uz starpzvaigžņu putekļiem ciets H₂O atrodas maisījumā ar citām vielām, kas neļauj veidoties blīvam pakojumam (Palumbo 2006). Ūdeņraža (t.sk. arī deiterija) difūzijas ātruma izmērīšana caur starpzvaigžņu ledus analogiem var būt nozīmīgs darbs, kas vēl jāveic astroķīmijas laboratorijās.

Ja ūdeņradis, pateicoties spējai difundēt, vienmērīgi caurauž visu ledus slānīti, tā koncentrācija jebkurā mantijas vietā ir līdzīga un atšķirība starp H daudzumu uz dobumu virsmas un ārējās virsmas nav paredzama. Realitātē H un H₂ atrašanās ledus režģī ir nestabils starpstāvoklis starp zemas enerģijas pamata stāvokļiem, kad atomi vai molekulas ir adsorbētas uz kādas no pieejamām virsmām, stabilām adsorbcijas vietām (Strauss et al. 1994, Forsythe & Makri 1998). Jebkurai molekulai, kas pārvar enerģijas barjeru un no kādas virsmas nokļūst ledus tilpumā (režģī), ir noteikta varbūtība ($P_{diff,f} \equiv P_f$, kur f – fāzes apzīmējums) difūzijas ceļā nokļūt vai nu ārējās virsmas fāzē (P_S), vai arī uz slēgta dobuma virsmas (P_C), sk. 3.2. att.



3.2. attēls. Difūzijas shēma starp ārējās virsmas un slēgta dobuma fāzēm ledū uz starpzvaigžņu putekļiem. P_S – varbūtība H vai H₂ difundējot nonākt uz ārējās virsmas, P_C – varbūtība tiem nonākt uz dobumu virsmas.

P_S un P_C ir nezināmi lielumi, kas atkarīgi no ledus morfoloģijas, poru formas un izmēru sadalījuma un varbūtējas ledus struktūras anizotropijas. Tiek uzskatīts, ka ledus mantija ir 40-100 monoslāņus bieza (Pontopiddan et al. 2003) un katrs monoslānis satur vismaz vairākus simtus tūkstošus molekulu (0,1 μm lielam graudiņam). X_{cav} pieņemts par ~0,01, kas mantijā ar $2,5 \times 10^7$ molekulām atbilst, piemēram, 100 kubveida dobumiem ar izmēriem $20 \times 20 \times 20$ molekulas. Darbā difūzijas varbūtība tuvināti novērtēti sekojoši:

- 1) P_S pieņemts par 0,5, t.i. uz ārējās virsmas nonāk visi H atomi un H₂ molekulas, kuru difūzijas virziens vērsts prom no putekļa kodoliņa;
- 2) P_C pieņemts atkarīgs no difundējošās daļiņas iespējas uzdukties slēgtam dobumam attālumā, kas mazāks vai līdzīgs par pusi no mantijas kopējā biezuma (šo attālumu veicot H/H₂, kas startē no vidējā mantijas dziļumā esoša dobuma, var izkļūt uz ārējās virsmas). Rupji vērtējot, pie $X_{cav} \sim 0,01$, $P_C \sim 0,1$. Kalvāns & Shmeld (2010) pieņemts, ka $P_C = X_{cav}$, taču aprēķinos noskaidrots, ka līdzīgas P_C atšķirības neizraisa nozīmīgas izmaiņas modelēšanas rezultātos.
- 3) Pārējos gadījumos pieņem, ka H/H₂ atgriežas uz fāzi, no kuras tas bija iepriekš iekļuvis ledus tilpumā, t.i., difūzija nav notikusi.

3.1.2.4. Fotodisociācijas nozīme atšķirības radīšanā starp dobumu un ārējās virsmas ķīmiju

Putekļu ledus mantija veidojas no molekulām, kas radušās uz ārējās virsmas (2.8.2.3.apakšpunkts) vai tieši adsorbējušās uz putekļa no gāzes fāzes, un pēc tam tikušas apraktas ar citām molekulām. Tie pārsvarā ir stabili savienojumi, kas savā starpā nereaģē, jo īpaši 10 K temperatūrā. Ķīmiskās izmaiņas mantijā izraisa UV starojuma izraisītā molekulu fotodisociācija (blīvos miglājos – pamatā tikai CR-fotonu, 2.3.1.2.), kas rada ķīmiski aktīvus radikāļus, daļa no kuriem spēj būt mobili. Viens no molekulu šķelšanās produktiem bagātīgi hydrogenētā ledū ar tādām sastāvdaļām kā H₂O, CH₄ ir H₂ molekulas un H atomi, no kuriem arī var veidoties H₂. Kustīgais ūdeņradis difūzijas ceļā no ārējās virsmas (kura saistīta ar gāzes fāzi) gan iekļūst apvalciņā, gan izkļūst no tā. Atkarībā no disociējošā starojuma intensitātes, cietās fāzes fotodisociācijas efektivitātes, ledus porainības, radikāļu koncentrācijas, difūzijas ātruma ledū, ūdeņradis var (1) lielākoties difundēt uz ārpusi, radot ledū oksidējošus apstākļus, (2) difundēt uz porām ledus iekšienē, veicinot ar H bagātu savienojumu veidošanos, (3) saglabāt vienmērīgu koncentrāciju (līdzīgu H ķīmisku pieejamību) gan uz ārējās virsmas, gan mantijā un (4) uzkrāties ledū brīvā veidā kā H₂ un H, kas ieslēgts starp inertām molekulām. Jebkurš no šiem scenārijiem, arī (3), var radīt no ārējās virsmas atšķirīgu redoks vidi ledū, kas spēj izraisīt ievērojamas ledus sastāva izmaiņas, tam esot pakļautam UV fotoniem un CR laikposmā, kas mērāms Myr.

3.1.3. Veiktā zinātniskā darba gaita

Darbs tika veikts, balstoties uz promocijas darba vadītāja I. Šmelda izstrādātu astroķīmijas aprēķinu programmu. Tai tika pievienots apjomīgais un modernais UDFA06 starpzvaigžņu molekulu un gāzveida reakciju krājums. Autors pievienoja arī gāzveida molekulu nosēšanās uz virsmas un desorbcijas procesu aprakstu, veicot savu pirmo nopietno zinātnisko pētījumu, par izsalšanas procesu ietekmi uz gāzveida molekulu koncentrāciju (Kalvāns & Shmeld 2012). Izsalšanas modelis gala versijā veidots, balstoties uz Modeli II (sk. zemāk) ar svarīgāko atšķirību no Modeļa II, ka tajā nav iekļautas ar mantiju un virsmu saistītās ķīmiskās norises.

Turpmākā darba gaitā tika izveidota hipotēze par zem-virsmas reakciju mehānismu starpzvaigžņu ledū un šo ķīmisko procesu nozīmi ledus sastāva izveidošanā. Hipotēzes pamatošanai vai noraidīšanai programma tika atbilstoši papildināta, iekļaujot tajā visus svarīgākos vajadzīgos ķīmiskos un fizikālos procesus (sk. augstāk). Šo pārveidojumu rezultātā tika izveidots aprēķinu Modelis I (MI), kura rezultāti tika publicēti *Astronomy & Astrophysics* (Kalvāns & Shmeld 2010). Ieviešot aprēķinos arī atkarību no laika un koriģējot programmā jau iekļautos datus atbilstoši jaunākai informācijai, tika izveidots Modelis II (MII, Kalvāns & Shmeld 2013, *A&A*).

3.2. Blīva starpzvaigžņu molekulārā miglāja aprēķinu modelis

3.2.1. Darba uzdevums

Šī darba uzdevums ir pētīt ledus fāzes pārstrādes mehānismu mierīgā, aukstā, blīvā molekulārā starpzvaigžņu gāzē, lai kvalitatīvi pārbaudītu 3.1.2.punktā izvirzīto hipotēzi. Tas veikts, izmantojot ķīmiskās kinētikas aprēķinu programmu, aprēķinu rezultātus salīdzinot ar novērotajām vielu daudzumdaļām PSC un protozvaigznēs, kā arī ar esošajiem teorētiskajiem priekšstatiem par miglāju ķīmiju. Darbā ir ieviesti 3.1.apakšnodaļā minēto procesu aprakstam atbilstoši fizikālie un ķīmiskie procesi, taču kopumā ir izmantotas tikai iepriekš jau izveidotas un pielietotas metodes astroķīmijas problēmu risināšanai.

Saskaņā ar esošajiem priekšstatiem (2.4. apakšnodaļa) starpzvaigžņu ledus netraucētā vidē pastāv dažus miljonus gadu. Tas ir laiks no PSC rašanās sākuma līdz brīdim, kad kompakto objektu veidošanās jau sāk būtiski ietekmēt lielāko daļu objektā esošās gāzes un putekļu. Putekļu ledus, iespējams, var pastāvēt arī ilgāku laiku, līdz pat simtiem miljonu gadu (Palumbo et al. 2010) un pirmajā pētījumā (sk. nākamo punktu 3.2.2.), kurā hipotēze tika izvirzīta (Kalvāns & Shmeld 2010), tā tika pārbaudīta gadījumam, kad ledus eksistējis ilgstoši (rezultāti 4.2. nodaļā), turpmākā pētījumā (3.2.3., rezultāti 4.3.) apskatot tā sastāva izmaiņas laika mērogā, kas salīdzināms ar PSC attīstības periodu (Kalvāns & Shmeld 2013).

3.2.2. Modeļa I apraksts

Pētīto procesu pirmreizējs apraksts veikts Modelī I, kurā izskaitļotas molekulu koncentrācijas pie integrācijas laika 10^{16} s jeb $3,17 \times 10^8$ gadi (Kalvāns & Shmeld 2010). Tajā izmantota pārveidota CHEMKIN III ķīmiskās kinētikas aprēķinu programmatūra. Miglāja blīvums n_H pieņemts 10^5 cm^{-3} , gāzes temperatūra 15 K, putekļu temperatūra 10 K. Modelī iekļautas 352 dažādas molekulas, atomi, joni. Gāzveida reakcijas starp šīm vielām gūtas no *UMIST Database for Astrochemistry 2006* (UDFA06) astroķīmijas reakciju krājuma (Woodall et al. 2006). Šīs vielas veidotas no elementiem H, He, C, N, O, Na, Mg, Si, S, Fe ar elementu daudzumdaļām no (Jenkins 2009), bez sākotnēja gāzes fāzes iztrūkuma. Sākotnējā stāvoklī pieņemts, ka miglājs sastāv tikai no elementiem gāzveida atomārā stāvoklī.

91 neitrāla daļiņa no šīm vielām ir iekļauta arī cietās fāzes ķīmijas aprakstā (3.4.3.2. apakšpunkts), tām modelī pievienota molekulu nosēšanās, desorbcija u.c. norises, kas saistītas ar putekļu virsmām. Pārējie savienojumi modelī piedalās tikai gāzveida procesos. Daļa no tiem ir joni, kas brīvā veidā cietajā fāzē neeksistē, citi ir sarežģītākas molekulas, kuras Hasegawa et al. datubāzē nav iekļautas un ir pamatā maznozīmīgas. Molekulu sarakstā neietilpst vielas, kas eksistētu tikai cietajā fāzē (resp., kuras ir Hasegawa et al., bet iztrūkst UDFA06), jo tām nav šī modeļa aprēķiniem ārkārtīgi svarīgās CR inducēto fononu disociācijas reakcijas no UDFA06 datubāzes (3.4.2.4 apakšpunkts), kas vairākām molekulām ir vienīgais zušanas ceļš. Cietās fāzes procesos ņemti vērā tikai organiskie savienojumi ar ne vairāk kā 5 C atomiem. Sarežģītākiem organiskajiem savienojumiem trūkst virsmas reakciju, īpaši ņemot vērā relatīvi lielo atomu skaitu tajos. Īpaši būtiski, ka šīm vielām nav dotas oksidēšanās reakciju, kurām mantijā ir būtiska nozīme, saskaņā ar aprēķinu rezultātiem. Gāzes fāzes molekulu saraksts tomēr atstāts iespējami pilnīgāks, lai tajā būtu ņemti vērā pēc iespējas vairāk sintēzes un bojāejas ceļi molekulām, kas pēc autora pieredzes ķīmiskās kinētikas aprēķinos veicina rezultātu ieguvu, kas kopumā tuvāki patiesībai (novērojumu rezultātiem). Visu gāzveida molekulu saraksts un to aprēķinātā koncentrācija modelī doti 3. pielikumā.

Ķīmiskās norises uz putekļiem aprakstītas ar (1) reakcijām starp molekulām uz putekļu (ledus) ārējās virsmas, (2) reakcijām starp molekulām slēgtos dobumos un (3) virsmas un mantijas molekulu fotodisociāciju CR-fotonu ietekmē. Laiks starp kosmisko staru trāpījumiem (CR izraisītajai desorbcijai un mantijas fizikālajai pārstrādei) pieņemts $3,2 \times 10^{13}$ s (Hasegawa & Herbst 1993a), kas ir 32 reizes ilgāk kā izriet no jaunākiem datiem (Bringa & Johnson 2004).

Kā pamats modeļa izveidei ar vairākām cietajām fāzēm tika ņemta trīsfāžu sistēma (Hasegawa & Herbst 1993b). Ķīmiski aktīvajām gāzes, putekļu virsmas un inertajai mantijas fāzei kā ceturttā pievienota mantijas dobumu virsmas fāze, kas arī ir ķīmiski aktīva. Darbā izmantotajos modeļos dobumu fāze satur līdzīgu atomu skaitu, kā ārējās virsmas fāze. Ārējā virsma tiek definēta kā molekulas, kas nosēžas uz putekļiem no gāzes, var tikt desorbētas vai ar zināmu ātrumu tiek pārvērstas par mantijas molekulām. Šī definīcija ietver vienu līdz dažus virsējos ledus monoslāņus (Modelim I – ~3 no 100 monoslāņu biezas mantijas).

Modelim I pieņemts, ka mantijas fāzē molekulas nonāk no virsmas fāzes ar noteiktu, ļoti mazu ātruma konstanti, kas pieskaņota, lai pie $t = 10^{16}$ s mantijas – virsmas atomu daudzuma attiecība sasniegtu $\sim 30:1$. Lai gan var uzskatīt, ka šāda pieeja atspoguļo ledus kompresiju laika gaitā, tā nav fizikāli korekta, bet ir apmierinoša darbā izvirzīto mērķu – mantijas sastāva izmaiņu – pētīšanai. Mantiņā esošie savienojumi pēc definīcijas nekad tiešā veidā nepieklūst ārējai virsmai. Vienīgais process, kas nelielā mērā atgriež mantijas molekulas atpakaļ fāzu aprītē, ir tieša molekulu izsišana ar Fe-CR (2.6.2.7., 3.3.2.5. apakšpunkti). Virsmas un mantijas molekulas tiek aprakstītas, līdzīgi kā gāzes fāzē esošās, vienmērīgi izkaisītas miglāja tilpumā ar koncentrāciju, kas izsakāma cm^{-3} . Pieņemts, ka H un H_2 var mainīt fāzi (difundēt) starp dobumiem un ārējo virsmu.

3.2.3. Mantijas evolūcijas Modeļa II apraksts

Starpzvaigžņu molekulārie miglāji un to blīvie kodoli novērojami dažādās attīstības stadijās. Jaunās zvaigznes, kas tajos pārtrauc mierīgo attīstību, izveidojas pēc atšķirīgiem laikposmiem, atkarībā no molekulārā kodola parametriem un ārējiem apstākļiem. Tādējādi molekulas, kas miglājos novērojamas gan ledū, gan gāzveidā, dažādos objektos ir tikušas dažādā mērā pārstrādātas cietajā fāzē. Lai gūtu ieskatu, kā zemvirsmas ķīmiskie procesi laika gaitā ietekmē ledus sastāvu, modelis tika pārveidots, lai aprēķinātu tā sastāvu atsevišķos laika punktos, izveidojot Modeli II. Tā kā sākotnēji (laiks $t_0 = 0$ s) pieņemtās vielu daudzumdaļas (atomāra gāze) nav zinātniski nozīmīgas, pētījumā aplūkots aprēķinu integrācijas periods no $t_1 = 1,4 \times 10^{12}$ s, pie kam katrā nākamajā laika solī t reizināts ar 1,42 un noapaļots līdz diviem zīmīgiem cipariem. Šādi iegūti 13 aprēķinu laika soļi ar $t_2 = 2,0 \times 10^{12}$, ..., $t_{13} = 9,5 \times 10^{13}$ s, kas gados atbilst $t_1 = 0,044$ Myr līdz $t_{13} = 3,0$ Myr. Laiks līdz 3 Myr izvēlēts, vadoties pēc aptuvena blīvas mierīgas gāzes pastāvēšanas ilguma miglājā (PSC līdz agrīna protozvaigzne, 2.4. apakšnodaļa). Visā aplūkotajā laikposmā pieņemts, ka miglājs saglabā nemainīgus fizikālos apstākļus ar $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_{\text{g}} = 15 \text{ K}$, $T_{\text{d}} = 10 \text{ K}$, līdzīgi kā MI. Tas pieļauj izmantot pieeju, ka katrā laika solī rezultāti aprēķināti no sākotnējām t_0 (gāzveida atomārām) vielu koncentrācijām, nevis iepriekšējā soļa rezultātiem.

Attiecībā uz mantijas veidošanos, tiek pieņemts, ka virsmas un mantijas molekulas atrodas dinamiskā līdzsvarā, lēnām pārejot no vienas fāzes otrā (3.5. apakšnodaļa).

Bez laika dimensijas aplūkošanas otrs būtiskais uzlabojums šim modelim ir deiterija iekļaušana ķīmisko reakciju tīklā. Deiterija bagātinājums molekulās ir būtisks kā indikators, kas palīdz noteikt attīstības stadiju, vēsturi un apstākļus YSO u.c. objektos (sk. 2.1.3.1., 2.5.3., 2.8.2.3.). Modelim, kurā kā viens no jauninājumiem pētīta ūdeņraža difūzijas caur mantiju ietekme uz ledus ķīmisko sastāvu, īpaši svarīgi ir gūt ieskatu, kā šī norise ietekmē H izotopisko sastāvu ledus molekulās. Metodika D ķīmijas iekļaušanai Modelī II aplūkota 3.4.4.punktā.

Modelī iekļauti savienojumi tikai ar līdz 4 ūdeņraža atomiem, ar CH_5^+ jonu kā vienīgo izņēmumu. Tas atvieglo aprēķinus, jo deiterija iekļaušana ievērojami palielina savienojumu un reakciju skaitu modelī. Aprēķinu rezultātu kvalitāte no minētajiem ierobežojumiem cieš tikai nedaudz, jo darba mērķis ir noskaidrot zemvirsmas procesu kopējo nozīmi, nevis pētīt konkrētus savienojumus.

3.3. Modeļos iekļautie fizikālie procesi

3.3.1. Molekulu nosēšanās uz putekļu graudiņiem ātruma aprēķināšana

Tiek pieņemts, ka molekulas un atomi, saduroties ar putekļiem, var pie tiem pielipt, pārejot cietā fāzē uz graudiņu virsmas. Izmantotajā modelī uzskatīts, ka nosēšanās notiek vienīgi neitrālām daļiņām. Lai izvairītos no (formāli) inertu vielu uzkrāšanās virsmas fāzē, nosēšanās pieļauta vienīgi molekulām, kurām datubāzē ir virsmas reakcijas. Šāda pieeja, pētījumos iekļaut nosēšanos uz putekļu virsmas tikai noteiktiem savienojumiem, izmantota arī citos darbos (Turner 1998b, Nejad & Wagenblast 1999, Chang et al. 2007), lai gan vispārējam pētījumam vēlams šo procesu iekļaut visiem savienojumiem, kā Willacy & Williams (1993). Parasti tad tiek pieņemts, ka pozitīvi lādēti joni tiek neitralizēti, saskaroties ar putekli, jo putekli mēdz būt negatīvā lādiņa nesēji.

Koeficients (s^{-1}) ātrumam (sk. arī 2.6.1.punktu), ar kādu gāzes molekulas pārvēršas putekļu ārējās virsmas fāzes molekulās (Willacy & Williams 1993, Nejad & Wagenblast 1999) ir:

$$k_{accr} = 3,2 \times 10^{-17} n_H S_i \left(\frac{T_g}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.3)$$

Lipšanas koeficients (varbūtība) S_i ir parametrs, kura vērtība nav skaidri zināma. Dažādos darbos (Brown & Charnley 1990, Willacy & Williams 1993, Aikawa et al. 1997, Turner 1998b, Willacy & Millar 1998, Nejad & Wagenblast 1999, Chang et al. 2007 un Roberts et al. 2007) izmantotas S_i vērtības no 0,1 līdz 1 metāliem un to molekulām un no 0 līdz 1 ūdeņraža atomiem un molekulām. Modelim I izmantota aptuvena vidējā vērtība $S_{met} = 0,33$ un $S_{H,H_2} = 0,1$.

Turpmākajā darba gaitā secināts, ka modeļa apstākļiem vairāk atbilst augstākas koeficienta vērtības - $S_{met} = 1$ un $S_{H,H_2} = 0,33$ dinamiskajam modelim (atbilstoši Brown & Charnley (1990) un Watson & Salpeter (1972)). S_i robežās 0,1...1 aprēķināta starpzvaigžņu putekļu virsmām, ar kurām saduras dažādi atomi (Leitch-Devlin & Williams 1985, Jones & Williams 1985), taču eksperimentāli noteiktā ūdeņraža lipšana notiek efektīvāk (Chaabouni et al. 2012). Laikā mainīga molekulu un atomu lipšanas koeficienta ietekme uz tumšo miglāju ķīmiju, īpaši H_2 sintēzi, ir viens no astroķīmijas pētījumu objektiem (Jones & Williams 1985, Yate & Millar 2003).

Daļiņu nosēšanās uz putekļu virsmas procesa ātrums ($cm^{-3} s^{-1}$) ir:

$$\frac{d[i]_s}{dt} |_{accr} = k_{accr} n_{i,g}, \quad (3.4)$$

kur $d[i]_s$ ir uz putekļa virsmas esošas molekulas i koncentrācijas atšķirība un $n_{i,g}$ – vielas i koncentrācija gāzes fāzē, cm^{-3} .

3.3.2. Modelī iekļautie desorbcijas procesi

Desorbcija ir definēta kā vielu daļiņas pāreja no cietās putekļa ārējās virsmas fāzes uz gāzveida fāzi. Tā var notikt (1) termiskā procesā, vielai iztvaikojot no graudiņa, kas pastāvīgi atrodas noteiktā temperatūrā

vai ir ticis sasilīdīts un (2) ne-termiskā procesā, kad daļiņa tiek „izsista” ārā no savas vietas uz virsmas dēļ pēkšņa enerģijas pieplūduma, piemēram, no blakus molekulas absorbēta UV fotona.

3.3.2.1. Izvaikošanas ātruma aprēķināšana

Lai gan tieša sublimācija metālus saturošiem savienojumiem blīvā starpzvaigžņu vidē ir nenozīmīga (2.6.2.1.apakšpunkts), tā ir svarīga vieglajiem H un H₂ un modelī ir iekļauta visām mobilajām molekulām. Izvaikošanas ātruma konstante MI aprēķināta pēc Hasegawa et al. (1992) sniegtajiem datiem ar(2.10) vienādojumu, pie kam $k_{des, ev} = t_{ev}^{-1}$. Mobilās molekulas un tām atbilstošā adsorbcijas un piesaistes enerģija norādītas 3.1. tabulā. Modelī II, cik iespējams, izmantoti adsorbcijas enerģijas dati no Aikawa et al. (1997) un pieņemts, ka $E_b = 0,3 E_D$. Visas cietās fāzes molekulas, kas iekļautas modelī un to adsorbcijas enerģija, kas izmantota MII, norādītas 3.2. tabulā. Izvaikošanas ātrums($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) molekulai (atomam) i ir:

$$\frac{d[i]_g}{dt} |_{evap} = k_{des} n_{i,S}, \quad (3.5)$$

kur $n_{i,S}$ ir molekulas i koncentrācija putekļu virsmas fāzē, izteikta cm^{-3} un $d(i)_g$ ir koncentrācijas atšķirība gāzes fāzē.

3.1. tabula. Mobilie atomi un molekulas. Norādīta arī adsorbcijas un piesaistes enerģija un izvaikošanas laiks, kas izmantoti Modelī I. Pēc Hasegawa et al. (1992), Table 1.

Viela	E_D (K)	E_b (K)	t_{ev} (s)
H	350	100	$5,3 \times 10^2$
H ₂	450	135	$1,5 \times 10^7$
He ^a	100	30	$2,8 \times 10^{-8}$
C	800	240	$4,3 \times 10^{22}$
N	800	240	$4,6 \times 10^{22}$
O	800	240	$4,9 \times 10^{22}$
S	1100	330	$6,4 \times 10^{35}$
CH	645	196	$2,2 \times 10^{16}$
NH	604	181	$1,7 \times 10^{14}$
OH	1259	378	$3,4 \times 10^{42}$
CH ₂	956	287	$2,5 \times 10^{29}$
NH ₂	856	257	$1,3 \times 10^{25}$
CH ₃	1158	347	$1,4 \times 10^{38}$
NH ₃	1107	332	$9,3 \times 10^{35}$

^a He cietās fāzes aprēķinos autora veidotajā modelī nav iekļauts.

3.3.2.2. Kosmisko staru trāpījumu izraisītā desorbcijas ātruma aprēķināšana

Molekulu izvaikošana, kas notiek putekļa graudiņam uzsilstot pēc tieša Fe-CR trāpījuma, aprakstīta 2.6.2.5. apakšnodaļā. MI izmantotas Hasegawa & Herbst (1993a) aprēķinātās ātruma konstantes molekulu pārejai no ārējās virsmas uz gāzveida fāzi (vienādojumi 2.14 un 2.15). MII izmantotās k_{CRd} aprēķinātas, izmantojot, kur iespējams, Aikawa et al. (1997) sniegtās molekulu adsorbcijas enerģijas (3.2. tabula). CR izraisītas desorbcijas ātrums ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ir

$$\frac{d[i]_g}{dt} |_{CRd} = F_{CR} k_{CRd} n_{i,S}, \quad (3.6)$$

kur reizinātājs F_{CR} raksturo CR relatīvo intensitāti modelētajā molekulārā miglāja daļā. Tas atkarīgs no starpzvaigžņu vides blīvuma (t.i., absorbcijas) un CR izkliedēšanās difūzajā ISM. Šīs izmaiņas vairāk ietekmē vieglos atomu kodolus, kas nozīmīgi gāzveida procesiem, nevis smagos Fe-CR, kas nozīmīgi šajā desorbcijas mehānismā (Dalgarno 2006). Darbā vienmēr pieņemts $F_{CR} = 1$. Modelī I pieņemts, ka laiks starp Fe-CR trāpījumiem ir $t_{CR} = 3,16 \times 10^{13}$ s (Hasegawa & Herbst 1993a), bet Modelī II tas ir 10^{12} s (Bringa & Johnson 2004) ar attiecīgi lielāku k_{CRd} .

3.2. tabula.

Aprēķinos iekļautās cietās fāzes vielas un to adsorbcijas enerģija no Aikawa et al. (1997) un Hasegawa et al. (1992).

Viela	E_D (K) ^a	Viela	E_D (K)	Viela	E_D (K)	Viela	E_D (K)
H	350	NH ₂	860	CH ₂ N	1610	C ₅	3220
H ₂	450	H ₂ O	4820	CHNH	1260	C ₄ N	3220
C	800	SiH ₂	3190	H ₂ CO	1760	C ₄ S	3500
N	800	C ₂ H	1460	CHOH	1910	C ₂ H ₄	2010
O	800	N ₂ H	1510	HCCN	2270	CH ₂ NH ₂	1810
NA	11800	O ₂ H	1510	HC ₂ O	2010	CH ₃ NH	1760
MG	5300	HS ₂	2300	HNCO	2270	CH ₃ OH	4240
SI	2700	HCN	4170	C ₃ H	2270	C ₃ H ₃	2220
S	1100	HNC	1510	H ₂ CS	2250	CH ₃ CN	2270
FE	4200	HCO	1510	C ₄	2420	H ₂ C ₃ N	3020
CH	650	HCS	2000	C ₃ N	2720	H ₂ C ₃ O	2970
NH	600	HNO	1510	C ₃ O	2520	C ₄ H ₂	2920
OH	1260	H ₂ S	1800	C ₃ S	3000	C ₅ H	3470
C ₂	1210	C ₃	2010	CH ₄	1080	C ₅ N	3930
CN	1510	O ₃	2520	SiH ₄	3690	CH ₃ NH ₂	2010
N ₂	710	C ₂ N	2010	C ₂ H ₃	1760	C ₂ H ₅	2110
CO	960	C ₂ O	2010	CHNH ₂	1510	C ₃ H ₄	2470
SiH	2940	C ₂ S	2500	CH ₂ NH	1560	C ₄ H ₃	2970
NO	1210	OCN	2010	CH ₃ N	1810	CH ₃ CHO	2870
O ₂	1210	CO ₂	2690	C ₃ H ₂	2110	H ₃ C ₃ N	3270
HS	1500	OCS	3000	CH ₂ CN	2470	C ₅ H ₂	3730
SIC	3500	SO ₂	3460	H ₂ CCO	2520	HC ₅ N	4180
SIO	3500	CH ₃	1160	HCOOH	2570	H ₄ C ₃ N	3470
CS	2000	NH ₃	3080	CH ₂ OH	2170	CH ₃ C ₃ N	3880
NS	2000	SiH ₃	3440	NH ₂ OH	2770	H ₂ C ₅ N	4230
SO	2000	C ₂ H ₂	2400	C ₄ H	2670	C ₂ H ₆	2320
SIS	3800	N ₂ H ₂	1210	HC ₃ N	2970	C ₄ H ₄	3220
S ₂	2000	H ₂ O ₂	2520	HC ₃ O	2720	C ₅ H ₃	3880
CH ₂	960	H ₂ S ₂	2600				

^a Modelim II $E_b = 0,3 E_D$.

3.3.2.3. CR inducēto fotonu izraisītā desorbcijas ātruma aprēķināšana

Kosmisko staru inducētie fotoni, absorbējoties ledus molekulās, var izraisīt to disociāciju un desorbciju no virsmas. Desorbcijas ātruma konstanti (Roberts et al. 2007), s⁻¹, aprēķina pēc

$$k_{crpd} = R_{ph} Y_{crpd}, \quad (3.7)$$

kur Y_{crpd} ir desorbcijas efektivitāte – desorbētās molekulas uz vienu krītošo fotonu, bet fotonu trāpījumu biežums puteklim (s^{-1}) ir

$$R_{ph} = F_p \langle \pi a^2 n_g \rangle. \quad (3.8)$$

F_p jeb fotonu plūsma pieņemta $4875 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, kas ir salīdzinoši augstāk par agrākiem CR inducēto fotonu plūsmas vērtējumiem (Roberts et al. 2007), $\langle \pi a^2 n_g \rangle$ ir kopējais putekļu virsmas laukums vienā cm^3 , $2.4 \times 10^{-22} n_H \text{ cm}^{-1}$. Tādējādi procesa ātrums ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) ir

$$\frac{d[i]_g}{dt} |_{crpd} = F_{CR} k_{crpd} n_{i,S}. \quad (3.9)$$

3.3.2.4. Ātruma aprēķināšana desorbcijai, ko rada H_2 molekulu sintēze

Desorbcija molekulu savienošanās reakciju izdalītās enerģijas rezultātā aplūkota 2.6.2.10. apakšnodaļā. Tā ir netermisk process (t.i. nav aprakstāms kā iztvaikošana), un astroķīmijas aprēķinos pieņem, ka tā darbojas līdz noteiktai molekulu adsorbcijas enerģijas robežai. Procesā ātruma konstanti, s^{-1} , (Roberts et al. 2007) aprēķina pēc

$$k_{H_2form} = \frac{\varepsilon R_{H_2}}{n_d}, \quad (3.11)$$

kur R_{H_2} ir ūdeņraža molekulu veidošanās ātrums ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$):

$$R_{H_2} = 3,16 \times 10^{-17} n(H) n_H. \quad (3.12)$$

Desorbcijas efektivitāte ε ir nezināms lielums. Roberts et al. (2007) aplūko gadījumus ar $\varepsilon = 0,01$; $0,1$ un 1 . Modelī I pieņemta H_2 izraisītā desorbcija, kas notiek tikai molekulām ar $E_D < 1210$ (adsorbcijas enerģija no Hasegawa et al. (1992)) ar $\varepsilon = 0,01$, kamēr Modelī II $E_D \leq 1210$ (no Aikawa et al. 1997). Desorbcijas ātrums ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) ir

$$\frac{d[i]_g}{dt} |_{H_2form} = k_{H_2form} n_{i,S}. \quad (3.13)$$

3.3.2.5. Ātruma aprēķināšana tiešai molekulu izsišanai no mantijas ar kosmiskajiem stariem

Šī norise aplūkota 2.6.2.7. nodaļā. Ar Fe-CR triecienu tiešā veidā no mantijas apkārtējā vidē tiek izrauts salīdzinoši niecīgs skaits molekulu, un citi desorbcijas procesi no ārējās virsmas var būt ievērojami efektīvāki (Johnson et al. 1991). Molekulu nonākšana gāzes fāzē šādā veidā ņemta vērā vienīgi molekulām, kas atrodas ledus mantijas tilpumā, jo tas tām ir vienīgais veids, kā nonākt gāzē, apejot ārējās virsmas fāzi, kur tās pārveidojas par virsmas fāzei raksturīgiem savienojumiem. Procesā ātrumu ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) var aprēķināt pēc vienādojuma

$$\frac{d[i]_g}{dt}|_{CRhit} = F_{CR} t_{CR}^{-1} Y_{CRhit} n_{i,M+C}, \quad (3.14)$$

kur Y_{CRhit} ir vienā Fe-CR trāpījumā izsisto molekulu skaits. Pieņemts $Y_{CRhit} = 1000$, kas ir tuvu procesa efektivitātes augstākajai robežai pēc Johnson et al. (1991). Tas ir ievērojami mazāk par molekulu skaitu (ap 10^6), kas desorbējas iztvaikošanas rezultātā pēc Fe-CR izraisītas putekļa uzsilšanas, kā arī pietiekoši maz, lai būtu saskaņā ar priekšstatu, ka CR neveicina raupja, mazblīva ledus veidošanos uz putekļiem (2.7.3.2.apakšpunkts).

3.3.2.6. Ķīmisku eksploziju izraisīta desorbcija

Sprādzieniņi starpzvaigžņu ledū astroķīmijas pētījumos figurē gan kā neatkarīgs desorbcijas mehānisms nelielas putekļa sasilšanas gadījumā, gan arī kā process, kas noved pie molekulu pāriešanas gāzveidā gadījumos, kad uz to iedarbojies kāds ārējs efekts, piemēram, CR vai UV starojums (2.6.2.11.apakšpunkts). Darbā eksplozijas nav iekļautas divu svarīgu apsvērumu dēļ – (1) eksplozija lielā mērā izraisa ledus slānīša ievērojamas daļas sagraušānu, kas ir pretrunā ar novērojamos gūto priekšstatu par blīvu (t.i. ilgstoši pastāvošu) un ķīmiski atšķirīgos slāņos sakārtotu starpzvaigžņu ledu, un (2) šeit izmantotajā modelī tiek pielietots princips, ka fotodisociācijā radušies radikāļi mantijā izreaģē ilgstošā laikposmā, nevis saglabājas ledū, lai pēkšņi atbrīvotu uzkrājušos ķīmisko enerģiju. Pilnvērtīga eksplozijas ietekmes novērtēšana, iespējams, prasa arī komplicētāku matemātisko modeli, jo tā notiek apstākļos, kas nav raksturojami ar modeļa „standarta” gāzes vai cietas fāzes ķīmiskajiem procesiem un var ietekmēt gan ledus, gan gāzes sastāvu.

3.3.3. Ūdeņraža difūzijas ātruma aprēķināšana

Ūdeņraža difūzija caur starpzvaigžņu ledu aplūkota 2.8.3.3., bet tās koncepts iekļaušanai aprēķinu programmā aprakstīts 3.1.2.3. apakšnodaļā. Difūzijas ātruma aprēķins balstās uz priekšstatu, ka H/H₂ ledū pārvietojas, „pārlecot” no vienas adsorbcijas virsmas (resp., modeļa fāzes) uz citu, un ledus režģī pavadītais laiks ir nenozīmīgs, salīdzinot ar laiku, kas pavadīts uz kādas no virsmām. Difūzijas ātrums atkarīgs no koeficienta D (cm² s⁻¹) un difūzijas ātruma konstante (s⁻¹) pēc vienkāršota aptuvena aprēķina (piemēram, Skullerud 1974, Hunter 1977) ir

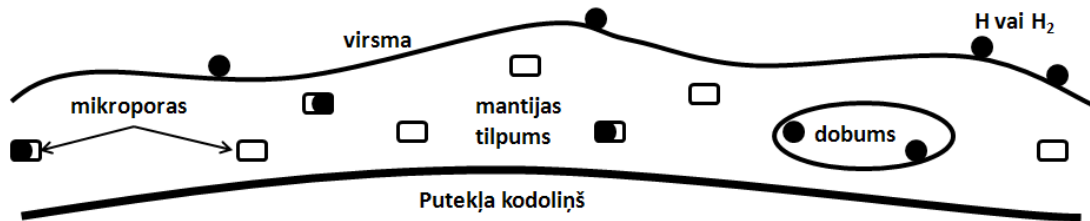
$$k_{diff} = t_{diff}^{-1} = \frac{4D}{L^2}, \quad (3.15)$$

kur L ir difūzijas ceļš, pieņemts līdzīgs pusei no mantijas biezuma, t.i. $\sim 10^{-6}$ cm.

Eksperimentāli izmērīti dati par D starpzvaigžņu ledum atbilstošā materiālā un temperatūrā literatūrā netika atrasti. Ekstrapolējot datus par H₂ difūzijas koeficientu (Strauss et al. 1994, Kalvāns & Shmeld 2010 un 2.8.3.3. apakšpunkts) uz 10 K temperatūru, izmantojot vienādojumu (2.27), iegūst $D_{H_2} = 5,90 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹, bet $D_H = 2,50 \times 10^{-21}$ cm² s⁻¹ pēc Awad et al. (2005). Difūzijas ātrumu (cm⁻³ s⁻¹) aprēķina pēc vienādojuma

$$\frac{d[H/H_2]_f}{d} |_{diff} = P_{diff,f} k_{diff} n_{H/H_2,f}, \quad (3.16)$$

kur ar f apzīmē kādu no trim fāzēm, kur var atrasties H atomi vai molekulas. Šādā veidā iegūtais difūzijas ātrums ir ļoti aptuvenš, taču aprēķinu rezultāti ir tikai nelielā mērā atkarīgi no k_{diff} vērtības daudzu kārtu robežās, kamēr vien H_2 difūzijas ātrums saglabājas būtiski augstāks par citām ledus mantiju ietekmējošajām norisēm.



3.3. attēls. Aprēķinu modelī atveidotais starpzvaigžņu putekļa ledus mantijas modelis ar ārējās virsmas, slēgto dobumu un mantijas tilpuma (mikroporas) fāzēm. Nav mērogā.

3.3. tabula.

Putekļa apvalciņa fāzu īpašības – proporcija, ko tās sastāda no ledus molekulām, udeņraža difūzijas varbūtība un fāzē esošo molekulu disociācijas efektivitāte CR inducētajam UV starojumam.

Fāze	Modelis I, $t_{CR} = 3,16 \times 10^{13}$ s			Modelis II ^a , $t_{CR} = 1 \times 10^{12}$ s		
	% no ledus	P_{diff}	$Y_{dis,tot}$	% no ledus	P_{diff}	$Y_{dis,tot}$
Ārējā virsmā (S)	2	0,5	0,1	1	0,5	0,5
Dobumi (C)	1	0,01	0,05	1	0,1	0,2
Mantija (M)	97	0 ^b	0,001	98	0,01	0,04

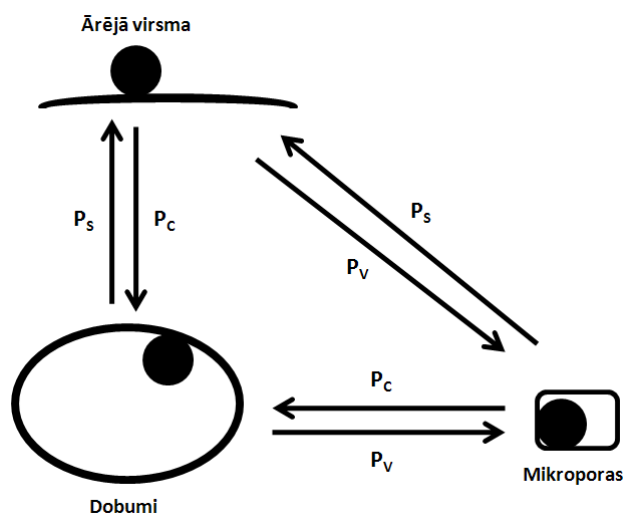
^a Ledus sastāvs Modelim II norādīts, kāds tas sagaidāms pēc līdzsvara stāvokļa sasniegšanas (aptuveni pēc 5×10^{13} s), ko nosaka k_{dig-up} un k_{mantle} , sk. 3.5.2. nodaļu.

^b Difūzija no un uz mantijas tilpuma fāzi (mikroporām) Modelī I nav iekļauta.

Aprēķinu programmā korektai udeņraža difūzijas atveidošanai izmantots mazliet sarežģītāks koncepts kā 3.1.2.3. apakšnodaļā izklāstītais (3.2. att.). Bez ķīmiski aktīvajām ārējās virsmas un slēgto ledus dobumu fāzēm tajā ņemta vērā arī H/H_2 uzskaitēšanās mikroporās – mazos dobumos un nišās amorfajā molekulu režģī, kuri ir pārāk sīki, lai tajos notiktu smago molekulu pārvietošanās pa virsmu, sastapšanās un ķīmiskas reakcijas. Atveidotais mantijas modelis shematiski parādīts 3.3. att.

Varbūtību udeņradim difundēt (atrasties) uz kādas no virsmām var aprēķināt, (1) vadoties pēc virsmas tipa relatīvā laukuma, kā MI vai (2) vadoties pēc iespējas H/H_2 , kas pārvietojas noteiktā virzienā, nonākt uz kādas no virsmām, kā MII. Atbilstošās difūzijas varbūtības P_S , P_C un P_M (uz mikroporu virsmu mantijā) ilustrētas 3.4. att. un to vērtība norādīta 3.3. tabulā. Jāpiebilst, ka aprēķinu rezultāti, ko izraisa difūzijas iekļaušana programmā, ir daudz vairāk atkarīgi no ātruma, ar kādu mantijā notiek ķīmiskie procesi – fotodisociācija un reakcijas, nekā no P_{diff} . Modelī II iekļautajai difūzijai uz mikroporām varbūtība P_M sagaidāma zemāka par P_C , jo ledum kompresējoties, mikroporas izzūd, tāpēc darbā pieņemts, ka $P_M = 0,1P_C$.

Līdzīgi kā par H un H_2 , Modelī II pieņemts, ka spēj difundēt arī deiterijs – D, HD un D_2 . Par D difūziju pieejami vēl mazāk datu kā par H difūziju, tāpēc difūzijas koeficients izotopologiem pieņemts, aptuveni kāds tas varētu būt, balstoties uz pieejamo literatūru par udeņraža izotopologu difūziju kriogēnās temperatūrās (Guil et al. 1973, Kappesser & Wipf 1996, Martin et al. 1996, Forsythe & Makri 1998, Kua et al. 2001 un Coulomb et al. 2003). Ērtības labad D izteikts ar reizinātāju un H vai H_2 difūzijas koeficientu. Modelī pieņemts, ka $D_D = 10^{-7}D_H$, $D_{HD} = 10^{-6}D_{H_2}$ un $D_{D_2} = 10^{-8}D_{H_2}$.



3.4. attēls. Difūzijas shēma starp ārējās virsmas, slēgta dobuma un mikroporu (inerta mantijas tilpuma) fāzēm ledū uz starpzvaigžņu putekļiem Modelim II. P_s – varbūtība H vai H_2 difundējot nonākt uz ārējās virsmas, P_c – varbūtība tiem nonākt uz dobumu virsmas, P_M – varbūtība nonākt uz mikroporu virsmas.

3.4. Aprēķinos iekļautie ķīmiskie procesi

3.4.1. Ķīmisko elementu sastāvs

Modelējot starpzvaigžņu ķīmiju, ir jādefinē koncentrācija elementiem, kas piedalās aplūkotajos ķīmiskajos procesos. Elementu koncentrācija lokālajā kosmosā aplūkota 2.1. apakšnodaļā. Tā atkarīga no elementu kopējās koncentrācijas pērtajā vidē un no to gāzes fāzes iztrūkuma pakāpes (2.1.3.punkts). Izmantotā relatīvā elementu koncentrācija pamatā ņemta no Jenkins (2009). Modelī I iztrūkums nav ņemts vērā (parametrs $F^* = 0$), bet Modelī II ticis pieņemts pilns metālu iztrūkums putekļos ($F^* = 1$), kāds tas ir sagaidāms blīvos molekulārajos miglājos. Visu pētījumos izmantoto elementu (resp., to, kas ietilpst UDFA06 datubāzē) relatīvā koncentrācija norādīta 3.4. tabulā.

3.4.2. Ātruma aprēķināšana reakcijām gāzes fāzē

Gāzveida ķīmiskajām reakcijām izmantota Mančestras universitātes zinātņu un tehnoloģiju institūtā (pastāvēja līdz 2004. gadam) izveidotās astroķīmijas reakciju datubāzes 2006. gada versija, saīsināti UDFA06 (Woodall et al. 2006). Datubāzē ietilpst vairāki reakciju veidi (2.5.2. punkts), kuru ātruma konstante tiek aprēķināta atšķirīgi. Katras reakcijas ātruma konstante uzdota ar tās temperatūras atkarības vienādojumu un trim (vai mazāk) koeficientiem α , β un γ zemāk minētajās formulās. Datubāzē norādīts informācijas avots, datu precizitāte un, vai tie ir iegūti eksperimentāli, kas liecina par informācijas ticamību.

3.4. tabula.

Darbā izmantotā relatīvā (attiecībā pret H) koncentrācija elementiem, kas iekļauti UDFA06 astroķīmijas reakciju datubāzē.

Elements	Koncentrācija vietējā kosmosā ^a (MI dati)	Avots	Gāzes fāzes iztrūkums ($F_* = 1$)	Avots	Sākotnējā sastopamība gāzē ^a (MII dati)
H	1,00	-	0	-	1,0
D	$2,00 \times 10^{-5}$	Prodanovic et al. (2010)	0	-	$2,0 \times 10^{-5}$
C	$2,88 \times 10^{-4}$	Jenkins (2009)	0,39	Jenkins (2009)	$1,8 \times 10^{-4}$
N	$7,94 \times 10^{-5}$	Jenkins (2009)	0,22	Jenkins (2009)	$6,2 \times 10^{-5}$
O	$5,75 \times 10^{-4}$	Jenkins (2009)	0,42	Jenkins (2009)	$3,3 \times 10^{-4}$
Mg	$4,17 \times 10^{-5}$	Jenkins (2009)	0,95	Jenkins (2009)	$2,3 \times 10^{-6}$
Si	$3,55 \times 10^{-5}$	Jenkins (2009)	0,96	Jenkins (2009)	$1,6 \times 10^{-6}$
P	$3,47 \times 10^{-7}$	Jenkins (2009)	0,78	Jenkins (2009)	$7,8 \times 10^{-8}$
Cl	$2,14 \times 10^{-7}$	Jenkins (2009)	0,84	Jenkins (2009)	$3,4 \times 10^{-8}$
Fe	$3,47 \times 10^{-5}$	Jenkins (2009)	0,99	Jenkins (2009)	$2,0 \times 10^{-7}$
S	$2,10 \times 10^{-5}$	Pagel (1997)	0,92	Jenkins (2009)	$1,8 \times 10^{-6}$
F	$3,98 \times 10^{-8}$	Pagel (1997)	0	Snow et al. (2007)	$4,0 \times 10^{-8}$
Na	$2,14 \times 10^{-6}$	Pagel (1997)	0,75	Phillips et al. (1984)	$5,3 \times 10^{-7}$

^a relatīvi, attiecībā pret ūdeņraža koncentrāciju

3.4.2.1. Divu daļiņu reakciju ātruma aprēķināšana

Vienpadsmit reakciju veidi, kas var notikt saduroties divām daļiņām, norādīti 2.5.2.1. apakšpunktā. Šīm reakcijām dotas vērtības trim koeficientiem, ar kuriem ātruma konstanti ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) aprēķina pēc formulas (Woodall et al. 2006):

$$k_{\text{reac}} = \alpha \left(\frac{T_g}{300} \right)^\beta e^{-\gamma/T_g} . \quad (3.17)$$

Reakciju ātrumu ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) aprēķina pēc vienādojuma

$$\frac{d[P]_g}{dt} = k_{eac} n_{I_1, g} n_{I_2, g}, \quad (3.18)$$

kur P ir reakcijas produkts un I_1 un I_2 ir reakcijas izejvielas molekulas.

3.4.2.2. Ātruma aprēķināšana fotodisociācijas reakcijām

Molekulu sadalīšanās starpzvaigžņu UV starojuma ietekmē iespējama gan gāzes, gan cietajās fāzēs (gāzes fāzē notiek arī jonizācija). Tās ātruma konstanti (s^{-1}) aprēķina ar

$$k_{ph.dis} = \alpha e^{-\gamma A_V}, \quad (3.19)$$

(Woodall et al. 2006), un reakcijas ātrums ($cm^{-3}s^{-1}$) ir

$$\frac{d[P]_g}{dt} = k_{ph.dis} n_{I, g}. \quad (3.20)$$

3.4.2.3. Ātruma aprēķināšana kosmisko staru protonu izraisītām reakcijām

Protoni ir CR visbiežāk sastopamās daļiņas, starpzvaigžņu gāzē tie spēj ierosināt molekulu sadalīšanos un jonizāciju. Var uzskatīt, ka šis jonizācijas līmenis saglabājas vienmērīgs visā miglājā:

$$k_{CR.dis} = \alpha. \quad (3.21)$$

Reakcijas ātrumu aprēķina līdzīgi kā fotodisociācijai, pēc vienādojuma (3.20).

3.4.2.4. Ātruma aprēķināšana kosmisko staru inducēto fotonu izraisītām reakcijām

Kosmiskie stari mijiedarbībā ar H_2 molekulām pēc reakciju secības (2.1) spēj radīt UV fotonu lauku miglāja iekšienē. Ātruma konstanti CR-fotonu izraisītajai molekulu disociācijai un jonizācijai aprēķina pēc formulas (Woodall et al. 2006):

$$k_{CRph.dis} = \alpha \left(\frac{T_g}{300} \right)^\beta \frac{\gamma}{1 - \omega}, \quad (3.22)$$

kur $\omega = 0,6$ ir putekļu graudiņu albedo. Reakcijas ātrumu aprēķina līdzīgi kā fotodisociācijai, pēc vienādojuma (3.20).

3.4.3. Ātruma aprēķināšana reakcijām cietajās fāzēs

3.4.3.1. Ātruma aprēķināšana CR inducēto fotonu izraisītajai disociācijai

Var uzskatīt, ka putekļu ledū iekļautās molekulas saglabā ultravioletā starojuma absorbcijas īpašības, kādas tām raksturīgas gāzes fāzē. Pamatojoties uz to, modelī pieņemts, ka molekulu disociācija notiek ar līdzīgu ātruma konstanti, kā tas ir gāzes fāzes gadījumā, saskaņā ar vienādojumu (3.22) (un 3.19 ISM UV starojuma gadījumā), bet jonizācija nenotiek. Katrā no trim cietajām fāzēm disociācija notiek ar atšķirīgu efektivitāti $Y_{dis,tot}$. To iegūst, ņemot vērā (1) iespēju $Y_{ph.trav,f}$ fotonam nonākt līdz molekulai, kas atrodas ledus mantijas dziļumā un (2) iespēju $Y_{dis,S}$, $Y_{dis,M}$ un $Y_{dis,C}$, ka disociācijas produkti saglabāsies, nevis tūlīt atkal rekombinēsies *in situ*. Tādējādi

$$Y_{dis,tot,f} = Y_{ph.trav,f} Y_{dis,f} \quad (3.23)$$

Lai gan ir veikti daudzveidīgi fotolīzes eksperimenti (2.8.3.1.apakšpunkts), šie parametri nav zināmi un darbā tikuši pieskaņoti, lai iegūtu rezultātus, kas aptuveni atbilst novērojumos un eksperimentos izveidotajam priekšstatam par starpzvaigžņu ledus sastāvu, t.i., ķīmisko radikāļu un stabilu molekulu koncentrāciju tajā. MI un MII izmantotās $Y_{dis,tot,f}$ vērtības (3.5. tabula) atšķiras, jo izmantots atšķirīgs t_{CR} , kas nosaka mantijā notiekošo procesu spēju pārstrādāt disociācijā radītos ķīmiskos radikāļus stabilos savienojumos. Modelī II izmantotais $Y_{ph.trav,f}$ atbilst 100 monoslāņu biezas mantijas vidum (resp., zem 50 monoslāņiem), pieņemot, ka starojuma absorbcija katrā monoslānī ir 0,02 (Hartquist & Williams 1990).

3.5. tabula.

Fotodisociācijas efektivitāte molekulām uz putekļiem esošā ledus apvalciņa fāzēs.

Fāze (<i>f</i>)	Modelis I			Modelis II		
	$Y_{ph.trav}$	Y_{dis}	$Y_{dis,tot}$	$Y_{ph.trav}$	Y_{dis}	$Y_{dis,tot}$
Ārējā virsma (<i>S</i>)	1	0,1	0,1	1	0,5	0,5
Dobumi (<i>C</i>)	0,5	0,1	0,05	0,4	0,5	0,2
Mantijas slānis ap dobumiem ^a	0,5	0,02	0,01	0,4	0,5	0,2
Mantijas tilpums (mikroporas <i>M</i>)	0,5	0	0	0,4	0,01	0,004

^a 1% no mantijas molekulām, kas aptver slēgtos dobumus. Šo molekulu disociācijas produkti iekļūst dobumā un kļūst ķīmiski aktīvi (sk. tekstu).

Bez trim modelī pilnīgi iekļautajām ledus fāzēm, kam raksturīga sava molekulu fotodisociācijas efektivitāte, atsevišķi aplūkotas arī molekulas tieši pie slēgto dobumu virsmas. Pieņemts, ka enerģija, ko UV fotona absorbcija piešķir šādai molekulai, tās disociācijas produktus ievada dobumā, t.i. tie maina fāzi no mantijas uz dobumu virsmu un kļūst ķīmiski aktīvi. Šo molekulu koncentrācija pieņemta līdzīga dobumu virsmas fāzes molekulu koncentrācijai, t.i. ap 1 % no ledus molekulām.

Eksperimentos ar H₂O fotodisociāciju ISM atbilstošos apstākļos konstatēts, ka lielākā daļa ūdeņraža, kas atšķelts no 1-3 virsējos monoslāņos esošām molekulām, atstāj ledu, kamēr OH pārsvarā paliek tajā (Andersson & van Dishoeck 2008). Attiecinot līdzīgu uzvedību arī uz citām H saturošām molekulām, modelī pieņemts, ka fotodisociācija virsmas fāzes molekulām vienmēr izraisa atšķelto H un H₂ desorbciju – nokļūšanu gāzes fāzē.

3.4.3.2. Ātruma aprēķināšana virsmas reakcijām

Ķīmiskajām reakcijām starp molekulām un atomiem uz putekļu ārējās virsmas un dobumos ledus slānī izmantots reakciju saraksts no Hasegawa et al. (1992) un Hasegawa & Herbst (1993a). Ātruma konstante (cm⁻³ s⁻¹) reakcijai starp molekulām *i* un *j* tiek aprēķināta pēc

$$k_{ij} = \frac{\kappa_{ij}(R_{diff,i} + R_{diff,j})}{n_d}, \quad (3.24)$$

kur R_{diff} (s⁻¹) ir molekulu difūzijas ātrums uz virsmas. Saskaņā ar vienādojumu (2.21)

$$R_{diff} = t_{diff}^{-1} = N_{s,f}^{-1} t_{hop}^{-1}. \quad (3.25)$$

$N_{s,f}$ ir adsorbcijas vietu skaits vienam puteklim uz kādas no divām ķīmiski aktīvajām virsmām (fāzēm). Ārējai virsmai $N_{s,s}$ vienam puteklim MI pieņemts $1,5 \times 10^6$, bet MII 2×10^6 , lai atspoguļotu ledus virsmas raupjo struktūru. Adsorbcijas vietu skaits slēgtos dobumos $N_{s,c}$ MI un MII pieņemts 10^6 , kas atbilst 1000 dobumiem ar 1000 adsorbcijas vietām katrā. κ_{ij} ir varbūtība notikt reakcijai, molekulām saskaroties, sk. 2.8.2.1. apakšnodaļu un vienādojumu (2.23).

Līdzīgi kā Hasegawa & Herbst (1993a), praktiski reakcijas ātrumu (s^{-1}) aprēķina, izmantojot reakcijas ātruma konstanti, analogi gāzveida reakcijām:

$$\frac{d[P]_s}{dt} = k_f n_{i,f} n_{j,f}. \quad (3.26)$$

Šajā tuvinājumā zināmā mērā tiek ignorēts molekulu dalījums izolētās kopās, un, jo īpaši dobumu reakciju gadījumā. Šādā gadījumā turpmākos pētījumos var būt vēlams izmantot kādu no stohastiskajām reakciju ātruma aprēķināšanas metodēm (sk., piemēram, Garrod et al. 2009).

3.4.4. Deiteriju saturošu savienojumu iekļaušana modelī

Deiterija savienojumu reakciju tīkls Modelim II ir izveidots, sekojot pieejai no Rodgers & Millar (1996). Reakciju ātrums pieņemts līdzīgs analogām reakcijām, kurās piedalās tikai H. Dažādu reakcijas zaru relatīvais svarīgums aprēķināts, izmantojot statistisku pieeju. Piemēram, reakcijā



ja tā notiek molekulas izotopologam, kas satur vienu D atomu CH_2D , zarošanās ceļam (3.28) iespēja notikt ir 1/3, bet ceļam (3.29) 2/3 gadījumu:



Atšķirībā no Rodgers & Millar (1996), vienkāršības dēļ autora darbā izmantota pieeja, ka atsevišķā molekulā netiek izdalīti dažādi H (un D) atomu tipi, atkarībā no to piesaistes kādam no smagajiem atomiem. Piemēram, metanols CH_3OH tiek uzskatīts kā CH_4O . Tas ievērojami samazina programmas datubāzēs iekļaujamo molekulu un reakciju skaitu, paātrinot aprēķinus un rezultātu apstrādi. Vienlaikus šāda pieeja ir korekta un atbilstoša esošajam zināšanu un veikto pētījumu līmenim starpzvaigžņu ķīmijā, jo (1) atsevišķu H atomu liktenis konkrētās reakcijās gandrīz visos gadījumos ir nezināms un (2) tāpat nezināms ir ūdeņraža atomu migrācijas un apmaiņas ātrums vienas molekulas ietvaros ISM apstākļos, kas var mainīt H un D izvietojumu molekulā. Nākotnes pētījumos, visticamāk, jāņem vērā arī H un D izvietojums molekulā, jo

vienas molekulas dažādi H izotopologi ar vienādu D saturu ISM jau tiek novēroti (piemēram, Peng et al. 2012), taču šo reakciju datu iegūšanai nepieciešams plašs eksperimentālais darbs laboratorijās.

Bez virsmas un gāzes fāzu H-D sazarošanās reakcijām darbā iekļautas arī specifiskās deiterija apmaiņas gāzveida reakcijas no Roberts & Millar (2000) un Roberts et al. (2004), kas norādītas 2.5.3. nodaļā. Šīs reakcijas izraisa D paaugstinātu akumulāciju atomārā un H_3^+ izotopologu formā, kas tālāk ietekmē arī citas hidrogenētās molekulas gāzē un uz putekļiem. Aprēķinos iekļaujot D, kopējais atomu, jonu un molekulu skaits MII sasniedz 464.

3.5. Ledus mantijas veidošanās procesu ātruma aprēķināšana

3.5.1. Mantijas veidošanās ātruma aprēķināšana Modelim I

Ledus apvalciņš veidojas, kad uz virsmas molekulām no gāzes fāzes nosēžas un pielīp nākamās molekulas. Jebkura virsmas molekula var arī desorbēties, tādējādi eksponējot uz virsmas molekulu, kas bija zem tās. Šis process modelī aprakstīts tikai tuvināti, pieņemot vienu noteiktu ātruma konstanti k_{mantle} , ar kādu virsmas molekulas pārvēršas par mantijas molekulām. Šīs norises ātrums ir:

$$\frac{d[i]_M}{dt} = k_{mantle} n_{i,S} . \quad (3.30)$$

Modelim I k_{mantle} pieņemts $3,7 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$, ar šādu vērtību mantijas un virsmas visu elementu atomu daudzuma attiecība pie $t = 10^{16} \text{ s}$ ir $\sim 30:1$ (sk. 4.2. tabulu).

3.5.2. Mantijas veidošanās un kompresijas ātruma aprēķināšana Modelim II

Modelī II pieņemts, ka notiek arī apgriezēns process – molekulas no virsmas var pāriet mantijā (vienādojums 3.30) un no mantijas atpakaļ uz virsmas fāzi. Pēdējā procesa ātrumu ($\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) aprēķina pēc

$$\frac{d[i]_S}{dt} = k_{dig-up} n_{i,M} , \quad (3.31)$$

kur k_{dig-up} ir ātruma konstante (s^{-1}). k_{dig-up} tiek saistīts ar izmaiņām, molekulu pārvietošanos mantijā, ko izraisa Fe-CR un citu, mazāk enerģētisku daļiņu trāpījumi un to var izteikt ar vienādojumu

$$k_{dig-up} = t_{CR}^{-1} v^{-1} , \quad (3.32)$$

kur v ir Fe-CR trāpījumu skaits, kuru laikā molekula atgriežas no mantijas uz virsmas fāzi. $t_{CR} v$ ir kopējais vienai reciklēšanai nepieciešamais laiks. Ar k_{dig-up} un k_{mantle} tiek definēts svarīgs aprēķinu parametrs – daudzuma attiecība molekulām, kas atrodas mantijā un uz virsmas, un darbā tiek pieņemts, ka $k_{mantle} = 100 k_{dig-up}$.

Darbā izmantotā vienkāršotā pieeja ļauj izpildīt pētījuma mērķus, taču ir tikai tuvinājums reālajiem apstākļiem. Tā balstās uz pieņēmumu, ka Fe-CR trāpījumu u.c. procesu rezultātā mantijas molekulas tiek uznestas un eksponētas uz ārējās virsmas. Citu autoru darbos Hasegawa & Herbst (1993b) darbā uz virsmas esošās molekulas aprok citas molekulas, kas nosēžas uz putekļa, un ledus apvalciņš ir dalīts striktos

monoslāņos. Šāds mantijas veidošanās procesa apraksts izmantots, pirmkārt, aprēķinu vienkāršības dēļ, otrkārt stingrs dalījums monoslāņos zaudē nozīmi autora veidotajā modelī, kur ledū atrodas dobumi, kas turklāt pastāvīgi tiek pārveidoti, t.i. mantija samaisās (3.1.2.2. apakšpunkts). Bez tam korekti izvēlētas k_{mantle} un k_{dig-up} vērtības ļauj pirmo reizi astroķīmijas modelī iekļaut arī ledus mantijas sablīvēšanās procesu laika gaitā. Šobrīd astroķīmijas modeļos pārsvarā tiek izmantots variants, kurā visas ledus molekulas ietilpst vienā fāzē, kur tās ir pakļautas savstarpējām reakcijām, desorbcijai u.t.t. (Albertsson et al. 2011, Roberts et al. 2007, van Weeren et al. 2009). Domājams, ka ledū esošo molekulu dalījums monoslāņos vai arī ledus mantijas pilnīga samaisīšanās ir divas galējības, ko relatīvi vienkāršāk aprakstīt ar modeļiem. Reāli ledū notiek molekulu kustība, daļēja samaisīšanās, kuras sekas ir ledus sablīvēšanās un segregācija ķīmiski atšķirīgos slāņos (2.7.3. punkts). Šie procesi vienkāršotā veidā iekļauti autora veidotajā 4 fāzu astroķīmijas modelī.

Modelī II izveidotā sistēma atveido uz putekļiem esošo molekulu pakāpenisku pāriešanu no virsmas fāzes mantijas fāzē. Līdzsvars iestājas, kad $k_{mantle}n_{i,S}$ kļūst vienāds ar $k_{dig-up}n_{i,M}$. Pieņemot $v = 5'000$, mantijas (t.sk. dobumu fāzes) un virsmas molekulu daudzumu attiecība (*mantle-to-surface ratio, M/S*) sasniedz aptuveni 100 pēc $\sim 5 \times 10^{13}$ s (4.9. att., 4.3.2.1. apakšpunkts). Tas aptuveni atbilst ledus kompresijas laikam eksotermisku reakciju un CR ietekmē (Palumbo 2006, Accolla et al. 2011), pie tam slēgtās poras tā arī neizzūd. Augsta ledus slānīša porainība faktiski nozīmē lielu virsmas laukumu, resp., ārējās virsmas fāzes molekulu augstu koncentrāciju modelī. Šī koncentrācija samazinās, vienlaikus paaugstinoties mantijas un slēgto dobumu fāzes molekulu koncentrācijai (kas saglabā aptuveni konstantu attiecību $\sim 100:1$). Reāli astronomiskajos novērojumos pētīts tiek tikai starpzvaigžņu ledus sastāvs, bez dalījuma ķīmiski vai fiziski atšķirīgās fāzēs. Šāda laikā mainīga ledus struktūra dod iespēju pētīt, kā ķīmisko sastāvu ietekmē blīvuma izmaiņas ledum. Modelī iekļauts, kā porains ledus (molekulārā starpzvaigžņu gāzes kodola attīstības sākuma stadijās), kurā dominē ārējās virsmas ķīmija, pamazām pārveidojas par blīvu ledu, kura sastāvu pamatā ir noteikušas norises mantijā un dobumos mantijas iekšienē (protozvaigznēs).

4. Darba rezultāti un diskusija

4.1. Izsalšanas modelis (Kalvāns & Shmeld 2012)

4.1.1. Modeļa informācija

Izsalšanas procesu modelis izveidots programmā aprakstīto adsorbcijas un desorbcijas procesu testēšanai un to ietekmes uz gāzes fāzi pētīšanai. Modelim rezultāti iegūti 15 punktos ar integrācijas laiku no $3,0 \times 10^{11}$ līdz $3,3 \times 10^{13}$ s ($\sim 0,01$ līdz 1 Myr) ar konstantiem fizikālajiem parametriem $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$ un $T_d = 10 \text{ K}$. Modelī ietilpst 300 ķīmiskas vielas, no kurām 83 var pāriet cietā fāzē. Aprēķini sākti ar atomāriem elementiem H, He, C, N, O, Mg, Fe, S, Na gāzveidā, kuru koncentrācija attiecībā pret H norādīta 3.4. tabulā (MII). Molekulu nosēšanās un desorbcijas mehānismi un to ātruma aprēķināšana aprēķināti saskaņā ar Modeli II.

Starpzvaigžņu ledus uzkrāj metālu savienojumus, un tajā tie tiek ķīmiski pārveidoti. Attiecībā uz gāzes fāzi tas darbojas kā papildus elementu gāzes fāzes iztrūkumu izraisošs faktors. Izsalšanas un desorbcijas procesi vien izraisa ievērojamas izmaiņas, kā dažādas molekulas veidojas gāzē (Brown & Charnley 1990), kas savukārt, atgriezeniski ietekmē arī cietās fāzes sastāvu. Virsmas reakcijas modelī netiek ņemtas vērā, kas ļauj izsekot, tieši kādas molekulas kādā daudzumā nosēžas uz putekļiem, taču neraksturo reālo ledus sastāvu. Tādējādi šis modelis orientēts tikai uz gāzes fāzes molekulu koncentrāciju izmaiņu aprakstīšanu. Lai to sekmīgi un objektīvi darītu, tiek aplūkoti divi gadījumi – 1. bez izsalšanas, tikai ar gāzes fāzi (G1), un 2. ar molekulu izsalšanu (G2). Modeļa rezultāti palīdz novērtēt, cik ļoti MII aprēķini ir atkarīgi no tajā iekļautajiem virsmas un zemvirsmas ķīmiskajiem procesiem un cik no gāzes fāzes un izsalšanas-desorbcijas norisēm.

4.1.2. Aprēķinu rezultāti

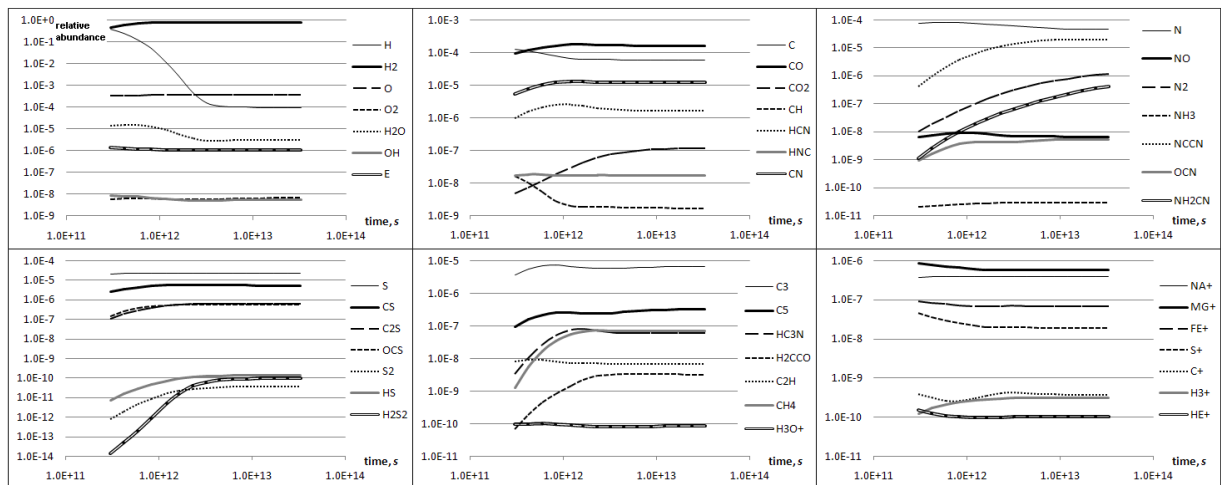
4.1.2.1. Molekulu koncentrācija modeļa 1. gadījumā (G1, bez izsalšanas)

Izsalšana, neskaitot ledū esošos savienojumus, ietekmē arī gāzveidā palikušās vielas daudzumu un sastāvu, un, līdz ar to, arī kopējo dažādu savienojumu koncentrāciju miglājā. Molekulu gāzveida koncentrācijas izmaiņas izraudzītām vielām modelī G1 attēlotas 4.1. att. Pēc laika aptuveni 1 Myr lielākā koncentrācija arvien vēl ir brīviem atomiem, kā arī CO molekulai. O un CO ir galvenās skābekļa formas, ogleklis un slāpeklis nozīmīgā daudzumā atrodas arī savstarpējos savienojumos kā CN, HCN un to reakcijas produkts NCCN. Citas nozīmīgas molekulas ir C₃, N₂, H₂O, C₂S, OCS, NH₂CN, C₅. Elektronu relatīvā koncentrācija gāzē aprēķināta kā $\sim 10^{-6}$, un, atskaitot H₃⁺, biežāk sastopamais molekulārais jons ir H₃O⁺, 8×10^{-11} koncentrācijā, taču gandrīz visu (98 %) pozitīvo lādiņu satur metāliskie joni Mg⁺, Na⁺ un Fe⁺. Šie rezultāti atbilst citiem modeļiem, kas apraksta gāzveida ķīmiju molekulārajos miglājos (Herbst & Leung 1989, 1990).

4.1.2.2. Molekulu gāzveida koncentrācija modeļa 2. gadījumā (G2, ar izsalšanu)

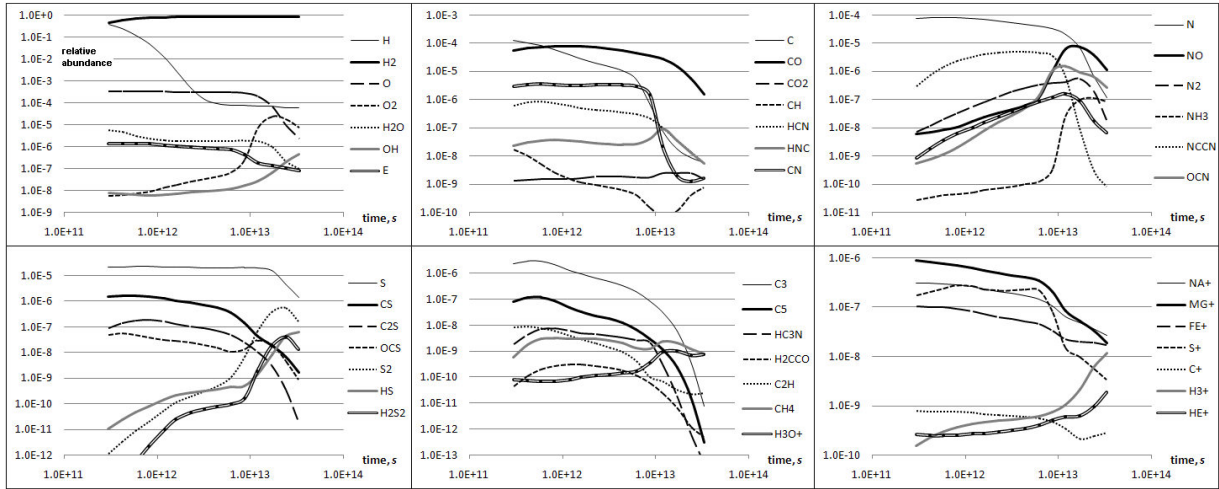
Gāzveida molekulām aprēķinātā koncentrācija atkarībā no laika parādīta 4.2. att. Lai gan visi metāli maina savu fāzi no gāzveida uz cietu, atsevišķām molekulām un joniem koncentrācija gāzē nevis samazinās, bet gan pieaug. Tas lielā mērā saistās ar būtiskām izmaiņām lādiņa sadalījumā, jo viegli jonizējamie Na, Mg un Fe izzūd no gāzes fāzes, kā dēļ samazinās arī kopējā jonizācijas pakāpe un elektronu koncentrācija (tikai 8×10^{-8}), un pozitīvais lādiņš daudz lielākā mērā koncentrējas molekulārajos jonos. Metālisko

elementu joni vēl arvien ir biežāk sastopami, taču nes tikai 76 % lādiņa, un visu molekulāro jonu H_3^+ , H_3O^+ , HS^+ , HCO^+ , $H_3S_2^+$, NS^+ , u.t.t. koncentrācija ir kļuvusi vismaz par kārtu lielāka, dažiem augstāka pat par H^+ un C^+ atomāro jonu koncentrāciju. Mainījies arī relatīvais molekulu/atomu sastāvs. Gan C, gan N, gan O lielākā daļa masas atrodas molekulās – attiecīgi O_2 , CO un NO. Citas svarīgas molekulas ir OH, OCN, S_2 , H_2O , NH_3 , HS, HS_2 , N_2 , NH, H_2S_2 . Visām šīm molekulām, atskaitot CO, N_2 un H_2O , vērojams gāzveida koncentrācijas pieaugums, salīdzinot ar G1. Īpaši augsts tas ir O_2 molekulai, līdzīgi, kā to paredz arī citi miglāju gāzes fāzes ķīmijas kinētikas modeļi, kuri neiekļauj virsmas reakcijas (Goldsmith et al. 2011). Tie ir savienojumi, kuru bojāejas ceļi saistās ar reakcijām ar atomiem un atomārajiem joniem, bet (vai) rašanās ceļi – ar molekulārajiem joniem. Atšķirībā no agrākiem izsalšanas modeļiem, šajā modelī (2. gadījumā) ir iekļauti arī daudzveidīgi desorbcijas procesi, kas atgriezeniski ietekmē gāzes fāzi.

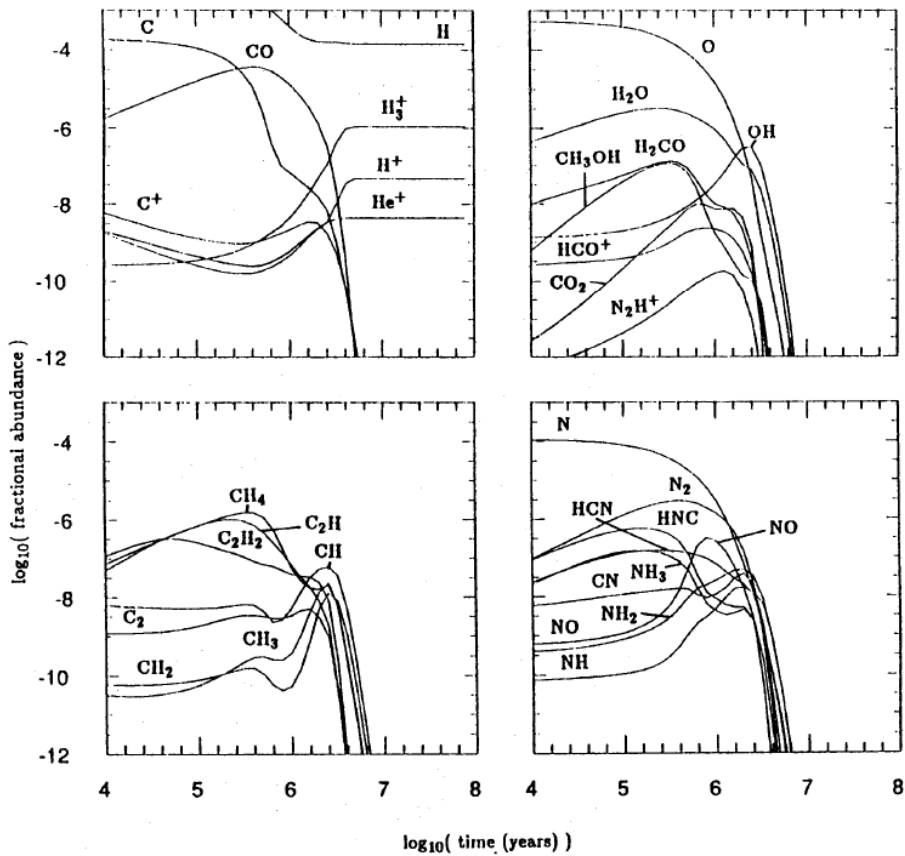


4.1. attēls. Aprēķinātās relatīvās koncentrācijas izraudzītiem savienojumiem gāzveida ķīmijas modelī (1. gadījums, bez izsalšanas procesa). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvās koncentrācijas skalas (ordināta) mērogam.

Mazas molekulas ar augstu adsorbcijas enerģiju, kas ātri izsalst un salīdzinoši grūti iztvaiko, var uzkrāties uz putekļiem. To koncentrācija ledū ir tik augsta, ka desorbcijas dēļ tās ar laiku sasniedz arī neproporcionāli augstu koncentrāciju gāzes fāzē. Šādas molekulas, piemēram, var būt hidrogenēti elektronegatīvi atomi kā OH, H_2O . Tādējādi dēļ tīri fizikāliem molekulu nosēšanās un desorbcijas procesiem paaugstinās metālu molekulās saistītā ūdeņraža daudzums. Realitātē papildus ietekmi vēl dod arī reakcijas uz putekļu virsmas. Tāpēc iegūtie rezultāti modeļiem, kuros iekļauta tikai molekulu nosēšanās (kā Brown & Charnley 1990) vairākos aspektos atšķiras no modeļiem, kuros iekļauta nosēšanās, desorbcija un ķīmiskās reakcijas uz putekļiem (kā Hasegawa & Herbst 1993a). Aprēķinātā molekulu savstarpējā relatīvā gala koncentrācija aptuveni līdzīga izsalšanas modeļiem (pirms pilnīga izsalšanas stāvokļa sasniegšanas, 4.3. att.). Nozīmīgākajām molekulām tā līdzīga arī gāzveida modeļu aprēķinu rezultātiem, kuri veikti ar jau ar ievērojami pazeminātu metālu sākuma koncentrāciju – kāda tā raksturīga blīvos, aukstos miglāju kodolos, kuros notikusi izsalšana (Herbst & Leung 1989). Salīdzinājumam 4.3. att. parādīti aprēķinu rezultāti izsalšanas modelim Brown & Charnley (1990).



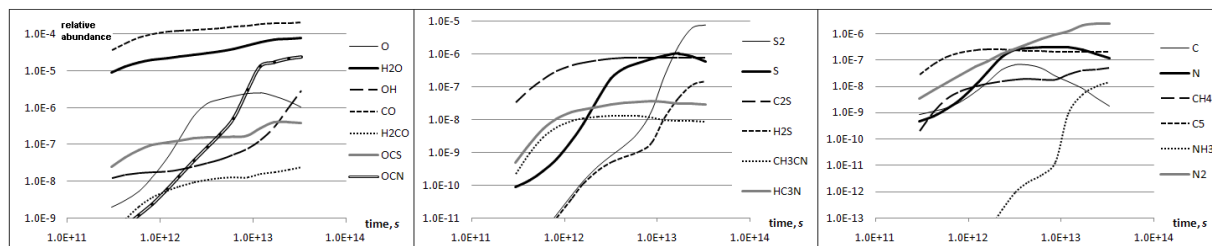
4.2. attēls. Aprēķinātās gāzveida relatīvās koncentrācijas izraudzītiem savienojumiem gāzveida-izsalšanas modelī (2. gadījums). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvās koncentrācijas skalas mērogam.



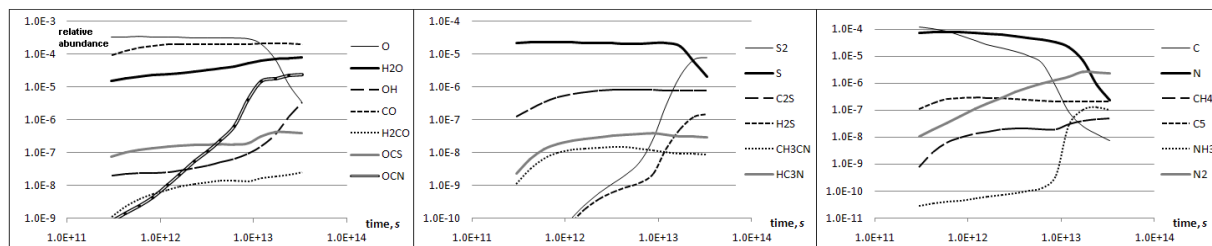
4.3. attēls. Gāzveida ķīmijas – izsalšanas modeļa rezultāti izraudzītiem savienojumiem, pēc Fig. 2, Brown & Charnley (1990). $n_H = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 10 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

4.1.2.3. Molekulu cietās fāzes koncentrācija un kopējā koncentrācija modeļa 2. gadījumā (G2, ar izsalšanu)

Izsalšanas modeli, kurā nav iekļautas virsmas reakcijas, cietās ledus fāzes sastāvs raksturo sasalušās gāzveida vielas sastāvu. Tā kā aktīvi ir gan selektīvi, gan neselektīvi desorbcijas mehānismi, gāzes – ledus sastāva atkarība nav lineāra. No kopējās (gāzveida + cietā fāze) savienojumu koncentrācijas var iegūt informāciju, kā izsalšanas un desorbcijas procesi ietekmē elementu sadalījumu miglājā dažādās molekulās. Ledus sastāvs izraudzītiem savienojumiem parādīts 4.4. att., bet kopējā relatīvā koncentrācija – 4.5. att.



4.4. attēls. Aprēķinātās ledus fāzes relatīvās koncentrācijas izraudzītiem savienojumiem gāzveida-izsalšanas modelī (2. gadījums). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvās koncentrācijas skalas mērogam.



4.5. attēls. Aprēķinātās kopējās (ledus + gāzes fāzes) relatīvās koncentrācijas izraudzītiem savienojumiem gāzveida-izsalšanas modelī (2. gadījums). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvās koncentrācijas skalas mērogam.

Gāzes – putekļu mijiedarbības procesu ieviešana G2 rada augstāku ledus koncentrāciju savienojumiem, kuri ātri tiek atrazti gāzes fāzē, kas raksturīgi mazām molekulām. Tādējādi izsalšana var mazināt ķīmisko daudzveidību miglājos. Lielākā daļa molekulu, kurām iekļauta ledus fāze, izsalušas ≥ 90 % apmērā un daudzām, tai skaitā svarīgajām CO, H₂O, CN, CS, C₃, N₂, HNC un metāliskajiem elementiem Na, Mg, Fe cietās fāzes īpatsvars ir > 99 %. Citas molekulas ar nozīmīgu koncentrāciju ledū ir NO, OCN, S₂, sērūdeņraži, C₅, C₂S, C₃S, OCS, NS, CO₂, SO, H₂CS, CH₄.

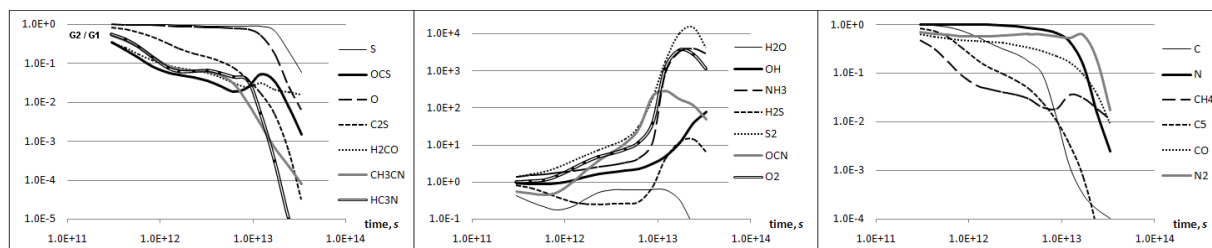
Bez atomiem ir tikai atsevišķi savienojumi (vienkārši slāpekļūdeņraži, ogļūdeņraži, atskaitot metānu), kuriem pie $t \sim 1 \text{ Myr}$ lielākā daļa masas atrodas gāzveidā, nevis ledū. Tā kā modelī nav iekļautas virsmas reakcijas, sarežģītu savienojumu koncentrāciju ledū un gāzē tas ataino nekorekti, salīdzinot ar novērojumiem un modeļiem ar virsmas reakcijām, piemēram, Hasegawa et al. (1992), Hasegawa & Herbst (1993a, b), un modelis ir ierobežots tikai ar gāzes fāzes molekulu sintēzes ceļu un izsalstošās vielas ķīmiskā sastāva pētījumiem. Kopumā galvenie uz ledus izsalušie savienojumi rada iespaidu par augsti oksidējošu vidi, kas, ņemot vērā izsalšanai sekojošo fotolīzi un virsmas reakcijas, spēj izskaidrot tumšajos miglājos novēroto ledus sastāvu ar H₂O, CO un CO₂ kā galvenajiem savienojumiem. Ja kosmosā kādā no PSC

attīstības stadijām nozīmīga daļa skābekļa uz putekļiem izsalst molekulārā formā, ledus sastāvu lielā mērā nosaka tas, kādā mērā O_2 hidrogenējas un kādā mērā tas nodrošina skābekli CO oksidēšanai par CO_2 .

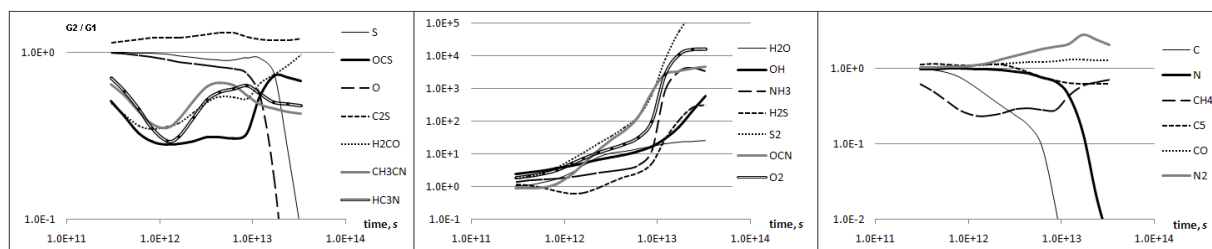
4.1.3. Diskusija un secinājumi par izsalšanas modeļa rezultātiem

Par izsalšanas ietekmi uz gāzveida ķīmijas procesiem var spriest, salīdzinot modeļa G1 un G2 aprēķinātās vielu koncentrācijas. Gāzveida koncentrāciju attiecība G2/G1 grafiski sniegta 4.6. att., kopējo koncentrāciju attiecība sniegta 4.7. att. Visu G2 iekļauto savienojumu, kam ir cietā fāze, relatīvā koncentrācija gāzveidā grafiski sniegta 1. pielikumā, bet ledū – 2. pielikumā.

Tā kā miglājs tiek modelēts ar nemainīgu, augstu blīvumu un zemu temperatūru ap 1 Myr ilgā laikposmā, tas tuvināti ataino gāzi, kas tikai lēnām, netraucēti saspiežas gravitācijas ietekmē un kurā galvenie ķīmiskie procesi norit ātrāk kā globālas fizikālas pārmaiņas (sk., piemēram, Sakai & Yamamoto 2011). Šajos apstākļos ķīmiskās reakcijas konkurē ar molekulu izsalšanu. Nelielas molekulas rodas ātrāk un izsalst ātrāk, taču arī desorbējas vieglāk par smagākām vairāku atomu molekulām, kuru sintēze notiek lēnāk. Lai gan > 95 % metālu jau ir uz putekļiem, molekulu izsalšana pie 1 Myr vēl turpinās, līdzīgi kā tas ir Hasegawa & Herbst (1993a), Brown & Charnley (1990) un Roberts et al. (2007) modeļos.



4.6. attēls. Gāzes fāzes koncentrācijas salīdzinājums – attiecība starp 2. un 1. modeļa gadījumos aprēķinātām izraudzītu vielu gāzveida koncentrācijām (G2/G1). Pievērst uzmanību katra grafika mērogam.



4.7. attēls. Kopējās koncentrācijas salīdzinājums – attiecība starp 2. un 1. modeļa gadījumos aprēķinātām izraudzītu vielu kopējās (gāzes + ledus) koncentrācijām (G2/G1). Pievērst uzmanību katra grafika mērogam.

Kopumā izsalšanas process G2 veicina molekulu rašanos no brīvajiem atomiem daudz lielākā mērā kā G1. Atomi koncentrējas uz putekļu virsmas vienkāršās molekulās ar pāris smagajiem atomiem kā CO , CN , HCN , CNO , O_2 , N_2 , S_2 , C_2S vai arī hidrogenētos savienojumos kā H_2O , OH , NH_3 , H_2S u.c. Lielākais koncentrācijas pieaugums G2, salīdzinot ar G1, vērojams molekulām ar 2 smagajiem atomiem un dažādu ūdeņraža saturu. Daudziem no tiem gāzes fāzes koncentrācija ir lielāka pat kā G1. Relatīvi mazāk koncentrācija augusi sarežģītiem izsalstošajiem savienojumiem ar 4 un vairāk metālu atomiem, un tie arī daudz lielākā mērā koncentrējušies cietajā fāzē, ar kopējo $G2/G1 \ll 1$ daudzām molekulām. Šāds scenārijs

apgrūtina novēroto oglekļa ķēžu molekulu koncentrācijas izskaidrošanu ar gāzes fāzes ķīmijas modeļiem Herbst & Leung (1989), Herbst & Leung (1990). Ar nosēšanās-desorbcijas līdzsvara tuvošanos vairāku izplatīto vienkāršo molekulu (CO, CN, N₂, CS, OCS, C₂S u.c.) kopējā koncentrācija sāk lēnām samazināties, atomiem tiekot pārdalītiem uz citām, tai skaitā daudzatomu molekulām, kas gāzes fāzē sintezējas lēnāk. Tādējādi ilgstoša tumšā miglāja pastāvēšana var veicināt ķīmisko daudzveidību.

Molekulu koncentrācija gāzē un ledū ir mainīga arī pie $t = 1$ Myr, kas liecina par ilgtermiņa nelineāriem nosēšanās un desorbcijas izraisītiem procesiem gāzē, kamēr gāzes fāzes modeļa aprēķinos (1. gadījumam) lielākā daļa savienojumu jau pie 0,5 Myr atrodas stabilā ķīmiskā līdzsvarā (sk. 4.1. att.). Tas ļauj secināt, ka ar gāzes-putekļu mijiedarbību saistīti procesi saglabā ilgtermiņa ietekmi uz vielu koncentrāciju, kas sniedz iespēju spriest par novērota molekulārā starpzvaigžņu objekta vēsturi. Tam gan nepieciešams pilns gāzes un putekļu ķīmijas un fizikas norišu modelis.

Brīvo elektronu koncentrāciju un gāzes jonizācijas pakāpi ievērojami ietekmē gāzē esošo molekulu sastāvs. G2 aprēķinātā elektronu koncentrācija (zem 10^{-7}) ir zemāka kā modeļiem ar virsmas reakcijām (piemēram, Kalvāns & Shmield 2010), jo galvenā molekula gāzē ir O₂, nevis CO. Salīdzinot ar CO, O₂ ļoti neefektīvi sadursmēs pārņem pozitīvo lādiņu no vieglajiem joniem (galvenokārt H₃⁺). Tādējādi līdz metālu atomiem un molekulām, kas ir daudz stabilāki lādiņa nesēji, nonāk daudz mazāka daļa šī lādiņa, pirms notikusi vieglo jonu rekombinēšanās, un kopējais brīvo e^- saturs gāzē ir mazāks.

Līdzīgi kā cietajai fāzei, arī gāzveida ķīmijas kinētikas aprēķinu rezultāti atkarīgi no izmantotā reakciju saraksta. Autora iepriekš veiktajos aprēķinos (LU zinātniskā konference, 2009), kur tika izmantota agrāka *UDFA* astroķīmijas datubāzes versija un elementu kopējās koncentrācijas bez gāzes fāzes iztrūkuma, kā galvenā skābekļa molekula tika iegūta H₂O, nevis O₂. Skābekļa ķīmisko formu nosaka arī O/C koncentrācijas attiecība, taču atomu pārvešana, piemēram, no CO un ar to saistītām molekulām un joniem uz H₂O saistīto molekulu saimi pamatā notiek ar citu metālu (N, Si, S) molekulu starpniecību. Miglāja sastāvu (t.i. galvenokārt C un O sadalījumu dažādos savienojumos) nosaka globāli raksturlielumi, kā O/C attiecība, UV starojuma intensitāte, temperatūra, taču šī sastāva veidošanās ceļus (tātad arī tempu) nosaka retāk sastopamo elementu (N, Si, S, Na, Mg, Fe) koncentrācija, kas veido starpsavienojumus un ietekmē miglāja jonizācijas līmeni.

4.2. Ilga integrēšanas laika modelis (MI, Kalvāns & Shmield 2010)

4.2.1. Modeļa informācija

Lai pētītu gadījumu, kad ledus sastāvu veidojošajos procesos iestāties zināms līdzsvars, MI (3.2.2. punkts) rezultāti iegūti pie liela integrācijas laika, kas salīdzināms ar vesela starpzvaigžņu molekulārā miglāja dzīves laiku. Pieņemts, ka miglājs ir izolēts no starpzvaigžņu UV starojuma, t.i. $A_V \geq 10$ mag. Parametri, kas raksturo dažādos uz putekļiem notiekošos procesus (3. nodaļa), izraudzīti, vadoties no literatūras datiem. Jaunievdumu gadījumā (dobumu veidošanās mantijā, molekulu fotodisociācija zem virsmas, ūdeņraža difūzija) parametri izraudzīti, vadoties pēc literatūras datiem, un, kur tas nav iespējams, vadoties pēc vispārīgiem apsvērumiem, vienlaikus raugoties, lai iegūtu aptuveni ticamus rezultātus.

Modelī iekļauti vairāki pieņēmumi par notiekošajiem procesiem, kam nepieciešams novērtēt ticamību un precizitāti. Svarīgākais jautājums ir, cik tuvu patiesībai izstrādātais slēgto dobumu ķīmijas modelis atspoguļo reālās norises uz starpzvaigžņu putekļiem. Pie noteiktiem ieejas parametriem, kas izmantoti modelī, tas spēj radīt pieņemamus aprēķinu rezultātus, kas lielos vilcienos sakrīt vai ir interpretējami saskaņā ar novērojumiem un citu autoru modeļu rezultātiem. Netiek ņemta vērā iespējamā

H un H₂ uzkrāšanās mikroporās (kas tikusi iekļauta MII), nav zināms kā un vai ledus sastāvu ietekmē iespējamās reakcijas ar ūdeņraža piedalīšanos mikroporās vai pat tieši ledus tilpumā, kamēr H/H₂ difundē cauri ledum. Vispārīgi sagaidāms, ka šie procesi novestu pie ķīmiski saistītā H satura pazemināšanās mantijā un radikāļu koncentrācijas samazināšanās.

Otrs process, kura atainošana lielā mērā balstās uz pieņēmumiem, ir fotodisociācijas efektivitāte ledus tilpumā un uz dobumu sienām esošajām molekulām. MI izveidotā sistēma labākos rezultātus dod, pieņemot, ka mantijā disociācija notiek vienīgi uz dobumu virsmas, bet ne ledus tilpumā. Tas neatbilst realitātei, jo fotodisociācija nav ar virsmu saistīts process, taču šādu pieņēmumu zināmā mērā pamato paaugstināta iespēja reakcijas produktiem amorfajā režģī palikt vienam otra tuvumā un rekombinēties. MII fotodisociācija tilpumā (ar zemu efektivitāti) ir iekļauta, jo modelī pieņemtie jaunākie dati par augstāku Fe-CR trāpījumu biežumu ļauj arī tilpumā radušos radikāļus pārstrādāt atpakaļ molekulās ar reakcijām dobumu fāzē. Šī procesa iekļaušana samazina H saturu, jo atbrīvotie H/H₂ var difundēt no mantijas uz ārējo virsmu un atstāt putekļa graudiņus.

Atšķirībā no izsalšanas modeļa un Modeļa II, kas aplūkoti attīstoties vairākos punktos ar noteiktu integrēšanas laiku, Modelis I aprēķināts tikai pie $t = 10^{16}$ s (317 Myr), kas ir ap 100 reizes ilgāk, kā MII un ievērojami ilgāk arī par PSC pastāvēšanas laiku, lai gan iespējams, ka putekļu ledus mantijas šādu laikposmu (Greenberg 1982). Mantijas ķīmiskās pārstrādes intensitāti mazina pieņemtais zemais Fe-CR trāpījumu biežums putekļiem, kas modelī pieņemts kā izejas vienība mantijas fiziskās pārkārtošanās ātrumam. Dēļ tā k_{act} un k_{inact} (sk. 3.1.2.2. apakšpunktu) ir zemāki un ķīmiskās reakcijas dobumu virsmas fāzē notiek lēnāk. Lai rezultātā mantija nesastāvētu no radikāļiem vai arī dominējoša daļa skābekļa reakcijās nepārietu CO₂ sastāvā, mantijā pieņemta arī zemāka fotodisociācijas efektivitāte (3.5. tabula).

Datorsimulācijas rezultāti ietver (1) gāzes fāzes, (2) putekļu ārējās virsmas, (3) slēgto dobumu virsmas un (4) inertā ledus mantijas tilpuma (kas ietver arī mikroporas) fāzes vielu relatīvās koncentrācijas. Tā kā (3) un (4) atrodas pastāvīgā apmaiņas procesā un pēc modeļa priekšstata ir fiziskā maisījumā, rezultātu analīzes vajadzībām šo fāzu koncentrācija summēta, uzskatot to par vienu, mantijas, fāzi.

4.2.2. Mantijas molekulu koncentrāciju novērtēšana, salīdzinot to ar koncentrāciju uz virsmas

4.2.2.1. Mantijas – virsmas molekulu koncentrāciju attiecība

Šis darbs ir pirmais pasaulē, kurā ar aprēķiniem tiek pētīta starpzvaigžņu putekļu zemvirsmas ledus mantijas ķīmiska pārveidošanās. Izveidotajā modelī izmantota vispārēja pieeja, tas ir nespecifisks gan attiecībā pret kādiem pētāmiem savienojumiem, gan arī novērotiem kosmiskiem objektiem. Ķīmiskie procesi uz putekļiem vairumā citu pētījumu tiek aprakstīti ar reakcijām uz ārējās virsmas, ignorējot procesus, kas notiek zem virsmas mantijā, tādējādi viens no svarīgākajiem šī darba mērķiem ir noskaidrot, vai zemvirsmas procesi atšķirīgā veidā ietekmē ledus sastāvu. Salīdzināšanai var izmantot tiešu mantijas un virsmas fāzu molekulu relatīvo koncentrāciju attiecību, turpmāk tekstā apzīmētu arī par M/S . To aprēķina pēc formulas:

$$"M/S"_i = \frac{n_{i,M}}{n_{i,S}}. \quad (4.1)$$

4.2.2.2. Normalizētā mantijas – virsmas molekulu koncentrāciju attiecība

Ledū uz putekļiem lielākā daļa molekulu atrodas mantijā. Pēc MI nosacījumiem M/S pie $t = 10^{16}$ s molekulām vidēji ir ap ~ 30 (sk. 4.2. tabulu). Šāda attiecība apgrūtina uzskatāmu rezultātu analīzi un interpretāciju. Turklāt, apkopojot aprēķinu rezultātus konstatēts, ka dažādi elementi mantijā, uz virsmas (un gāzveidā) sastopami dažādās proporcijās. Tas nozīmē, ka nav korekti salīdzināt, piemēram, C_5 un O_2 M/S attiecību, jo oglekļa un skābekļa elementu koncentrācija dažādās fāzēs ir atšķirīga. Atšķirības veidojas, pateicoties selektīviem desorbcijas mehānismiem, kas vairāk ietekmē atsevišķus gaistošus savienojumus. Tā kā gan virsmas, gan mantijas molekulas pastāvīgi reaģē ar savas fāzes molekulām, kāda elementa kopējās koncentrācijas samazināšanās ietekmē visas fāzē esošās šo elementu saturošas molekulas, kas iesaistītas kopējā reakciju tīklā. Tādējādi visu vai ļoti daudzu ledū esošu molekulu koncentrācija patiesībā var būt atkarīga tikai no dažiem savienojumiem, kuru desorbcijas ātruma aprēķināšanai izmantotas tikai pāris fizikālas konstantes, E_D un M , un kurām adsorbcijas enerģija E_D zināma ar ierobežotu precizitāti.

Lai izvairītos no iespējamām kļūdām un precīzi un uzskatāmi raksturotu konkrētu molekulu rašanos vai zušanu ķīmiskajās reakcijās ledū, darbā tiek izmantota M/S , kas nav atkarīga no atsevišķu elementu daudzuma uz virsmas vai mantijā. Normalizēto mantijas – virsmas fāzu molekulu koncentrāciju attiecību (*normalised mantle-to-surface ratio, nM/S*) aprēķina, M/S dalot ar vidējo svērto konkrētās molekulas i elementu mantijas-virsmas attiecību $R_{E,i}$. Pēdējo iegūst pēc vienādojuma:

$$R_{E,i} = \frac{\sum_{E_m}^{E_1} (q \times R_E)}{\sum_{E_m}^{E_1} q}, \quad (4.2)$$

kur q ir elementu E_1 līdz E_m skaits molekulā (indekss molekulas formulā). $R_E = M/S_E$ ir katra elementa mantijas-virsmas koncentrāciju attiecība (summējot no visām mantijā un virsmā esošajām molekulām no i līdz j):

$$R_E = "M/S"_E = \frac{\sum_j^i n_M q}{\sum_j^i n_S q}. \quad (4.3)$$

Aprēķinātās R_E vērtības Modelim I norādītas 4.2. tabulā. Piemēram, CO_2 molekulai

$$R_{E,CO_2} = \frac{R_C + 2R_O}{3}.$$

Pilna nM/S aprēķinu formula vielai i ir:

$$"nM/S"_i = \frac{"M/S"_i}{R_{E,i}} = \frac{n_{i,M} \sum_{E_m}^{E_1} q}{n_{i,S} \sum_{E_m}^{E_1} (q \times R_E)}. \quad (4.4)$$

Darbā kā datu analizēšanas rīks izvēlēta tieši mantijas-virsmas (nevis virsmas-mantijas) attiecība, lai vieglāk būtu uztverams, kuras molekulas mantijā (pētāmajā fāzē) tiek ražotas ($nM/S > 1$) un kuras iznīcinātas ($nM/S < 1$). nM/S aprēķināšanā netiek ņemti vērā molekulā esošie H atomi, jo ūdeņradis ar difūzijas palīdzību daudz brīvāk cirkulē starp virsmas un apvalciņa tilpuma fāzi, kā to dara smagie elementi.

Izmantojot *nM/S*, faktiski var uzskatīt, ka salīdzināts tiek viens virsmas molekulu monoslānis ar vienu mantijas molekulu monoslāni, kuru abu sastāvs pilnībā raksturo attiecīgās fāzes sastāvu.

4.2.3. Modeļa I aprēķinu rezultāti

4.2.3.1. Vispārējie rezultāti

Galvenie aprēķinu rezultāti molekulām, kuras ietilpst gan gāzes, gan virsmas un ledus fāzēs, apkopoti 4.1. tabulā. Aprēķinu rezultāti visu molekulu gāzveida relatīvajai koncentrācijai pievienoti 3. pielikumā.

4.1. tabula.

Modelī I aprēķinātās vielu relatīvās koncentrācijas gāzes, ārējās virsmas un ledus mantijas fāzēs, kā arī atbilstošā molekulu *nM/S* attiecība (sk. tekstu). Pēc (Kalvāns & Shmeld 2010), 1. tabula.

Viela	Gāze	Virsmas	Mantija	<i>nM/S</i>	Viela	Gāze	Virsmas	Mantija	<i>nM/S</i>
C	4,56E-09	1,32E-17	2,15E-14	4,62E+01	OCS	2,99E-10	1,54E-16	1,58E-07	2,84E+07
N	1,52E-08	1,25E-14	2,59E-14	6,78E-02	SO ₂	3,09E-12	1,37E-10	5,99E-06	1,25E+03
O	8,83E-08	7,44E-17	2,35E-14	1,01E+01	CH ₃	1,48E-08	2,82E-14	9,05E-12	9,14E+00
Na	4,71E-09	8,23E-08	2,90E-06	1,00E+00	NH ₃	5,81E-08	8,34E-08	2,94E-07	1,15E-01
Mg	1,18E-07	2,01E-06	6,78E-05	1,00E+00	SiH ₃	3,08E-09	1,44E-14	3,08E-07	9,71E+05
Si	1,79E-08	1,21E-14	3,05E-07	1,15E+06	C ₂ H ₂	3,72E-09	1,08E-08	1,94E-05	5,10E+01
S	1,88E-08	1,52E-14	7,44E-07	1,15E+06	H ₂ O ₂	1,08E-08	1,60E-07	7,18E-05	1,43E+01
Fe	1,62E-07	1,81E-06	5,61E-05	1,00E+00	H ₂ S ₂	5,71E-11	5,82E-10	4,47E-07	1,81E+01
CH	6,73E-09	7,95E-20	7,81E-15	2,79E+03	H ₂ CN	9,53E-12	1,27E-20	7,59E-12	1,82E+07
NH	2,37E-08	3,32E-14	1,92E-14	1,89E-02	H ₂ CO	7,70E-08	7,21E-06	1,69E-06	7,03E-03
OH	3,79E-07	3,92E-13	1,61E-07	1,31E+04	C ₃ H	1,22E-09	2,27E-15	5,35E-07	6,72E+06
C ₂	1,54E-09	1,14E-15	2,26E-07	5,63E+06	H ₂ CS	3,50E-09	8,21E-08	2,64E-06	8,29E-01
CN	9,49E-09	2,14E-15	2,00E-06	2,84E+07	C ₄	9,91E-11	1,30E-16	3,47E-08	7,57E+06
N ₂	2,32E-08	3,31E-07	1,42E-05	1,40E+00	C ₃ N	2,31E-11	3,36E-17	2,93E-07	2,56E+08
CO	3,92E-07	1,96E-07	1,73E-05	2,66E+00	C ₃ O	3,06E-11	7,57E-10	3,65E-07	1,41E+01
SiH	5,05E-10	1,24E-14	2,92E-07	1,07E+06	C ₃ S	1,49E-10	1,45E-09	7,24E-08	1,35E+00
NO	8,11E-08	4,12E-13	1,85E-06	1,45E+05	CH ₄	5,68E-08	1,74E-06	4,68E-06	7,65E-02
O ₂	7,34E-08	5,25E-08	2,73E-07	1,66E-01	SiH ₄	6,29E-08	1,29E-06	3,68E-05	1,29E+00
HS	8,58E-09	3,61E-12	6,15E-07	4,02E+03	C ₂ H ₃	1,60E-10	9,65E-15	2,24E-08	6,60E+04
SiC	6,74E-10	8,84E-09	2,33E-07	9,21E-01	CH ₂ NH	1,43E-08	2,14E-07	1,15E-06	1,63E-01
SiO	1,33E-07	1,65E-06	2,67E-05	6,05E-01	C ₃ H ₂	2,60E-09	5,56E-09	6,28E-06	3,22E+01
CS	2,61E-09	5,35E-10	1,06E-06	5,13E+01	H ₂ CN	9,68E-11	1,29E-09	6,70E-06	1,54E+02
NS	2,04E-09	1,28E-10	5,33E-07	1,14E+02	H ₂ CCO	5,20E-10	6,48E-09	1,70E-07	7,75E-01
SO	1,81E-11	9,27E-11	1,46E-06	4,28E+02	HCOOH	1,07E-12	1,31E-11	7,17E-05	1,68E+05
SiS	1,77E-15	1,87E-14	1,88E-07	3,12E+05	C ₄ H	1,84E-09	1,56E-08	3,66E-07	6,66E-01
S ₂	2,22E-09	2,32E-08	3,74E-06	3,81E+00	HC ₃ N	3,88E-10	5,16E-09	1,28E-05	7,31E+01
CH ₂	6,19E-09	1,44E-15	4,31E-14	8,52E-01	C ₅	9,15E-10	3,91E-16	6,25E-09	4,55E+05
NH ₂	7,30E-08	9,41E-14	6,08E-09	2,11E+03	C ₄ N	2,47E-10	2,54E-09	7,15E-08	8,21E-01
H ₂ O	2,84E-07	1,70E-05	2,42E-04	4,53E-01	C ₄ S	3,17E-13	2,86E-12	5,18E-08	4,94E+02
SiH ₂	2,82E-10	1,25E-14	3,05E-07	1,10E+06	C ₂ H ₄	8,64E-09	1,03E-09	3,73E-07	1,03E+01
C ₂ H	6,91E-09	5,95E-15	1,72E-06	8,23E+06	CH ₃ OH	2,58E-10	3,41E-09	3,05E-08	2,69E-01
O ₂ H	5,08E-13	4,45E-14	2,63E-08	1,88E+04	C ₃ H ₃	3,76E-09	1,20E-07	5,88E-08	1,40E-02
HS ₂	1,10E-10	1,14E-09	5,38E-07	1,11E+01	CH ₃ CN	4,06E-11	4,71E-10	5,88E-07	3,71E+01
HCN	3,86E-08	9,45E-07	5,33E-05	1,71E+00	C ₅ H	2,08E-10	6,81E-16	4,28E-08	1,79E+06
HCO	8,30E-09	4,53E-13	6,64E-08	4,41E+03	C ₂ H ₅	4,76E-09	4,10E-07	3,77E-07	2,62E-02
HCS	5,96E-10	1,70E-15	1,08E-11	1,64E+02	C ₄ H ₃	1,77E-09	2,07E-08	6,64E-07	9,11E-01
HNC	2,05E-08	3,07E-07	7,01E-07	6,94E-02	C ₅ N	2,56E-11	1,10E-17	2,46E-08	6,48E+07
HNO	1,44E-08	1,44E-06	6,90E-06	1,55E-01	CH ₃ CHO	1,26E-09	1,54E-08	9,53E-07	1,83E+00

4.1. tabula. Turpinājums.

Viela	Gāze	Virsmā	Mantijā	<i>nM/S</i>	Viela	Gāze	Virsmā	Mantijā	<i>nM/S</i>
H ₂ S	8,06E-09	5,49E-07	6,25E-06	2,68E-01	C ₅ H ₂	6,09E-10	2,30E-08	1,26E-06	1,55E+00
C ₃	1,59E-09	8,85E-16	5,29E-08	1,70E+06	HC ₅ N	4,17E-11	6,21E-10	6,87E-07	3,22E+01
C ₂ N	2,16E-10	2,24E-09	2,66E-06	3,53E+01	CH ₃ C ₃ N	1,72E-14	1,72E-13	2,41E-07	4,08E+04
C ₂ O	2,06E-10	2,12E-09	3,28E-07	4,57E+00	CH ₃ OCH ₃	2,38E-15	2,79E-14	3,92E-08	4,15E+04
C ₂ S	5,84E-10	6,07E-09	2,35E-08	1,03E-01	C ₂ H ₅ OH	4,69E-13	5,16E-12	1,38E-09	7,87E+00
OCN	4,80E-08	4,75E-07	7,81E-06	5,08E-01	CH ₃ C ₄ H	3,93E-13	3,94E-12	5,15E-08	3,72E+02
CO ₂	3,89E-08	6,92E-07	1,64E-04	7,26E+00					

Lai novērtētu, cik daudz kurš elements uzkrājas mantijā, kā arī *nM/S* attiecības iegūšanai, 4.2. tabulā apkopotas kopējā katra ķīmiskā elementa relatīvā koncentrācija mantijas un virsmas fāzēs. Paaugstināts saturs mantijā vērojams C un S, kas abi veido salīdzinoši lielas un smagas molekulas, bet pazemināts – Si, kas saskaņā ar aprēķinu rezultātiem veido salīdzinoši vieglus savienojumus ar ūdeņradi (sk. 4.1. tabulu).

4.2. tabula.

Elementu kopējā relatīvā koncentrācija virsmas un mantijas fāzēs, kā arī to mantijas/virsmas koncentrāciju attiecība $M/S_E = R_E$. Pēc Table 2, Kalvāns & Shmeld (2010).

Elements	Virsmā	Mantijā	R_E
C	1,35E-05	4,73E-04	35,1
N	4,14E-06	1,27E-04	30,7
O	2,98E-05	9,35E-04	31,4
Na	8,23E-08	2,90E-06	35,3
Mg	2,01E-06	6,78E-05	33,8
Si	2,95E-06	6,50E-05	22,0
S	6,89E-07	2,93E-05	42,4
Fe	1,81E-06	5,61E-05	31,0

4.2.3.2. Ūdeņraža saturs virsmas un mantijas fāzēs

4.3. tabula.

Atomārā, molekulārā un metālu molekulās ķīmiski saistītā ūdeņraža relatīvā koncentrācija virsmas un mantijas fāzēs, kā arī to mantijas-virsmas koncentrāciju attiecība. Pēc Table 3, Kalvāns & Shmeld (2010).

	Virsmā	Mantijā	<i>M/S</i>
H ₂	1,17E-05	2,34E-07	2,00E-02
H	1,25E-18	2,17E-20	1,73E-02
H (ķīmiski saistīts)	6,84E-05	1,12E-03	1,64E+01

Ūdeņraža saturam starpzvaigžņu ledū tā atomārajā, molekulārajā un ķīmiski saistītajā formā ir īpaša nozīme, jo H ir svarīgākais reducējošais elements. Pateicoties difūzijai (3.3.3. punkts) tas turklāt ir mobils visā mantijā un tādējādi var radīt atšķirīgu redoks vidi dažāda dziļuma ledus slāņos uz putekļiem. 4.3. tabulā sniegta aprēķinātā ūdeņraža relatīvā koncentrācija virsmas un ledus tilpuma fāzēs. Ķīmiski saistītā ūdeņraža

M/S ir mazāks par metālu R_E (4.2. tabula), kas liecina, ka mantijas molekulās H sastopams retāk kā virsmas molekulās. Tās ir sekas ūdeņraža difūzijai caur ledu; tā kā mantija veidojas no „apraktām” virsmas molekulām, šo abu fāzu sastāvs paredzams līdzīgs. H iztrūkumu mantijā, pirmkārt, izraisa H_2O daudzuma samazināšanās apvalciņā salīdzinot ar virsmu. Pāri palikušais skābeklis lielākoties nonācis CO_2 sastāvā. Šis, iespējams, ir svarīgākais no MI rezultātiem, kas apliecina modeļa spēju ar jaunievedumu palīdzību risināt būtisku astroķīmijas problēmu – CO_2 sintēzes ceļu starpzvaigžņu ledū (2.10.1. punkts) un apliecina, ka pastāv iespēja ledus apvalciņa dažādos slāņos pastāvēt atšķirīgai redoks videi.

4.2.3.3. Modeļa I rezultātu apkopojums

Modelī pielietotā vienkāršotā pieeja galvenokārt dara to par instrumentu, lai rosinātu diskusiju par ūdeņraža difūzijas un CR radītu mantijas pārveidojumu ietekmi uz starpzvaigžņu ledus sastāvu, nevis, lai aprēķinātu konkrētu savienojumu koncentrāciju ISM. Būtisks ierobežojums ir salīdzinoši nelielais reakciju skaits (no Hasegawa et al. (1992) un Hasegawa & Herbst (1993a) datubāzēm) katram savienojumam. Tipiskai ledus fāzes molekulai, piemēram, C_5H_2 vai SO ir viena vai divas CR inducēto fotonu disociācijas reakcijas, un 2-3 reakcijas, kurās šī viela rodas, tāpēc parasti kopā nav vairāk par sešām reakcijām (raššanās un zušanas), kurās iesaistīta kāda konkrēta molekula. Tas ir visai nabadzīgs reakciju saraksts, ņemot vērā arī, ka daudzas no tām ir hidrogenēšanās reakcijas, kam dobumu fāzē ir mazāka nozīme. Tāpēc aprēķinātā relatīvā koncentrācija un nM/S vairākām nozīmīgām molekulām var būt ļoti neprecīza. Elementiem Na, Mg, Si un Fe ir ļoti ierobežots virsmas reakciju saraksts vai arī tā nemaz nav, un to savienojumi rezultātos analizēti netiek.

Kā „standarta” dati rezultātu salīdzināšanai tiek izmantoti aprēķinu rezultāti no (Hasegawa & Herbst 1993b, Table 1, $t = 10^8$ yr). Lai salīdzināšanu veiktu korekti, arī šiem datiem tika aprēķināts nM/S . Tas ir 3 fāzu modelis, kas sastāv no gāzes, putekļu virsmas un mantijas. Salīdzinot ar darbā aprakstīto Modeli I, tam ir vairākas atšķirības – tajā ir iekļautas vairāk cietās fāzes molekulas, taču trūkst CR inducēto fotonu izraisītā molekulu disociācija, dobumu reakcijas un ūdeņraža difūzija, kā arī vairāki molekulu desorbcijas veidi.

Salīdzināšanai aprēķinātie nM/S izvēlētiem savienojumiem MI atainoti 4.8. att. Svarīgākā atšķirība aprēķinu rezultātos ir, ka autora darbā iegūta daudz augstāka koncentrācija oksidētiem savienojumiem. Tie ir galvenokārt CO_2 , $HCOOH$ un mazāk CH_4 ogleklis, SO_2 sēram, HCN , N_2 un mazāk NH_3 slāpeklim. Kopumā MI ieviestās izmaiņas ir veicinājušas hidrogenēto savienojumu mantijā daudzuma samazināšanos un lielāku ķīmisko daudzveidību. Iekļauto fotoreakciju dēļ audzis ir arī radikāļu saturs gan uz virsmas, gan mantijā. Pateicoties daudzveidīgajiem desorbcijas procesiem, kas uz virsmas un ledus tilpumā veidojušās molekulas nogādā gāzē, autora modelim ir labāka sakrītība ar blīvos molekulārajos miglājos novērotajām molekulām gāzes fāzē, ar CO kā dominējošo molekulu, kas arvien vēl nav pilnīgi izsalusi.

Svarīgākie Modeļa I rezultāti ir:

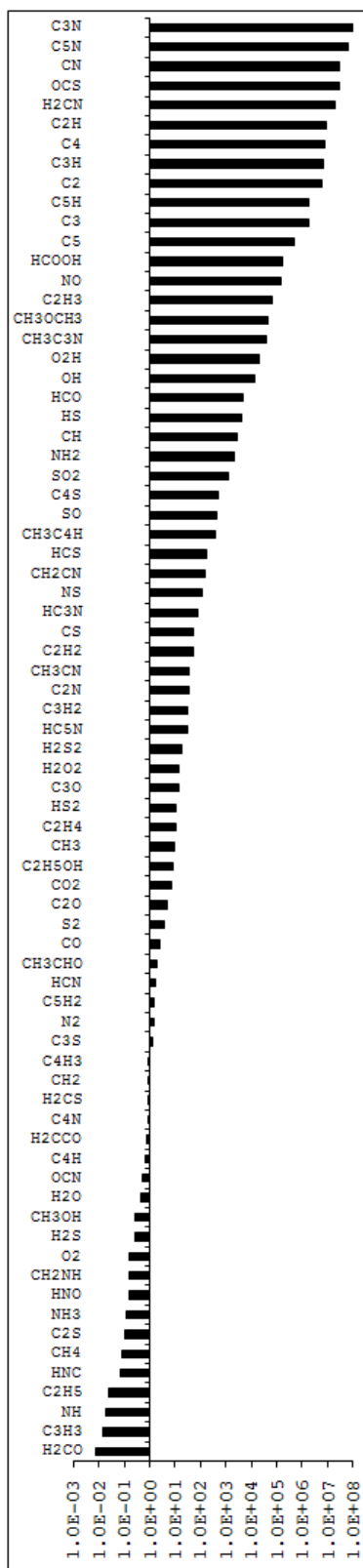
- I. Nozīmīgākās molekulas uz virsmas ir H_2O , H_2CO un CH_4 , bet mantijā – H_2O , CO_2 , $HCOOH$, H_2O_2 (4.1. tabula). Ūdens molekulai ir augstākā koncentrācija gan uz virsmas, gan mantijā, taču molekula, kas satur visvairāk skābekli, mantijā ir CO_2 . Pēc autoru viedokļa tas atspoguļo vispārējās ķīmiskā sastāva pārmaiņas no savienojumiem ar zemu oksidācijas pakāpi (virsmā) uz savienojumiem, kam tā ir augsta (ledus apvalciņā).
- II. Starp savienojumiem, kam $nM/S < 1$, ir vienkāršās hidrogenētās CH_4 , H_2O un H_2S molekulas, kuru koncentrācija ir ļoti augsta. Pat salīdzinoši mazas šo savienojumu daļas ķīmiska pārveidošanās atbrīvo ievērojamu daudzumu attiecīgā elementa atomu, kas var iesaistīties citos – oksidētos vai sarežģītākos daudzatomu savienojumos. Tā kā NH_3 koncentrācija ir zemāka, šis faktors uz slāpekli attiecas ne tik nozīmīgā apmērā.

- III. Augstākās nM/S vērtības ir molekulām, kas radniecīgas cianopoliīniem, kas norāda, ka mantijas fāzes procesi veicina nepiesātinātu savienojumu rašanos. HNC molekula mantijā tiek patērēta un HCN:HNC koncentrāciju attiecība ir 1,9, kas atbilst tumšo kodolu novērojumiem. Atzīmējamas ir augstās nM/S attiecības oksidētiem sēra savienojumiem (OCS, SO, SO₂), lai gan šīs molekulas iesaistītas tikai nedaudzās reakcijās. Sēra oksīdu koncentrācija mantijā pārsniedz H₂S koncentrāciju. Pēc autoru domām ar mantijas ķīmisku pārveidošanās var izskaidrot augsto OCS un S oksīdu koncentrāciju objektos, kuros notikusi ledus iztvaikošana, kā tas novērots, piemēram, Hatchell et al. (1998) un Mookerjea et al. (2007). Paredzams, ka modeļos ar vairākām cietajām fāzēm un pilnīgāku reakciju sarakstu, OCS u.c. sēra savienojumu aprēķinātā koncentrācija būs tuvāka novērotajai.
- IV. Ūdeņraža trūkumam mantijas fāzē ir dažāda ietekme uz skābekļa – oglekļa savienojumu koncentrāciju. HCOOH un HCO molekulām nM/S ir augsts, C₃O, C₂O, CH₃CHO tas ir vidējs, bet CH₃OH un H₂CO tas ir mazāks par 1. Ar zināmu ticamību var apgalvot, ka apstākļi mantijā veicina vāji hidrogenētu molekulu rašanos, par ko liek domāt arī karsto molekulāro miglāju kodolu novērojumi (piemēram, Mookerjea et al. 2007). CH₃OCH₃, C₂H₅OH un H₂CCO molekulām ir pārāk mazs reakciju saraksts un tās šajos apsvērumos netiek ņemtas vērā.
- V. Paaugstināts radikāļu saturs ledū. Brīviem atomiem un vienkāršām vieglām molekulām kā S, C, O, OH, HS, CH vidēji raksturīgs nM/S augstāks par 1. Tie rodas stabilāku molekulu fotolīzē, un, ja uz virsmas esošie atomi var gandrīz momentāni reaģēt un atkal izveidot stabilākus savienojumus, tad atomi, kas ieslēgti mantijas ledus režģī, var reaģēt, vienīgi nonākot dobumu fāzē, un tādējādi tie saglabājas ilgāk. Kopumā radikāļu saturs ledū ir zem 1 %, realitātē tas, iespējams, ir vēl būtiski zemāks, jo modelī tiek izmantots ierobežota apjoma virsmas reakciju datubāze. Arī šajā gadījumā izņēmums ir slāpekļis, atomāram N $nM/S = 0,07$, acīmredzot N ļoti intensīvi tiek saistīts cianīdu tipa savienojumos ar oglekli.

4.2.4. Diskusija par Modeļa I rezultātiem

MI rezultāti vairākos būtiskos aspektos sakrīt gan ar eksperimentāliem, gan novērojumu datiem. Ferrante et al. (2008) un Garozzo et al. (2010) eksperimentos OCS viegli veidojas ledū laboratorijā simulētos ISM apstākļos. OCS molekulai ir viena no pašām augstākajām nM/S attiecībām (4.8. att.), taču jāatzīmē, ka šai molekulai ir nabadzīgs reakciju saraksts. Vairāki avoti (Widicus Weaver et al. 2005, un tur minētās atsauces) min augstu koncentrāciju organiskajiem savienojumiem ar C, O un H vietās, kur notiek ledus pāriešana gāzveidā, kas liek domāt, ka šie savienojumi rodas uz putekļu virsmas. Tas sakrīt ar aprēķinu rezultātiem, kur vairumam līdzīgu savienojumu $nM/S > 1$.

MI aprēķini parāda, ka ūdeņraža difūzija virzienā uz āru no ledus mantijas ir daudz nozīmīgāka kā difūzija uz iekšu. Molekulas, kuras sākotnēji tiek iekļautas mantijā, ir izgājušas virsmas ķīmijas fāzi un ir ar H bagātas. Fotolīze un tai sekojošas reakcijas atbrīvo ķīmiski saistīto ūdeņradi, kurš difundē uz ārējo virsmu un no tās var nokļūt atpakaļ gāzes fāzē. Difūzija no virsmas uz mantiju nemaina ūdeņraža kustības kopējo virzienu.



4.8. attēls. Normalizētā mantijas-virsmas molekulu koncentrāciju attiecība nM/S izvēlētiem savienojumiem Modelim I (no 4.1. tabulā apkopotajiem datiem). Pēc Fig. 1, Kalvāns & Shmeld (2010).

Lai gan difūzijas koeficients amorfā, netīrā ledū, visticamāk, ir mazāks par modeli izmantoto, kas atbilst kristāliskam heksagonālam H₂O, rezultāti ir nejutīgi pret precīzām D_H un D_{H_2} vērtībām par vairākām lieluma kārtām. Tas tā ir, kamēr difūzijas laiks ir daudz īsāks par metālu molekulu uzturēšanās laiku mantijā. Līdzīgi, rezultāti nav jutīgi arī pret precīzām difūzijas varbūtību P_C un P_S (difūzija uz mikroporām MI nav iekļauta, $P_M = 0$) vērtībām, vismaz, kamēr $P_C < P_S$. Domājams, ka ūdeņraža difūzijas virziens pie 10 K nav atkarīgs no D , to nosaka mantijas struktūra – ārējās virsmas gludums un ledus porainība, kā arī fotodisociācijas un H pievienošanās reakciju ātrums.

Brīvie ūdeņraža atomi, ko mantijā rada fotodisociācijas reakcijas, spēj tikai ļoti lēni difundēt un ir reaģētspējīgi. Taču starp molekulām, kas rodas disociācijas rezultātā, vienmēr ir arī H₂, kas ir inertāks un spēj strauji difundēt un pamest mantiju. H saturam mazinoties, metāns un citi piesātināti ogļūdeņraži pārveidojas par oglekļa oksīdiem, cianopoliēniem un citiem H-nabadzīgiem oglekļa ķēžu savienojumiem. Arī ūdens zaudē H, bet pāri palikušais skābeklis veido savienojumus ar citiem metāliem, šajā modelī tas ir galvenokārt CO₂, bet ir arī savienojumi ar N un S (4.8. att.).

Modeļa rezultātos CO₂ sasniedz augstu koncentrāciju ledū, attiecība CO₂:H₂O ≈ 0,6 ir augstāka, par to, kas novērota kosmosā (2.7.1.punkts). Pieļaujot intensīvāku mantijas pārstrādi ar disociējošo starojumu, kā arī lielāku dabu molekulu īpatsvaru X_{cav} , CO₂ koncentrācija var būt pat ievērojami augstāka par to, kāda tā ir H₂O un citām molekulām, tas, līdz ar radikāļu daudzumu ir viens no faktoriem, kas praktiski ierobežo brīvību Y_{dis} un X_{cav} izvēlē. Līdzīgi kā daudziem citiem savienojumiem, ir tikai nedaudz reakcijas, kurās CO₂ ir iesaistīts, tā vienīgā zušanas reakcija ir CR inducētā fotodisociācija. Dēļ niecīga reakciju saraksta, kas izraisa attiecīgo molekulu pārprodukciju, no aprēķiniem tika izslēgtas arī oglekļa ķēdes ar 6 un vairāk atomiem. Reāli šādu molekulu koncentrāciju samazinātu reakcijas ar radikāļiem (t.sk. ar H) mantijā. Hasegawa et al. (1992) un Hasegawa & Herbst (1993a) izmantotajā reakciju sarakstā vairumam radikāļu, kam trūkst vajadzīgu virsmas reakciju, ir ar vispārējo formulu MH_x, kur M ir C, N, O, S vai Si. Šie radikāļi autora izmantotajā modelī rodas fotodisociācijas rezultātā. Reakcijas starp daudzatomu molekulām un vismaz vairākiem svarīgākajiem radikāļiem ir ļoti vēlams iekļaut nākotnē izmantotos ISM ledus ķīmijas aprēķinos.

Atšķirības dažādu elementu koncentrācijā (4.2. tabula) pilnībā skaidrojamas ar selektīviem desorbcijas mehānismiem, kā desorbcija pēc Fe-CR trāpījuma puteklim vai dēļ H + H reakcijā izdalītās enerģijas. Desorbcija no putekļa aizvada gaistošākus savienojumus (ar mazāku E_D), un elements, kura būtiska daļa atrodas gaistošā molekulā, ledū būs mazāk sastopams. Savukārt elementi, kas dotajos apstākļos viegli spēj veidot masīvas, „lipīgas” molekulas, ledū var uzkrāties. Oglekļa daudzums mantijā ir augsts, jo tas veido stabilas atomu ķēdes, kā arī smago CO₂ molekulu, bet sēram tas ir augsts, pateicoties pat vienkāršu S savienojumu augstajai adsorbcijas enerģijai (sal. 3.2. tabulu).

Ar ūdeņradi nabadzīgi apstākļi var veicināt daudzveidīgāku ledus ķīmisko sastāvu, kā tas šobrīd tiek uzskatīts. MI tas visuzskatāmāk redzams ar C-O savienojumiem. Pēc aprēķinu rezultātiem mantijā visvairāk koncentrācija pieaug (1) nosacīti sarežģītiem vairākatomu un (2) oksidētiem savienojumiem. Ja šo raksturojumu attiecina uz smagākiem, ķīmisko elementu sistēmas 3. perioda elementiem, var domāt, ka nozīmīga daļa Si, P un S starpzvaigžņu ledū būs augsti oksidētā stāvoklī, veidojot molekulās daudzas saites. Stipras neorganiskas skābes, vai skābes ar saistītām organiskām grupām, šo skābju sāļi, esteri un anhidrīdi ar amīdiem, spirtiem, karbonskābēm, peroksiskābēm utt. var būt daži no savienojumiem, kas sastopami ledū uz putekļiem blīvos molekulāros kodolos un kuru pastāvēšanu pieļauj H trūkums mantijā. Lai modelēšanas ceļā novērtētu šo vielu koncentrāciju, nepieciešams ievērojami paplašināts virsmas ķīmisko reakciju saraksts.

Saistībā ar minētajām vielām, balstoties uz MI rezultātiem darba autori (Kalvāns & Shmeld 2010) piedāvā savu skaidrojumu novērojamajam sēra „iztrūcumam” tumšajos miglājos (2.10.2.punkts, sk., piemēram, Palumbo et al. (1997), Wakelam et al. (2004), Goicoechea et al. (2007)). Augstā nM/S vērtība sēram augstākajā oksidācijas pakāpē, kas iekļauta modelī, t.i. SO_2 , kā arī citu oksidētu molekulu daudzums dod pamatu pieņēmumam, ka apstākļi ledus mantijā ir piemēroti dažādiem oksidētiem S savienojumiem, kas vispārīgi var tikt aprakstīti kā sērskābes un sērpaskābes atvasinājumi. Tie ietver šo skābju esterus, sulfīn- un sulfonskābes, sulfoksīdus, sulfonus, peroksisērskābes, tioskābes, sulfamīdus un sulfimīdus, to (organiskus) atvasinājumus un minēto skābju sāļus. Daudzas no šīm molekulām ir stabilas pie 273 K un sagaidāms, ka būs stabilas arī pie 10 K, ja vien spēj veidoties starpzvaigžņu apstākļos. Šīm vielām vēl pieskaitāmi arī organiskie nepiesātinātie tioli, tioēteri, tioketoni, kā arī molekulas ar O-C-S atomu virknējumu, oglekļa disulfīds CS_2 un savienojumi ar S-S saiti. Vairāki no šiem savienojumiem jau novēroti rodami, ar jonizējošu starojumu apstarojot SO_2 un H_2S saturošus starpzvaigžņu ledus analogus (Garozzo et al. 2010). Autoru ideja ir, ka ievērojams daudzums (piemēram, 40 %) sēra atomu ir izkaisīti starp lielu daudzumu dažādu molekulu, kurām katrai atsevišķi ir niecīga koncentrācija, kas tādējādi ir ļoti grūti tieši novērojamas. Turpinot, lai izskaidrotu, kālab līdzīgas molekulas nav novērotas gāzveidā, domājams, ka šīs molekulas gāzes fāzē netiek sintezētas un, kad ledus pāriet gāzveidā, tās strauji iet bojā temperatūras un UV starojuma iedarbībā, kā arī reakcijās ar ūdeņradi un radikāļiem. Kā šo molekulu fragmenti karstajos kodolos ir novērojami SO , SO_2 , CS un OCS (Wakelam et al. 2003, Wakelam et al. 2004, Chandler et al. 2005, Jiménez-Serra et al. 2005, Mookerjee et al. 2007), pie tam SO_2 un, īpaši, SO koncentrācija raksturīga augstāka kā H_2S un salīdzināma ar OCS . Līdzīgs efekts ar elementa izkliedēšanos dažādos savienojumos, lai gan mazākā mērā, sagaidāms arī fosforam, kam arī raksturīga daudzveidīga ķīmija.

Šādai hipotēzei var iebilst, ka „pazudušais” sērs tumšajos kodolos ledū pastāv oksīdu formā. Tomēr šādu pieņēmumu neapstiprina ledus novērojumi (piemēram, Palumbo et al. 1997). Ir labi zināms, ka sēra oksīdi viegli saistās ar ūdeni, kas ir dominējošā molekula uz putekļiem, veidojot skābes un hidratātus, tāpēc pēc autora viedokļa S veido augstāk minētos komplicētos savienojumus līdzās citiem, vienkāršākām un pazīstamākām, t.sk. ISM novērotām molekulām. Daži pētījumi (Palumbo et al. 1997, Ferrante et al. 2008) OCS molekulas, kurās sērs ir ar zemu oksidēšanās pakāpi, veidošanos saista ar ledu, kurā ir maz ūdens. Iespējams, ka sēra skābju atvasinājumi rodas ledū, kurā H_2O ir pārākumā, kas fotolīzes rezultātā nodrošina oksidējošu vidi.

4.2.5. Secinājumi no Modeļa I

- I. Saskaņā ar izveidoto modeli, kas balstās uz vairākiem pieņēmumiem, ir ļoti iespējams, ka ķīmiskajiem procesiem zem starpzvaigžņu putekļu ledus slānīša ārējās virsmas ir nozīmīga loma tumšu, blīvu molekulāro miglāju kodolu ķīmijā.
- II. Kā svarīgs šos procesus ietekmējošs faktors, kam nepieciešams pievērsties turpmākos pētījumos, ir ūdeņraža difūzija caur ISM ledu. Difūzija un CR inducēto fotonu izraisīto molekulu disociācija nodrošina H kopumā uz ārpusi vērstu H kustību no ledus mantijas zemvirsmas slāņiem, turklāt, jo blīvāka, ar mazāk porām ir mantija, jo H aiziešana no mantijas notiek efektīvāk. Apstākļos ar H trūkumu tiek ierosināta daudzveidīgāka savienojumu ķīmija, kuros lielu nozīmi spēlē augsti oksidētas molekulas, kas var palīdzēt izskaidrot vismaz dažu blīvā ISM un protozvaigznēs novēroto savienojumu koncentrāciju.
- III. Modelis, kas balstīts uz konceptu par ķīmiskām reakcijām slēgtos dobumos var vismaz daļēji aprakstīt ledū notiekošās pārvērtības starpzvaigžņu apstākļos.

- IV. Fe-CR trāpījumi putekļiem var būt cēlonis fiziskām ledus mantijas struktūras izmaiņām, taču enerģija, ko pievada vieglo CR daļiņu un CR inducēto UV fotonu trāpījumi, putekļa atomu kodolu radioaktīvā sabrukšana, eksotermiskas reakcijas ledū var nodrošināt struktūras izmaiņas ar līdzīgu ietekmi uz ķīmiskajiem procesiem.
- V. Virsmas un ledus tilpuma ķīmisko norišu kombinācija var radīt daudzveidīgus savienojumus ledus fāzēs. Šo procesu pētīšana novedīs pie precīzākiem PSC un protozvaigžņu sastāva skaidrojumiem.
- VI. Turpmāki pētījumi ir vajadzīgi, lai gūtu vairāk informācijas par MI iekļautiem faktoriem, kas ir tikuši tikai aptuveni novērtēti. Tie ietver fotodisociācijas un desorbcijas efektivitāti, H un H₂ difūzijas koeficientu un mehānismu ISM ledus analogos, ledus slāņa biezumu, dobumu formu, izmēru un skaitu mantijā, reakciju mehānismu mantijā, selektīvu desorbcijas mehānismu īpašības, utt.
- VII. Ķīmiski aktīva ar H nabaga vide ledū var izskaidrot grūtības konstatēt sēra molekulas blīvajos starpzvaigžņu miglājos. Putekļu ledus mantijās daudzveidīgā S ķīmija dod iespēju rasties dažādām S molekulām (pārsvārā oksoskābju atvasinājumiem) ar zemu H saturu un katrai atsevišķi pārāk mazu koncentrāciju, lai šobrīd būtu iespējams tās novērot. Augstā S oksīdu koncentrācija zvaigžņu veidošanās vietās var būt sekas šo savienojumu nonākšanai gāzes fāzē.

4.3. Ledus mantijas modelis pētījumiem atkarībā no laika (Modelis II, Kalvāns & Shmeld 2013)

4.3.1. Modeļa informācija

MII ir Modeļa I turpinājums (sk. 3.2.3.punktu), iekļaujot pētījumus laika dimensijā, deiterija ķīmiju (2.5.3., 3.4.4.), kā arī uzlabojot MI izmantoto mantijas veidošanās, ūdeņraža difūzijas (3.3.3., 3.4. att.) un ledus fāzes fotodisociācijas simulāciju atbilstoši esošiem priekšstatiem par starpzvaigžņu ledu. Tas izmanto to pašu mantijas veidošanās aprakstu, ko izsalšanas procesu pētījumu modelis (4.1.). MII mērķis ir (1) izpētīt zemvirsmas ķīmisko procesu ietekmi uz ledus molekulu relatīvo koncentrāciju laika griezumā un (2) noteikt šo procesu vispārējo ietekmi uz molekulu deiterija bagātinājuma pakāpi R_D , t.i., vai R_D ledus molekulām samazinās vai palielinās. Veikts arī aprēķināto gāzes fāzes koncentrāciju apskats.

Lai gan MII aprēķināts ar integrācijas laiku līdz ~ 3 Myr ($\sim 10^{13}$ s), kas atbilst domājamam putekļu ledus maksimālajam netraucētas pastāvēšanas ilgumam, astrofizikāli nozīmīgi rezultāti iegūti arī izmēģinājuma aprēķinā ar $t = 10^{15}$ s (~ 30 Myr). Šī aprēķina rezultāti aplūkoti atsevišķā nodaļā (4.3.4.).

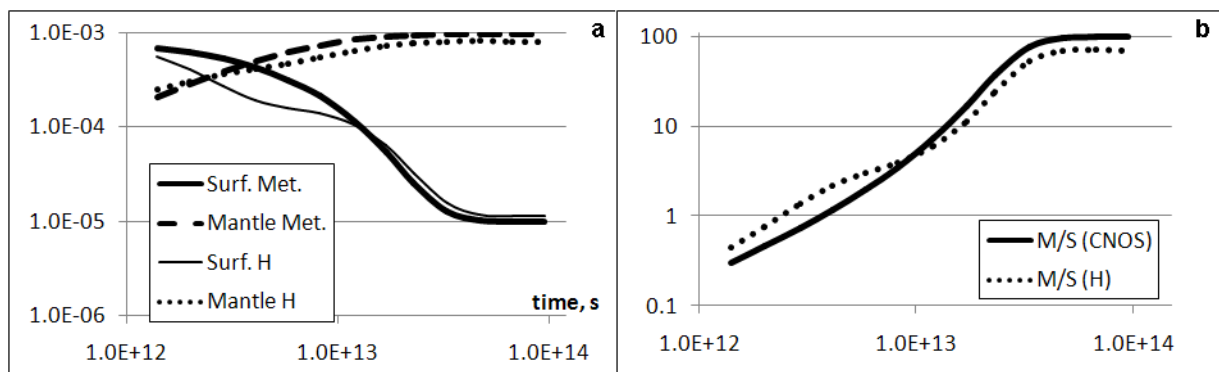
4.3.2. Vispārējie rezultāti

4.3.2.1. Mantijas struktūras evolūcija

Izmantotajā modelī mantijas struktūru raksturo mantijas tilpumā un uz ārējās virsmas esošo atomu kopējās koncentrācijas attiecība (M/S). Fizikāli ārējās virsmas atomu daudzums raksturo virsmas gludumu, mantijas porainību (ar ārpusi saistīto dobumu daudzumu). Modelī pieņemts, ka uz slēgto dobumu virsmas esošo atomu daudzuma proporcija ir nemainīga (~ 1 %) attiecībā pret mantijas tilpumā (amorfajā režģī) esošo atomu skaitu. 4.9. att. parādīts, kā laika gaitā ķīmiski aktīvajiem mantiju veidojošajiem metālu atomiem mainās kopējā relatīvā koncentrācija mantijas un virsmas fāzēs, līdzīgi arī ķīmiski saistītajam H. Virsmas koncentrāciju samazināšanās un mantijas fāzes koncentrāciju augšana ataino (simulē) mantijas kompresiju laika gaitā, t.i. ārējās virsmas ķīmiskajiem procesiem pakļauto molekulu skaita samazināšanos.

Pēc 4.9. att. izmantotajiem datiem var secināt, ka aptuveni līdzsvara stāvoklis mantijas veidošanās procesā ir iestājies tikai pēdējos divos laika soļos, kad mantiju veidojošo aktīvo metālisko elementu C, N, O un S kopējā M/S_{CNOS} atšķirības kļuvas mazākas par $\sim 1\%$. Pie $t = 6,7 \times 10^{13}$ s $M/S_{CNOS} = 99,9$, pie $t = 9,5 \times 10^{13}$ s $M/S_{CNOS} = 100,5$, bet pie $t = 10^{15}$ s, kas nosacīti ir vēl 6-7 laika soļus uz priekšu (ar reizinātāju 1,42; 3.2.3. punkts) $M/S_{CNOS} = 101,0$ (sk. arī 4.3.4. nodaļu). Arī atbilstošās kopējās metālu relatīvās koncentrācijas mantijas un virsmas fāzēs $n_{M,CNOS}$ un $n_{S,CNOS}$ pie $t \geq 6,7 \times 10^{13}$ s mainās nelielā, zem 1% apmērā, kas liecina par aptuveni asimptotisku līkni vai arī svārstīšanos nelielā vērtību diapazonā ($n_{M,CNOS}$ gadījumā).

Ķīmiski saistītā H relatīvā koncentrācija mainās nozīmīgākā mērā kā metāliem. Mantijā $n_{M,H,\text{ķīm}}$ pēdējā aprēķinu solī turpina samazināties, bet $n_{S,H,\text{ķīm}}$ aug. Interesanti, ka pie $t = 10^{15}$ s $n_{M,H,\text{ķīm}}$ ir ievērojami pieaudzis par $\sim 8\%$ (sīkāk 4.3.4. nodaļā).



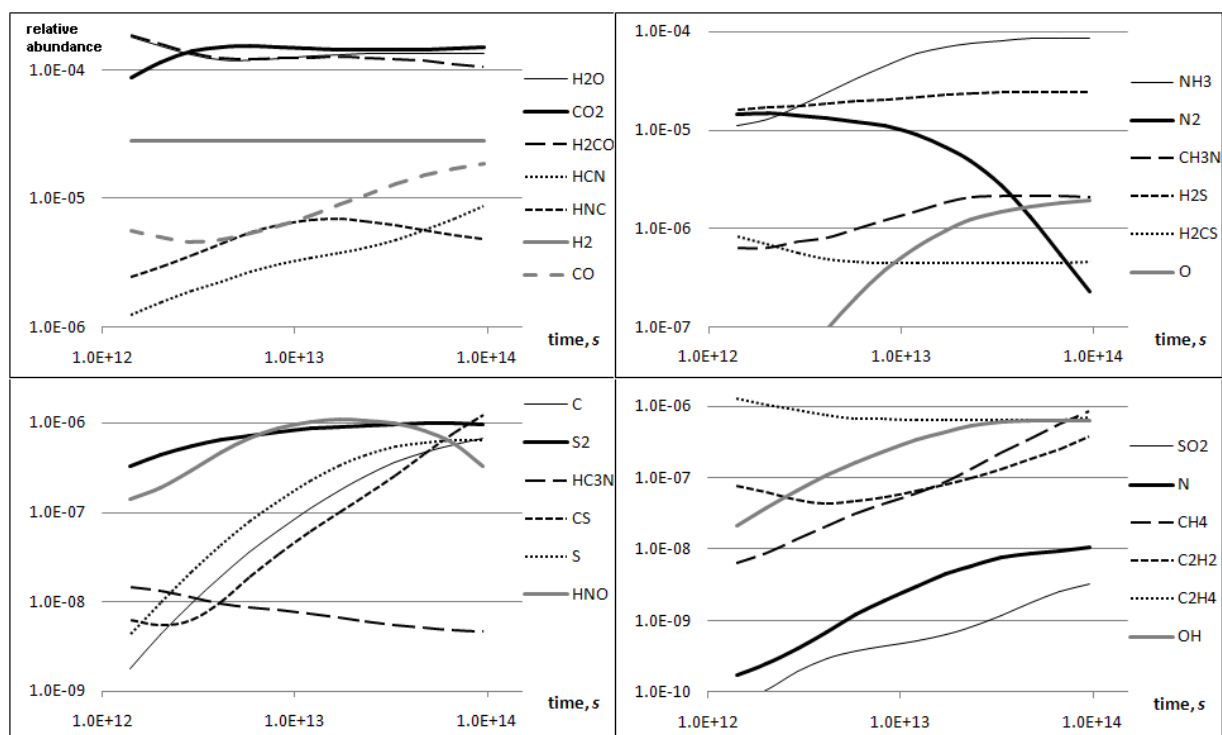
4.9. attēls. Mantijas fāzu izmaiņas laikā Modelim II, kas raksturo tās struktūras izmaiņas. **a:** kopējā mantiju veidojošo elementu (metālu) C, N, O un S, kā arī kopējā metālu molekulās ķīmiski saistītā H relatīvā koncentrācija mantijas un virsmas fāzēs. **b:** mantijas-virsmas koncentrāciju (M/S) attiecība metālu elementiem un ūdeņradim.

4.3.2.2. Cietās (virsmas, ledus) fāzes vielu aprēķinātās koncentrācijas analīze

Ledus fāzē svarīgākās vielas ir nelielas molekulas. Augstākā relatīvā koncentrācija ir H_2O , CO_2 , H_2CO , kā arī NH_3 , H_2S un CO . Aplūkotā laika intervāla sākuma posmā augsta koncentrācija ir arī N_2 molekulai. Brīvu atomu u.c. radikāļu (O, C, S, OH, NH_2 , NH) kopējā koncentrācija ir mazāka par 1% un tie satur vēl mazāku daļu metālu atomu, jo CO_2 , CO u.c. molekulās tie ir divi vai vairāki. Radikāļiem raksturīga augoša koncentrācijas līkne un augsts nM/S .

Mantijai raksturīgs pazemināts ūdeņraža saturs. Sākot no $t \sim 10^{13}$ s, $M/S_H \approx 0,7M/S_{CNOS}$ (sk. 4.9. att. b), kas nozīmē, ka metālu molekulās ķīmiski saistītais H vienā mantijas slānī ir tikai $\sim 70\%$ no tā, kas ir vienā virsmas slānī. Tas galvenokārt saistīts ar salīdzinoši mazāku koncentrāciju apvalciņa tilpumā (t.i. augstāku nM/S , 4.11. att.) izplatītākajām H saturošajām molekulām H_2O , H_2CO , NH_3 , H_2S . H saturošām molekulām ar mazāku koncentrāciju nM/S var būt gan lielāks, gan mazāks par 1 un kopējais H saturs ledus fāzēs nav būtisks to koncentrāciju ietekmējošs faktors. Koncentrāciju attiecība hidrogenētām un bez-ūdeņraža (vai ar mazāku H saturu) molekulām $HNO:NO$, $HNC:CN$, $HNC:CN$ mantijā ir lielāka par 1, bet $C_2H_4:C_2H_2$, $H_2CS:CS$, $H_2S_2:S_2$ – mazāka par 1.

Galvenie MII aprēķinu rezultāti – savienojumu relatīvā koncentrācija ledus fāzē – izvēlētiem savienojumiem grafiski parādīta 4.10. att. (visiem cietās fāzes savienojumiem – 4. pielikums), bet nM/S attiecība – 4.11. att. (visiem savienojumiem – 5. pielikums).

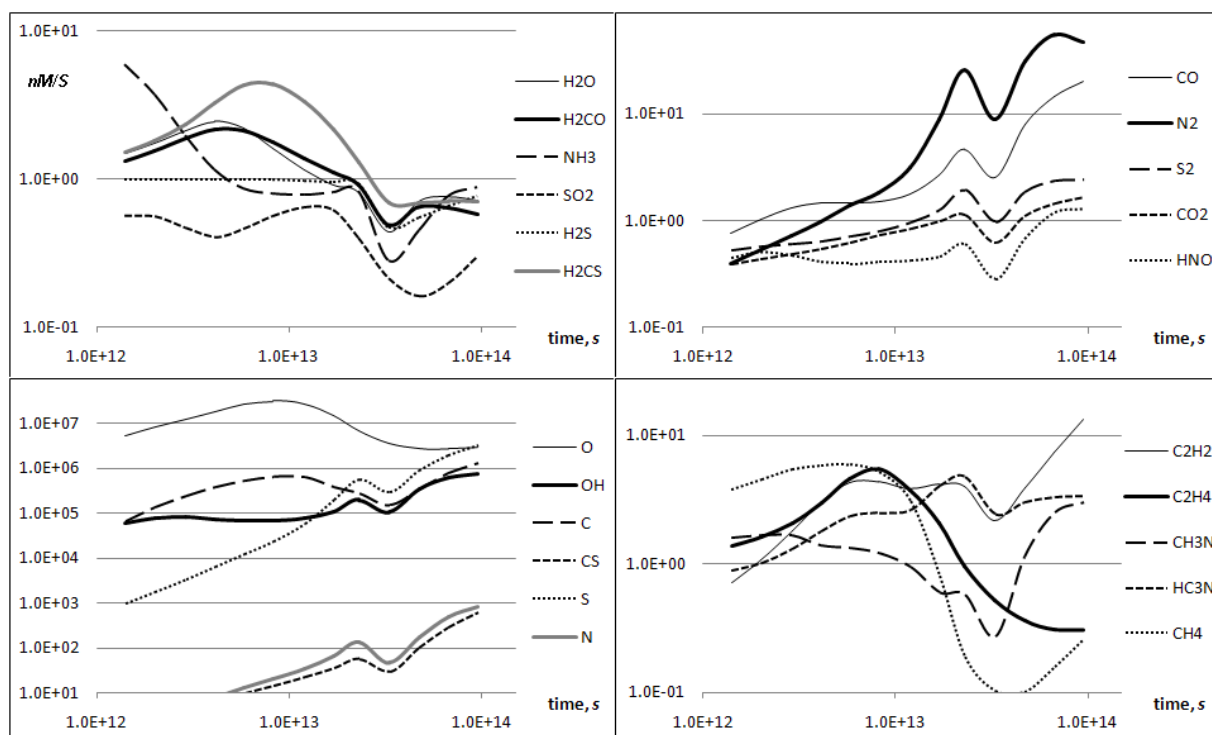


4.10. attēls. Aprēķinātās cietās fāzes (virsmā + mantijā) relatīvās koncentrācijas izraudzītiem savienojumiem Modelī II. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērsts uzmanību katrā grafika relatīvās koncentrācijas skalas (ordināta) mērogam.

Oglekļa monoksīds, ir svarīgākā gāzveida molekula un pēc izsalšanas modeļa rezultātiem (4.2. apakšnodaļa) ir galvenā forma, kādā uz putekļiem izsalst C un O. Uz putekļiem tas var pievienot gan ūdeņradi, gan skābekli un pārvērsties par H_2CO un CO_2 . Modelī formaldehīds ir svarīgākā CO hidrogenētā forma, bet metanolam, kas ir nozīmīgākais CO hidrogenēšanās produkts ISM (2.7.1., 2.9.2.3. punkti), aprēķinātā koncentrācija ir niecīga, jo Hasegawa et al. virsmas reakciju sarakstā iztrūkst formaldehīda reakcijas ar H.

Ierobežotā reakciju saraksta dēļ mazu koncentrāciju aprēķinu rezultātos sasniedz arī OCS, kas ir vienīgā līdz šim starpzvaigžņu ledū novērotā sēra molekula. Tā kā tās vienīgā rašanās reakcija ir $\text{O} + \text{CS}$, tās koncentrācija (un nM/S) korelē ar CS, taču ir par vismaz 4 kārtām zemāka.

Tomēr OCS ir starp molekulām ar augstāko nM/S . Citas molekulas, kuru koncentrācija mantijā ir ļoti ievērojami augstāka kā uz virsmas ($nM/S > 100$), ir CN, HCS oglekļa ķēdes C_4 , C_3H , C_3H_2 , C_3 , C_2 , C_2H , C_2H_3 , C_3N , kā arī mazāki radikāļu tipa savienojumi C, N, O, S, CH, CH_2 , NH, NH_2 , OH. Tās ir vielas, kas tieši vai pastarpināti radušās CR inducēto fotonu izraisītajā stabilāku molekulu disociācijā un nav spējušas izreaģēt, jo ķīmisko pārvērtību ātrums mantijā ir ievērojami lēnāks, kā uz ārējās virsmas. No izplatītākajām molekulām augstākais nM/S ir CO, kas arī galvenokārt ir H_2CO un CO_2 disociācijas produkts.



4.11. attēls. Aprēķinātā normalizētā mantijas-virsmas koncentrāciju (nM/S) attiecība izraudzītiem savienojumiem Modelī II. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika nM/S skalas mērogam.

Pazemināts ūdeņraža saturs un H_2O un CO_2 kā dominējošās molekulas atbilst gan MII ($t \sim 10^{14} \text{ s}$), gan MI rezultātiem. Lai gan Modelī I augstākā koncentrācija ir aprēķināta H_2O , citas galvenās molekulas tā rezultātos satur mazāk H, kā MII rezultātos. Atšķirības abu modeļu rezultātos ir galvenokārt dēļ ~ 100 reizes lielākā integrācijas laika MI, kā arī MII ieviestā inerto mantijas tilpuma molekulu fotodisociācijas procesa. MI aprēķinātais sēra savienojumu sastāvs (ar līdzīgu koncentrāciju H_2S , SO_2 , SO , H_2CS , CS) ledū labāk saskan ar novērojumiem nekā MII, kur dominē H_2S . Tas un MII rezultāti pie $t = 10^{15} \text{ s}$ (4.3.4.punkts) var liecināt par intensīvākām ķīmiskajām norisēm mantijā, kas pagūst ievērojami izmainīt S sadalījumu molekulās, pirms radusies protozvaigzne ledu iztvaicē. Tās var būt kosmisko staru izraisītās ķīmiskās izmaiņas (2.8.3.4. apakšpunkts), kā arī izmaiņas, kas saistāmas ar periodu, kurā ledus uzsilis līdz $\sim 20 \text{ K}$ (pirms sākusies CO u.c. gaistošu vielu iztvaikošana).

Svarīgākā atšķirība starp mantijas tilpuma un virsmas fāzes sastāvu ir CO hydrogenēšanās produktu daudzums. Uz virsmas H_2CO relatīvā koncentrācija pārsniedz pat H_2O koncentrāciju, kamēr mantijā tā ir ievērojami mazāka, kas daudz vairāk atbilst realitātei. Tomēr arī ledū kopumā hydrogenēta CO daudzums ievērojami pārsniedz novēroto $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ 100:4 attiecību, domājams, nepilnīgās reakciju datubāzes dēļ.

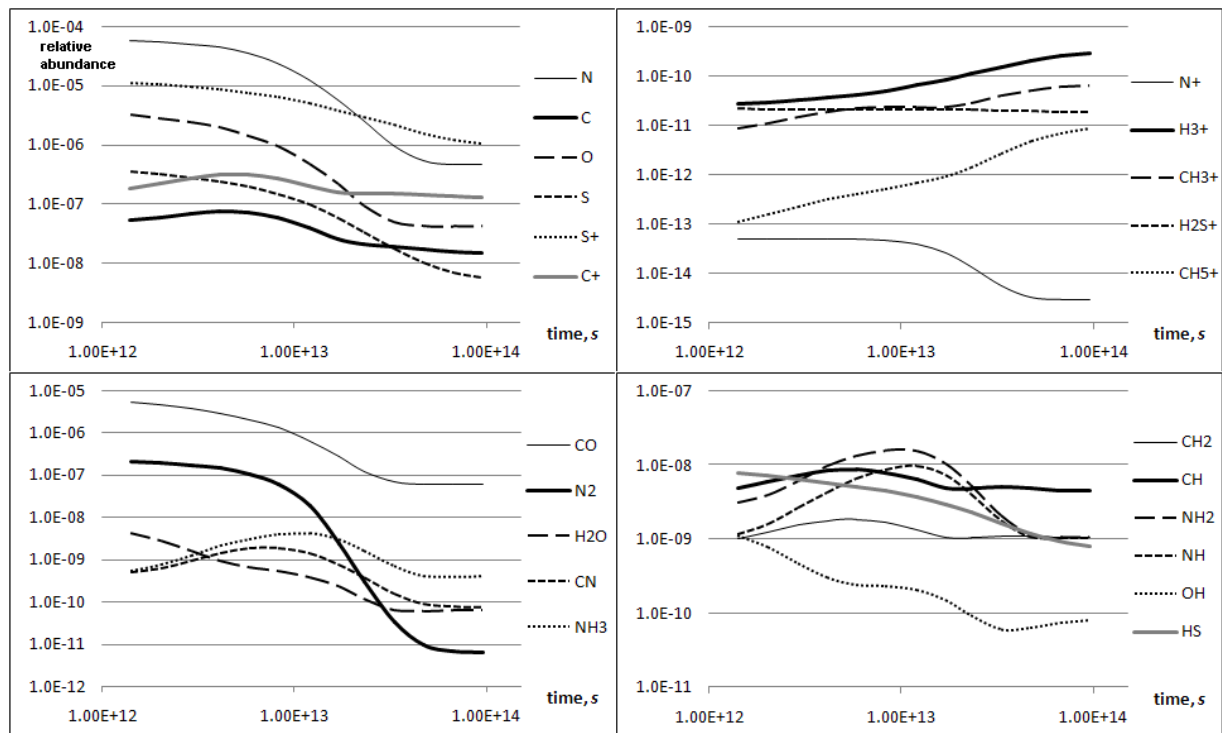
4.3.2.3. Aprēķinu rezultāti vielām gāzes fāzē

MII rezultāti gāzes fāzes relatīvo koncentrāciju aprēķināšanai nosacīti var tikt uzskatīti par turpinājumu izsalšanas modeļa rezultātiem (4.1.apakšnodaļa), kur aplūkots 1. gadījums ir bez izsalšanas un cietās fāzes, 2. gadījums ar izsalšanu, taču bez virsmas reakcijām, un 3. gadījums (MII) ar izsalšanu un virsmas reakcijām. Aprēķinu rezultāti parādīti 4.12. att.

Salīdzinot (pie $t = 3,3 \times 10^{13} \text{ s}$) MII rezultātus ar izsalšanas modeļa G2 rezultātiem gāzes fāzei (4.2. att.), MII mazāka daļa metālu atrodas gāzes fāzē. Tas skaidrojams ar molekulu (īpaši H_2O , CO_2), kam piemīt

augstāka E_D , veidošanos virsmas reakcijās. MII lielākā daļa atomu gāzē atrodas neitrālu vai jonizētu brīvu atomu formā, bet molekula ar augstāko koncentrāciju ir CO, nevis O_2 , kas daudz vairāk atbilst astrofizikālajai realitātei. MII ir ievērojami augstāka jonizācijas pakāpe ($n_{e, MII} \sim 30 n_{e, Izs G2}$) ar S^+ un C^+ kā galvenajiem joniem. Iespējams, tā saistīta ar reakciju $H_3^+ + CO$, kas notiek daudz efektīvāk kā $H_3^+ + O_2$. Tādējādi augsta CO molekulas koncentrācija ļauj daudz raitāk (salīdzinot ar augstu n_{O_2}) pārdalīt pozitīvo lādiņu no nestabilajiem vieglajiem joniem (ar H un He) uz stabilākajiem metālu joniem. MII galvenās molekulas ir CO un hidrogenēti C, N, O un S atomi, kas vairāk atbilst novērojumiem nekā izsalšanas modelī iegūtās augstās koncentrācijas molekulām kā O_2 , NO, OCN, S_2 ; var secināt, ka ķīmiskie procesi uz virsmas aktīvi līdzdarbojas arī gāzveida vielu sastāva veidošanā.

HCN:HNC molekulu koncentrāciju attiecība ledū kļūst lielāka par 1 tikai pie $t > 1$ Myr, kas ir saskaņā ar novērojumiem, ka šī attiecība pieaug, miglājam evolucionējot (2.9.4.2. apakšpunkts). Gāzes fāzē tā ir ap 2/3, kas arī ir saskaņā ar novērojumiem, kur $[HCN]/[HNC] < 1$, līdz objektā izveidojas centrālais spīdekļis.



4.12. attēls. Aprēķinātā gāzes fāzes relatīvā koncentrācija izraudzītām vielām Modelī II. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvas koncentrācijas skalas mērogam.

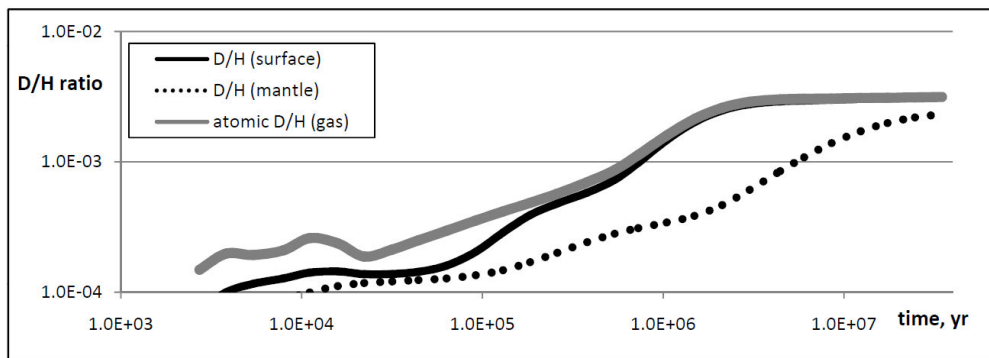
4.3.3. Aprēķinu rezultāti un diskusija par deiteriju saturošiem savienojumiem

Modelī II pieņemts, ka H un H_2 deiterija analogi arī difundē starp trīs ledus fāzēm un to difūzijas koeficients ir par 6 – 8 lieluma kārtām mazāks kā D_{H_2} un D_H (3.3.3.punkts). Lēnākai D kustībai ir divu veidu sekas – tas lēnāk sasniedz līdzsvaram tuvu stāvokli starp dažādām fāzēm un tas lēnāk nonāk pie potenciālajiem reakciju partneriem. 4.13. att. parādīta metālu molekulās ķīmiski saistītā D un H koncentrāciju attiecība virsmas un mantijas fāzēs. Redzams, ka uz ārējās virsmas D bagātinājuma pakāpe

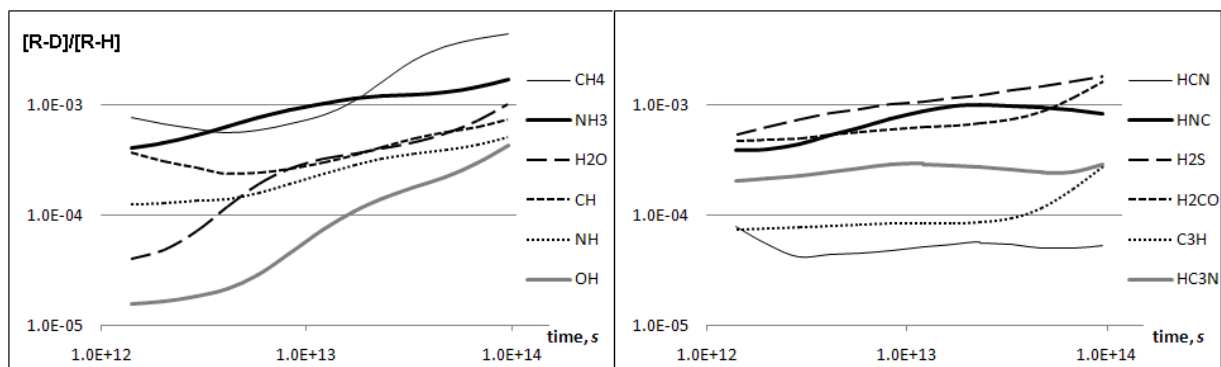
R_D molekulās ir jūtami lielāka kā mantijā. Abās fāzēs tā ir ievērojami augstāka par modeli pieņemto kosmisko D/H daudzuma attiecību 2×10^{-5} . Tātad kopumā, pēc modeļa rezultātiem, kad virsmas molekulas tiek apraktas un nonāk ledus apvalciņa tilpumā, tās ķīmisko pārmaiņu rezultātā zaudē ievērojamu daļu virsmas reakcijās piesaistītā deiterija, kas ar laiku progresē, vismaz aplūkotajā posmā līdz 3 Myr. Tomēr kopumā D/H attiecība ir augoša gan virsmas, gan mantijas fāzēs. Vairumā gadījumu D saturošu savienojumu relatīvā koncentrācija korelē ar to protija analogiem (4.15. att.).

Vairumu ledus molekulas var iedalīt trīs vispārējās klasēs – ar augstu ($\sim 10^3$ un vairāk), vidēju (virs ~ 1) un zemu (zem ~ 1) nM/S . D bagātinājuma pakāpe, relatīvā koncentrācija un nM/S izvēlētām molekulām un to D analogiem no visām trim klasēm redzama attiecīgi 4.14., 4.15. un 4.16. att.. Visu molekulu monodeiterija izotopologu D bagātinājuma pakāpes grafisks atainojums atkarībā no laika pievienots 6. pielikumā.

Kopumā no visām mantijā esošajām H saturošām vielām augstākais R_D ir H atomiem, kam D:H aug no ~ 2 līdz > 200 pie $t \sim 3$ Myr. Savukārt zemākais tas ir H_2 molekulām ar $HD:H_2 \sim 3,2 \times 10^{-5}$, kas ir pat vēl zemāk kā šo molekulu gāzes fāzes daudzuma attiecība. No metālu molekulām MII aplūkotā perioda beigās augstākais R_D ir ogļūdeņražiem un citām organiskām molekulām ar salīdzinoši augstu H saturu (CH_4 , C_2H_4 , CH_2NH , CH_3CN , CH_3OH , H_2CO u.c.), kā arī H_2S un NH_3 . Zemākais R_D ir radikāļiem, HCN , H_2S_2 , un organiskiem savienojumiem ar zemāku H saturu kā HC_3N , C_4H , C_3H , C_2H , $HCOOH$ (sk. 6. pielikumu).



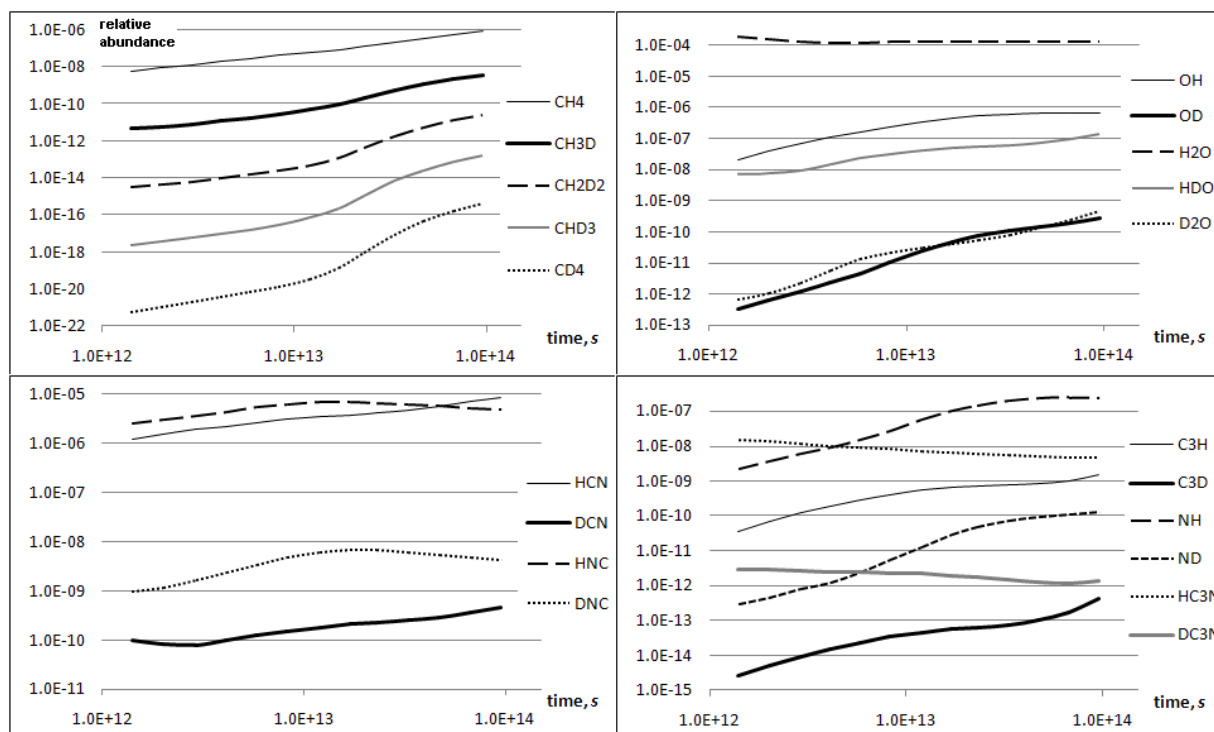
4.13. attēls. Metālu molekulās ķīmiski saistītā ūdeņraža un deiterija MII aprēķinātā koncentrāciju attiecība virsmas un mantijas tilpuma fāzēs, kā arī atomārā D un H koncentrāciju attiecība gāzes fāzē. Pievērst uzmanību abpusēji pagarinātajai laika skalai (šeit gados) grafikā.



4.14. attēls. MII aprēķinātā savienojumu deiterija bagātinājuma pakāpe R_D . Koncentrācijas attiecība izotopologiem – molekulai ar 1 D atomu un molekulai bez D atomiem (piemēram, CH_3D/CH_4). $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

R_D vērtību dažādām molekulām var izskaidrot, pieņemot, ka savu augstāko D saturu tās sasniedz reakcijās gāzes fāzē un uz ārējās virsmas. Virsmas fāzē R_D ar nelielu aizturi (4.13. att.) kļūst līdzīgs gāzes fāzes $[D]/[H]$ attiecībai. Līdzīgi tā tas notiek arī mantijas fāzē, taču šai gadījumā aizture ir lielāka par simulācijā pētīto laikposmu (sk. 4.3.4. punktu).

Aizture saistīta ar to, ka ledus sākotnēji izveidojas no gāzes molekulām, pie zemas D bagātinājuma pakāpes un zemas atomārā D/H proporcijas. Daudzos gadījumos, īpaši radikāļiem, zema R_D ir saistīta ar augstu nM/S un otrādi. Viens no izņēmumiem ir HCN molekula ar zemu R_D un vidēju nM/S , taču tā pieder pie pašiem nozīmīgākajiem savienojumiem mantijā (īpaši slāpeklim), un pat relatīvi neliels tās koncentrācijas pieaugums ietekmē elementu sadalījumu ledus molekulās. Šādas molekulas nM/S nevar būt liels. Molekulas, kā piesātināti ogleņūdeņraži, kas mantijā netiek ražoti, saglabā augstu R_D un zemu kopējo koncentrāciju ledū. Šādā veidā izveidotais modelis piedāvā oriģinālu risinājumu, lai izskaidrotu molekulu selektīvu bagātināšanos ar deiteriju (piemēram, attiecību $[CH_2DOH]/[CH_3OD] < 1$, Peng et al. (2012)).

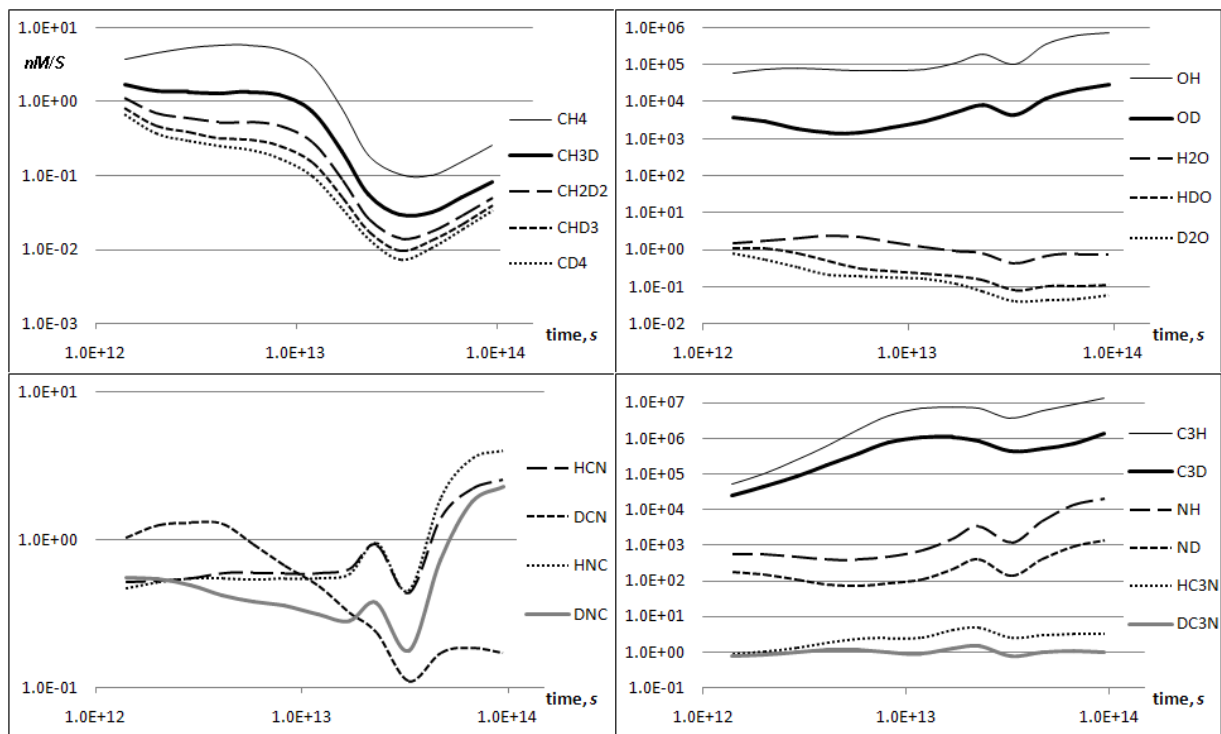


4.15. attēls. Kopējā ledus apvalciņa fāzes (virsmas + mantijas tilpums) aprēķinātā relatīvā koncentrācija izraudzītiem savienojumiem – ūdeņraža izotopologiem MII. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika relatīvās koncentrācijas skalas mērogam.

Lai gan MII novērojamā dinamika ar ķīmiski saistītā D daudzuma pieaugumu molekulās saskan ar blīvas starpzvaigžņu gāzes un YSO novērojumiem, MII rezultāti tomēr atšķiras no šobrīd atzītā viedokļa, ka ISM ledus molekulas vienmēr ir augsti bagātinātas ar D (2.5.3. punkts). Šāds modeļa produkts, pirmkārt, var būt radies, ja modelis neatbilst realitātei. Nekorekts var būt kāds no MII izmantotajiem pieņēmumiem par H un D atomu un molekulu difūzijas koeficientu D , kopējo difūzijas virziena varbūtību P_{diff} vai par ledus struktūru. Bez tam būtiskas atšķirības var radīt izotopologu reakciju iznākumu ne-statistiska sazarošanās, īpaši fotodisociācijas reakcijām, resp., iespēja, ka H vai D atoms tiek atšķelts ar lielāku varbūtību. Jāņem vērā arī ledus sasilšana, pateicoties molekulārajā kodolā esošā centrālā spīdekļa izdalītajai

enerģijai, kas paātrina ūdeņraža difūziju, mantijas fizisku pārveidošanos un paātrina un „ieslēdz” jaunas ķīmiskas reakcijas.

Ja MII izskaitļotais efekts, ka procesi mantijā vismaz uz zināmu laikposmu var samazināt molekulu R_D , ir reāls, tas var radīt dažus ierobežojumus PSC, YSO un PPD novērojumu izskaidrošanā. Tas ir atšķirīgs no autora iepriekš paustajiem rezultātiem (Kalvāns & Shmield 2011), pateicoties atšķirīgai un uzmanīgākai pieejai H un D difūzijas aprakstā. Kopumā MII, t.sk. pie $t = 10^{15}$ s, rezultāti norāda uz iespējamu izmēramu aizturi ledus molekulu bagātināšanās procesā ar D. Tā var būt īsāka, nekā uz to norāda MII aprēķinu rezultāti, jo modelī nav ņemta vērā ledus molekulu disociācija, reakcijas un ūdeņraža kustība, ko izraisa visu veidu kosmisko staru trāpījumos atstātā enerģija. Tās rezultātā ledus var pārveidoties straujāk. Mantijas ķīmisko un mehānisko pārveidojumu izpēte palīdzēs izprast nozīmīgas ar D saturu molekulās un objektos (t.sk. planētās un komētās) saistītas neskaidrības, gan Saules sistēmā gan Galaktikas zvaigžņu ražotnēs. Ledus molekulu deiterija bagātinājuma aizture un tās nozīme sīkāk aprakstītas 4.4. nodaļā.



4.16. attēls. Izraudzītu savienojumu – ūdeņraža izotopologu – MII aprēķinātā normalizētā mantijas-virsmas fāzes koncentrāciju attiecība (nM/S). $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$. Pievērst uzmanību katra grafika nM/S skalas mērogam.

4.3.4. Aprēķinu rezultāti un diskusija Modelim II pie $t = 10^{15}$ s

Lai gan integrācijas laiks 10^{15} s (~ 30 Myr) ir ievērojami lielāks par PSC dzīves ilgumu, ledus uz putekļiem var pastāvēt arī mazāk blīvā vidē (piemēram, pie $n_H = 10^3 \text{ cm}^{-3}$), ja tā ir aizsargāta no starpzvaigžņu UV starojuma lauka. Turklāt tas vēl miljonus gadu turpina pastāvēt arī objektos, kuros centrālais spīdekļis jau ir radies (2.4. apakšnodaļa). Pie $t = 10^{15}$ s iegūtie rezultāti ir atšķirīgi no MII

rezultātiem ar mazāku integrācijas laiku un pietiekoši interesanti, lai tiktu īsumā analizēti. Lai atvieglotu interpretāciju, tie salīdzināti ar MII simulāciju ar lielāko integrācijas laiku, t.i. $9,5 \times 10^{13} \text{ s} \approx 10^{14} \text{ s}$.

4.4. tabula.

MII aprēķinātie ūdeņraža un deiterija saturu virsmas un mantijas fāzēs raksturojošie parametri aprēķinu rezultātiem ar integrācijas laiku $9,5 \times 10^{13} \text{ s}$ un 10^{15} s . $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

Parametrs	$t = 9,5\text{E}+13 \text{ s}$	$t = 1,0\text{E}+15 \text{ s}$
n , brīvs H mantijā	2,43E-12	3,67E-12
n , brīvs D mantijā	6,15E-10	3,31E-09
n , brīvs H ₂ mantijā	2,83E-05	2,83E-05
n , brīvs HD mantijā	9,05E-10	8,64E-10
n , brīvs D ₂ mantijā	9,11E-13	1,05E-12
n , ķīmiski saistīts H uz virsmas	1,14E-05	1,19E-05
n , ķīmiski saistīts H mantijā	7,98E-04	8,60E-04
M/S , H, ķīmiski saistīts	7,02E+01	7,22E+01
ķīmiski saistīta D:H mantijā	6,10E-04	2,29E-03
ķīmiski saistīta D:H uz virsmas	2,77E-03	3,12E-03
atomārs [D]/[H] gāzē	2,89E-03	3,14E-03

Mantijas fizikālie parametri (resp. mantijas un virsmas fāzēs esošo atomu daudzuma attiecība) abām simulācijām būtiski neatšķiras, $M/S_{\text{CNOS,1E14}} = 100,5$ (4.3.2.1.apakšpunkts un 4.9. att.), bet $M/S_{\text{CNOS,1E15}} = 101,0$. Būtiskākā atšķirība ir H un D saturā mantijas fāzē. Lai gan kopumā Modelī II ķīmiski saistītā H saturs zemvirsmas molekulās, pieaugot integrācijas laikam, samazinās, pie $t = 10^{15} \text{ s}$ tas ir audzis par ~8 %. Virsmas fāzei tas pieaudzis par ~4 % (4.4. tabula). H satura pieaugums atspoguļojas arī aprēķinātajā molekulu relatīvajā koncentrācijā (4.5. tabula). Par molekulu ar augstāko koncentrāciju ir kļuvis ūdens, nevis CO₂. HCN:HNC attiecība ir pieaugusi vēl vairāk, augusi koncentrācija dislāpeklim, samazinājies hidroģenēta CO (H₂CO, CH₃OH) daudzums, kam MII ir pārprodukcija. Šīs izmaiņas skar nozīmīgas ledus molekulas un tās vairāk atbilst kosmosa objektos novērotajai situācijai kā MII, 10^{14} s . No S savienojumiem koncentrācija uz citu molekulu rēķina ir augusi H₂CS. Kopumā koncentrācija ievērojamā mērā pieaugusi (virs ~5 reizēm) vielām ar dažādu nM/S (sk. 4.5. tabulu). Tas liecina, ka pieaugums nav atkarīgs no molekulas sintēzes virsmas vai mantijas fāzē, bet gan no reakciju tīkla, kurā iesaistīts konkrētais savienojums. Brīvo atomu u.c. ķīmisko radikāļu kopējais daudzums mantijā saglabājies aptuveni līdzīgs.

R_D D-vienai zvietotām ūdeņradi saturošām mantijas molekulām norādīti 7. pielikumā. Pie 10^{15} s R_D ir audzis pilnīgi visām molekulām, atskaitot H₂. Svarīgām molekulām kā H₂O, H₂CO, NH₃ R_D pieaudzis ~4 reizes. Līdzīgi kā H saturs metālu molekulās, arī D bagātinājuma pakāpe nav atkarīga no to nM/S attiecības. Bagātinājuma pakāpe praktiski nav atkarīga arī no koncentrācijas pieauguma MII starp $t = 9,5 \times 10^{13}$ un $t = 10^{15}$.

Kopumā MII palielināta integrācijas laika rezultātu analīze rada iespaidu, ka putekļu ledus starpzvaigžņu vidē kopš izveidošanās līdz iztvaikošanai protozvaigznēs var būt pakļauts ilgstošākai vai arī intensīvākai fizikālai un ķīmiskai iedarbībai, kā to pieļauj tipiskais PSC un YSO dzīves ilgums. Iespējams, vismaz daļēji to var izskaidrot ar ledus pastāvēšanu YSO paaugstinātā temperatūrā (līdz ~20 K) zināmu, pietiekoši ilgu laika periodu, kā arī kosmisko staru trāpījumu radītajām ķīmiskajām pārvērtībām.

4.5. tabula.

MII aprēķinātās ledus fāzes (mantija + virsma) savienojumu koncentrācija un nM/S attiecība pie integrācijas laika $9,5 \times 10^{13}$ s un 10^{15} s. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

Viela	$t = 9,5E+13 \text{ s}$		$t = 1,0E+15 \text{ s}$		Viela	$t = 9,5E+13 \text{ s}$		$t = 1,0E+15 \text{ s}$	
	$n_X, \text{ ledū}$	nM/S	$n_X, \text{ ledū}$	nM/S		$n_X, \text{ ledū}$	nM/S	$n_X, \text{ ledū}$	nM/S
O	1,94E-06	2,75E+06	1,70E-06	3,25E+06	OCN	7,52E-11	7,11E+00	2,12E-12	3,14E+00
N	1,04E-08	4,87E+02	2,70E-08	1,00E+03	CO ₂	1,49E-04	1,43E+00	1,31E-04	1,81E+00
C	6,60E-07	7,65E+05	5,86E-07	1,82E+06	CS	1,22E-06	2,62E+02	1,29E-06	9,76E+02
S	6,31E-07	1,60E+06	5,17E-07	4,16E+06	NS	1,10E-09	4,56E+00	4,47E-10	4,20E+00
CO	1,89E-05	1,46E+01	1,56E-05	2,45E+01	C ₄	5,53E-10	2,87E+07	6,45E-09	4,22E+07
OH	6,40E-07	6,12E+05	9,70E-07	8,32E+05	SO	3,34E-11	1,32E-01	3,18E-11	2,73E-01
C ₂ H	8,89E-09	3,39E+05	1,25E-07	1,02E+06	C ₃ N	4,83E-14	7,81E+03	4,79E-14	3,35E+04
HCN	8,78E-06	2,19E+00	2,98E-05	2,70E+00	C ₃ O	9,05E-12	2,17E+00	2,12E-11	3,58E+00
C ₂	1,18E-09	1,83E+05	1,03E-08	2,78E+05	C ₂ S	5,06E-08	2,84E-01	5,53E-08	3,95E-01
CN	1,86E-07	3,48E+07	4,82E-07	5,02E+07	OCS	8,63E-11	4,14E+04	3,40E-11	2,21E+05
O ₂	2,02E-14	5,75E-02	8,57E-15	3,93E-02	SO ₂	3,23E-09	1,85E-01	3,11E-09	4,14E-01
NO	1,89E-09	3,38E+03	1,89E-11	3,12E+03	C ₃ S	2,84E-09	7,28E-01	1,85E-09	1,02E+00
CH	4,70E-11	1,68E+03	6,94E-11	1,53E+03	HNO	3,22E-07	1,19E+00	5,10E-09	9,60E-01
NH	2,42E-07	1,30E+04	1,80E-07	2,33E+04	HS	5,70E-10	1,89E+00	2,61E-10	3,08E+00
N ₂	2,30E-07	5,49E+01	6,13E-07	2,85E+01	C ₃ H	1,46E-09	8,96E+06	8,85E-08	1,79E+07
HCO	3,53E-11	5,21E+00	2,44E-11	5,72E+00	HCS	3,23E-12	2,59E+02	2,17E-11	9,80E+02
CH ₂	1,94E-08	1,64E+04	2,67E-08	3,96E+04	C ₄ H	2,28E-08	4,58E+00	2,60E-07	4,68E+00
NH ₂	5,65E-07	3,00E+04	4,33E-07	5,39E+04	HC ₃ N	4,68E-09	3,27E+00	3,31E-08	3,30E+00
H ₂ O	1,33E-04	7,60E-01	2,00E-04	6,94E-01	C ₃ H ₂	5,20E-08	6,57E+01	3,38E-06	1,74E+02
C ₂ H ₂	3,77E-07	7,37E+00	4,75E-06	2,16E+01	H ₂ CCO	1,20E-12	7,68E-01	1,44E-12	6,66E-01
HNC	4,88E-06	3,51E+00	4,02E-06	4,02E+00	HCOOH	1,24E-13	3,51E+00	5,86E-13	3,54E+00
H ₂ CO	1,05E-04	6,39E-01	7,55E-05	5,23E-01	H ₂ CS	4,69E-07	6,53E-01	6,12E-06	6,26E-01
H ₂ S	2,41E-05	5,48E-01	1,97E-05	8,45E-01	CH ₂ NH	2,07E-06	2,49E+00	4,33E-07	3,14E+00
CH ₃	3,32E-11	2,39E+01	6,69E-12	6,53E+01	C ₃ H ₃	1,77E-08	1,03E+00	3,13E-07	6,54E-01
NH ₃	8,48E-05	7,57E-01	6,54E-05	8,68E-01	CH ₃ CHO	2,66E-12	3,81E+00	2,98E-12	3,89E+00
C ₂ H ₃	4,64E-12	1,01E+02	3,73E-12	3,64E+02	S ₂	9,67E-07	1,97E+00	3,58E-07	2,46E+00
CH ₄	8,63E-07	1,58E-01	2,09E-06	4,02E-01	O ₂ H	4,72E-13	1,74E+01	1,69E-13	5,35E+00
C ₂ H ₄	6,92E-07	3,10E-01	1,97E-06	3,09E-01	HS ₂	5,02E-09	1,11E+00	2,89E-09	1,63E+00
CH ₃ OH	1,09E-12	5,14E+00	8,19E-13	5,11E+00	H ₂ S ₂	3,25E-09	1,12E+00	1,85E-09	1,65E+00
CH ₃ CN	2,56E-13	2,77E-01	3,45E-13	2,59E-01	CH ₂ CN	8,17E-11	3,97E-01	2,44E-10	4,11E-01
C ₃	3,59E-11	2,47E+06	2,27E-09	6,24E+06	C ₄ H ₃	1,05E-12	1,94E+00	9,36E-13	1,80E+00
C ₂ N	4,69E-13	1,29E-01	8,24E-13	6,45E-02	H ₂ CN	5,33E-15	7,29E+00	1,72E-14	5,85E+01
C ₂ O	4,46E-15	1,65E-01	3,56E-15	1,31E-01					

4.3.5. Secinājumi no Modeļa II rezultātiem

Starpzvaigžņu ledus pētījumi liecina, ka tam ir blīva struktūra, kas sastāv no, iespējams, vismaz diviem ķīmiski atšķirīgiem slāņiem (2.7.3.1.apakšpunkts). Molekulu fotodisociācija CR inducētā UV starojuma ietekmē rada grūtības ledus sastāva izskaidrošanā, jo šajā procesā mantijā uzkrājas ķīmiskie radikāļi. Ja mantija ir inerta, sasalusi, kur katra molekula stingri turas savā vietā, tad pēc zināma laikposma liela daļa (10 vai vairāk %) mantijas molekulu būs radikāļi, līdz to koncentrāciju ierobežos reakcijas starp režģī tieši blakus esošiem atomiem.

Tomēr novērotās molekulas, no kā sastāv ledus, ir ļoti stabilas vielas pat 273 K temperatūrā, nevis radikāļi vai nejaušu reakciju produkti. Ir iespējami divi dažādi mehānismi, kā radušies radikāļi var ledū rekombinēties – (1) strauja eksplozija, kas notiek, kad radikāļu koncentrācija sasniegusi noteiktu lielumu un pietiek ar vienu eksotermisku reakciju, lai lavīnveidā ierosinātu daudzas citas, un (2) lēns ledus ķīmiskas pārveidošanās process, kura iespējama mehānisms aprakstīts šajā darbā. Ķīmiskas eksplozijas darbojas kā desorbcijas mehānisms, kas noved pie visa ledus apvalciņa vai ievērojamas tā daļas nonākšanas gāzes fāzē (piemēram, Schutte & Greenberg 1991). Lēnajam reakciju procesam, savukārt, nepieciešams, lai visas ledus mantijas radikāļiem būtu iespēja nonākt stāvoklī (fāzē), kurā tie var satikties un reaģēt (Kalvāns & Shmeld 2010).

Pat daļēja ledus apvalciņa bojāeja eksplozijas rezultātā blīvā molekulārā miglājā var būt pretrunā ar blīvu un slāņainu ledu uz starpzvaigžņu putekļiem, kāds tas novērots kosmosā. Ja molekulas, saduroties ar putekļiem, uz tiem adsorbējas ar lipšanas koeficientu $S_i = 1$ (Brown & Charnley 1990, Watson & Salpeter 1972), blīvā vidē O, CH₂, CO, H₂O u.c. vielas adsorbēsies vai sintezēsies uz putekļu virsmas praktiski vienlaicīgi. Tādējādi slāņaina ledus struktūra vairs nevarēs rasties vienkārši, vismaz ne, līdz notiks putekļu uzsilšana ar tās izraisītām ledus struktūras izmaiņām. Taču, ja ledus apvalciņš pastāvīgi tiek pārmainīts un pilnībā samaisīts CR u.c. enerģijas ienešanas procesu rezultātā, kā tas ir lēnas fizikālas un ķīmiskas pārveides gadījumā, slāņaina struktūra tāpat nevarēs nekad izveidoties. Tādējādi pirmā tuvinājumā abi šie teorētiskie gadījumi nespēj izskaidrot novērojumus.

Darbā izstrādātais vispārējais mantijas modelis tomēr ļauj piedāvāt izskaidrojumu divu slāņu ledus apvalciņā notiekošajiem procesiem. Tādā gadījumā jāpieņem, ka katrs no šiem slāņiem ir vismaz vairākus līdz dažus desmitus monoslāņu biezs. Apakšējais, cietajam putekļa kodoliņam tuvākais slānis sastāv pamatā no H₂O, CO₂, NH₃ u.c. molekulām, kas spējīgas veidot ūdeņraža saites, kamēr gaistošākas vielas kā CO, CH₄, N₂ veido virsējo slāni. Ledus slāņi var eksistēt, ja izpildās nosacījums, ka puteklim trāpošas un caurejošas daļiņas (kā CR) nespēj tos būtiski samaisīt, t.i. izārdīt amorfo ar H saitēm stiprināto apakšējā slāņa struktūru. Augšējais slānis absorbē ievērojami lielāku UV starojuma dozu, kas lielākā mērā noārda tā molekulas, taču, pateicoties vājākām saitēm starp molekulām, tas arī piedzīvo straujākas fizikālas pārmaiņas (t.i. tā dobumu virsma nomainās biežāk un tie var būt saistīti ar ārējo virsmu), un tajā radušies radikāļi spēj efektīvi izreaģēt. Šādā gadījumā var būt sagaidāms, ka virsējais slānis ir poraināks un vairāk pakļauts ūdeņraža difūzijas efektiem. Apakšējais ledus slānis daļēji jau ir aizsargāts no jonizējošā starojuma, tajā rodas mazāk radikāļu, un tā struktūra arī mazāk izmainās Fe-CR u.c. enerģētisku procesu rezultātā. Šāda ledus uzbūves aina papildina esošos priekšstatus par ledus slāņos notiekošajiem procesiem (sk. piemēram, Linnartz et al. 2011).

Vēl viens secinājums, kas izriet no augstākminētajiem apsvērumiem, ir, ka ķīmiskās eksplozijas, iespējams, nav nozīmīgas starpzvaigžņu molekulārajos miglājos. Šis process, vismaz „klasiskā” izpratnē, kur puteklis zaudē apjomīgus ledus segmentus, var novest pie ledus slāņainās struktūras sagraušanas. Tā vietā reakcijas ledū ilgstošā laikposmā var kalpot kā process, kas samazina radikāļu uzkrāšanos mantijā. Ne

mazāk svarīgi ir arī, ka ledus ķīmiska pārveidošanās ar reaģētspējīgiem radikāļiem kā starpposmu ir ļoti vajadzīga, lai izskaidrotu novēroto ledus sastāvu. Bez reakcijām dobumos radikāļu koncentrāciju var samazināt arī reakcijas ar ledum cauri difundējošo ūdeņradi. Tā tam jo īpaši vajadzētu būt molekulāra miglāja aukstā kodola agros attīstības posmos, kad ledus vēl nav ticis sapresēts starojuma un eksotermisku reakciju ietekmē, ir ļoti porains un liela daļa molekulu ir eksponēta uz kādas no iekšējām vai ārējām virsmām. Bez tam ledus ilgstoša pastāvēšana nepieciešama arī, lai sasniegtu novēroto augsto D bagātinājumu molekulās. Ilgi pastāvoši, blīvi, ķīmiski pārveidoti putekļu ledus apvalciņi ar slāņainu struktūru ir netiešs pierādījums aktīvai ledus zem-virsmas ķīmijai. Pēc autora domām, atklāts ir jautājums, vai tā notiek ar darbā aprakstīto slēgto ledus dobumu mehānismu vai citā veidā.

Pret eksploziju nozīmi ar starpzvaigžņu ledū saistītos procesos liecina arī mazā H atomu koncentrācija mantijā. Saskaņā ar Rawlings et al. (2013), brīvs H ir viens no svarīgākajiem reaģentiem eksotermiskajās reakcijās, kas izraisa eksploziju. Tomēr pēc šajā darbā aprakstīto simulāciju rezultātiem tas nespēj uzkrāties ledus režģī, jo difūzijas ceļā izklūst no ledus. Šeit jāatzīmē, ka D_H ir ticamākais no darbā izmantotajiem ūdeņraža vielu difūzijas koeficientiem. Tas aprēķināts Awad et al. (2005) pēc Watanabe et al. (2003) veikto eksperimentu rezultātiem. Eksperimenti veikti $H_2O:CO$ starpzvaigžņu ledum analogā maisījumā 10 K temperatūrā.

Augstā aprēķinātā CO_2 koncentrācija Modeļos I un II piedāvā dabisku izskaidrojumu šīs molekulas augstajai koncentrācijai starpzvaigžņu ledū, kurā dominē ūdens (2.10.1.punkts). Tas rodas ledū, zem-virsmas procesos, kur CO molekulu oksidē H_2O fotodisociācijas produkti OH un O (MII tas pamatā ir atomārais O). Autora izmantotajā modelī ir CO_2 pārprodukcija, jo (1) pieņemts, ka mantija ir pilnībā samaisīta, t.i. lielākā daļa C ir pieejama oksidēšanai un (2) darbā pieņemtais fotodisociācijas un ledus dobumu izmaiņu ātrums, iespējams, ir pārāk augsts salīdzinoši izturīgajai ūdens ledus struktūrai, kas veido mantijas apakšējo daļu (sk. augstāk). No rezultātiem arī izriet secinājums, ka $H_2O:CO$ ledus maisījums starpzvaigžņu vidē nav stabils, jo uz ārējās virsmas CO reducējas ar ūdeņradi, bet mantijas dziļumā oksidējas ar skābekļa radikāļiem, pie kam pāri palikušais H difundē, līdz nonāk atpakaļ gāzes fāzē. Tas rada $H_2O:CO_2$ vai $H_2O:CH_3OH$ ledus maisījumus. Tas var izskaidrot grūtības $H_2O:CO$ ledus novērošanā (piemēram, (Pontopiddan et al. 2003), taču svarīgi atcerēties, ka ISM ledus pārvērtības var būt pietiekoši lēnas, lai šāds maisījums, izveidojies, piemēram, molekulām strauji izsalstot no gāzes fāzes, varētu eksistēt pietiekoši nozīmīgu laikposmu, lai būtu novērojams.

MI, MII un MII, $t = 10^{15}$ s rezultāti kopumā liecina, ka ļoti svarīgs faktors ledus sastāva radīšanā uz putekļiem starpzvaigžņu molekulārajos miglājos ir ledus eksistences laiks. Atkarībā no sākotnējiem fizikālajiem parametriem un varbūtējās ārējās ietekmes, molekulārajā pirmszvaigžņu kodolā centrālais spīdekļis radīsies pēc noteikta perioda, kas nosaka, cik tālu būs tikušas pārstrādātas arī molekulas putekļu apvalciņos. Ilgi pastāvošs ledus būs visvairāk pārveidojies, salīdzinot ar to ķīmisko sastāvu, kāds veidojās molekulām izsalstot. Pēc modeļu rezultātiem tas nozīmē paaugstinātu H_2O , CO_2 , NH_3 , HCN , H -nabadzīgu oglekļa ķēžu, OCS , S oksīdu atvasinājumu koncentrāciju ledū, (CH_4 , CH_3OH un komplicētas organiskas molekulas uz virsmas), bet pazeminātu CO , H_2S , HNC daudzumu. Tā kā PSC dzīves ilgums ir, augstākais, daži Myr, tad mierīga ledus ķīmiskā pārstrāde kādā stadijā tiks pārtraukta un tas pakļauts augstākai temperatūrai, putekļu sadursmēm, starojumam, iztvaikošanai, ko izraisa zvaigznes tapšana. Šādā veidā ledus sastāvs var būt tieši atkarīgs no miglāja kodola vēstures (dzīves ilguma, CR starojuma intensitātes), kamēr tas atradās mierīgajās attīstības stadijās. Pēc tām to ievērojami var ietekmēt arī virsmas procesi nedaudz paaugstinātā temperatūrā, kamēr metālu molekulu iztvaikošana vēl nav nozīmīga.

Aprēķinu rezultāti par deiterija saturu molekulās (4.3.3.punkts) liecina, ka PSC fāzē var būt paildzināts periods, kurā D bagātinājums molekulās ir zems. Augstu D bagātinājumu ledus molekulas

sasniedz vai nu tikai pēc ļoti ilgās (> 10 Myr) eksistēšanas starpzvaigžņu vidē, vai arī procesos, kas vairs nav saistāmi ar ISM, bet gan ar protoplanetāro disku un ap protozvaigznēm esošo matēriju. Secinājums, ka mierīgā gāzē molekulu R_D ir zemāks kā protozvaigznes ietekmētā vielā sakrīt arī ar novērojumiem, kam gan iespējams arī cits skaidrojums – ka ar D bagātinātas, mantijas fāzē pārstrādātas molekulas lielos daudzumos spīdekļa tuvumā nonāk gāzes fāzē, kur vēl nav paguvušas pārveidoties un zaudēt savu R_D (Parise et al. 2005a).

4.4. Ledus molekulu bagātinājums ar deiteriju zvaigžņu veidošanās rajonos

4.4.1. Modeļa II rezultātu analīze attiecībā uz D bagātinājumu ledū

4.13. attēlā parādīts vidējais D saturs ledus molekulās un atomārā gāzveida D/H attiecība integrēšanas laikā no 2700 līdz $3,5 \times 10^7$ gadi. Šajā gadījumā deiterija bagātinājuma raksturošanai divu iemeslu dēļ izraudzīts vidējais $R_{D,mantle}$, nevis noteiktu molekulu R_D . Pirmkārt, tas objektīvi raksturo D/H attiecību ledus molekulās. Otrkārt, izmantotais reakciju tīkls ir pārāk nepilnīgs un virspusējs, lai ar to iegūtie rezultāti daudziem savienojumiem būtu pilnībā uzticami. Savienojumiem ar augstu koncentrāciju kā H_2O , R_D parasti ir tuvs vidējām vērtībām konkrētajai fāzei (4.3.2.2. apakšpunkts).

Šī darba kontekstā svarīgākais ir viens no modeļa pamata rezultātiem (4.3.3. punkts). Ledus izveidojas vidē, kas ir nabaga ar atomāru D un sastāv no molekulām ar zemu R_D . Zemais D saturs, ja vispār mainās, tad ļoti maz ledus eksistences laikā, kas ir līdz dažiem miljoniem gadu tipiskā SFR. Aprēķinātais $R_{D,mantle}$ modeļiem, kuros mantijas ķīmiskā pārstrāde nav iekļauta, domājams, grafiski izskatīsies kā taisna līnija pie zemiem D/H. Šobrīd tie ir visi pārējie modeļi, atskaitot Kalvāns & Shmield veidotos.

CR un CR inducēto fotonu izraisītās ledus mantijas pārmaiņas, iespējams, ir pārāk lēnas, lai panāktu ievērojamu D satura paaugstināšanos ledus molekulās, ja to nepaātrina citi procesi. Šīs izmaiņas var būt nozīmīgas, ja ledus izdzīvo neskaris uz smalkiem ($0,1 \mu m$) putekļiem sākot no agrīna PSC līdz pat PPD stadijai. Ķīmiskās pārmaiņas ledū var kavēt blīva ledus struktūra; kompakto amorfu ledu prognozē eksperimenti ar cieta ūdens veidošanos no O un H atomiem 10 K temperatūrā (Linnartz et al. 2011). Citi modeļi kuri iekļauj mantijas fāzi, neaplūko vai tikai ļoti ierobežotā apjomā ietver molekulu reakcijas mantijā un nespēj atainot izmaiņas mantijas elementu sastāvā.

Putekļu koagulācija protoplanetārajā diskā var pilnībā apturēt jebkādas ķīmiskās pārvērtības ledus mantijā. Tā vienkārši kļūs aizsegta no vai pārāk bieza, lai tajā nozīmīgā mērā notītu ūdeņraža difūzija, fotoreakcijas vai citi procesi. Apstākļos, kādi valda diska blīvākajā daļā, vidējā plaknē, koagulācija no $0,1 \mu m$ daļiņām līdz mm-izmēriem notiek ļoti strauji, pat 100 gadu laikā (Ros & Johansen 2013).

4.4.2. Ledus molekulu bagātinājums ar D zvaigžņu veidošanās objektos

2.11.6. punktā norādīts uz grūtībām rast vienotu izskaidrojumu Lai analizētu MII rezultātus attiecībā uz ledus molekulu bagātinājumu ar D, uz laiku uzskatīsim, ka ledus mantijas modelēšana (Kalvāns & Shmield 2013, Taquet et al. 2012b) ir devusi patiesus rezultātus, kas nozīmē, ka starpzvaigžņu ledus agrīnos PSC izveidojas no molekulām, kas nabagas ar D (2.9.2. punkts). Tādas tās paliek, ja vien ledus nepiedzīvo ievērojamas negaidītas pārmaiņas. Gāze un virsma ir praktiski nesaistītas ar mantiju, un abas var sasniegt ļoti augstu molekulu R_D . Aplūkosim, kādus skaidrojumus šis jaunais uzskats piedāvā dažādiem SFR objektu tipiem, kas aprakstīti 2.9.1. punktā.

4.4.2.1. PSC un mazas masas YSO

Šajos objektos novērotie visai augstie R_D var tikt izskaidroti ar esošajiem priekšstatiem par gāzes un virsmas ķīmiju (Roberts et al. 2004, Willacy 2007, Willacy & Woods 2009, Thi et al. 2010), neatkarīgi no tā, kas atrodas zem putekļu ledus apvalciņu virsmas.

4.4.2.2. Masīvi objekti

Karstie molekulārie kodoli, masīvi YSO un protozvaigznes tipiski uzrāda zemas molekulu R_D vērtības, lai gan var būt izņēmumi (Ren et al. 2012). Varētu būt, ka šajos objektos D frakcionēšanās ir līdzīga, kāda tā ir putekļu apvalciņā. Ledus, ko spēj sasniegt enerģētiskie izvirdumi un starojuma uzliesmojumi, kas raksturīgi masīvām protozvaigznēm, var strauji nonākt gāzveidā.

4.4.2.3. Mazas un vidējas masas protozvaigznes

Esošie ķīmijas modeļi ar procesiem protoplanetārajā diskā spēj veiksmīgi aprakstīt šiem objektiem raksturīgā augstā R_D rašanos (Willacy 2007, Willacy & Woods 2009, Thi et al. 2010). Kā minēts augstāk, šiem modeļiem nav nepieciešamības pēc iepriekšēja ledus molekulu bagātinājuma ar D. Gan ar modeļiem, gan novērojumiem ir būtiskas grūtības izprast zemo R_D Saules (kas arī reiz bija mazas masas protozvaigzne) sistēmas ķermeņos. Neskats, pirms-protozvaigznes laikā radies ledus ar zemu R_D , ko nav ietekmējusi gāzes un virsmas ķīmija, sniedz skaidrojumu zemajai D/H attiecībai komētās, vienlaikus saglabājot priekšstatus par aktīvo ķīmiju PPD. Zems D saturs ledū sniedz arī iespēju piemeklēt kvalitatīvu un labu risinājumu Zemes okeānu izcelsmei un atceļ vajadzību pēc pieņēmuma, ka viss Saules sistēmas ūdens ir diskā iztvaikojis un atkal sasalis, atvieglojot komētu veidošanās teorijas.

Domājams, ka novērotais augstais R_D iztvaikojušajām molekulām mazas masas protozvaigznēs ir tieši PPD notiekošu procesu rezultāts, nevis sekas D satura pieaugumam ledū iepriekšējās attīstības stadijās. Gāzes-putekļu modeļi (Willacy 2007, Willacy & Woods 2009) liecina, ka to veicina neliels no zvaigznes nākošo UV fotonu plūsmas pieaugums. To, iespējams, papildina arī neliela putekļu temperatūras paaugstināšanās. Ledus molekulas desorbējas lēnām, slānīti pa slānīti, atšķirībā no straujajiem procesiem masīvos zvaigžņveida objektos. Tām vienmēr ir laiks ķīmiskajām pārvērtībām uz virsmas, kas nodrošina augstu R_D pirms molekula nonāk gāzes fāzē. Ir novērojumi, kas apstiprina aktīvu molekulu bagātināšanos ar deiteriju tieši diskos ap mazas masas spīdekļiem (Qi et al. 2008). Maigai ledus materiāla pārstrādei mazas masas protozvaigznēs par labu liecina to sastāva līdzība ar ledu PSC (Öberg et al. 2011a). Tas ievērojami atšķiras no masīvās protozvaigznēs novērotā ledus, kur tam trūkst liela daļa vieglāk iztvaikojošo komponentu – CO un CO₂.

4.4.2.4. Izplūdes no protozvaigznēm

Izplūdes strūklai trāpot blīvākā vai mazāk blīvā gāzes sakopojumā, matērijā rodas triecienvilnis. Jebkurā gadījumā sagaidāms, ka ietekmētajā apgabalā ledus molekulas nonāks gāzē bez būtiskām ķīmiskām pārvērtībām. Tādējādi izplūdēs R_D nevajadzētu būt augstam, kas pilnībā atbilst esošo novērojumu rezultātiem.

4.4.2.5. Zemes okeāni un komētas

Zems R_D okeāniem un komētām liecina, ka tos veidojošā viela pamatā ir starpzvaigžņu izcelsmes, kas nav tikusi būtiski ietekmēta PPD ap Protosauli. Šajā darbā izmantotā modeļa rezultāti var sniegt ieskatu šo objektu veidošanās vēsturē.

Pazemināta D/H attiecība okeānos, iespējams, nozīmē, ka ledus, kas tos veidoja, diskā atradās īsāku laiku kā Oorta mākoņa komētas. Citiem vārdiem, okeānu sastāvs vairāk atbilst starpzvaigžņu izcelsmei, t.i. putekļu graudiņi (ar ledu slānīti), kuri vēlāk izveidoja Zemi, salīpa pirms graudiņiem, kas izveidoja tagadējās komētas.

No modeļa rezultātiem, kas grafiski parādīti 4.13. att. iespējams noteikt relatīvus laika posmus saistībā ar Saules sistēmas veidošanos. Zemes ūdens ar $R_D \approx 1,5 \times 10^{-4}$ pavadīja aptuveni 0,3 Myr uz smalkiem $\sim 0.1 \mu\text{m}$ putekļiem Pirmssaules miglājā, bet ledus, kas veidoja novērotās Oorta mākoņa komētas ar $R_D \approx 3 \times 10^{-4}$ koagulējās vēlāk, aptuveni 1 Myr pēc ledus molekulu izsalšanas uz putekļiem.

Šie laika posmi var būt īsāki dēļ ledus pārvērtībām, ko tieši izraisījuši kosmisko staru trāpījumi un citi notikumi (4.3.3. punkts), kā arī dēļ augstākas reālās atomārā D/H attiecības, kāda iegūstama ar mūsu modeli. Papildus ledus pārvērtības var veicināt rentgenstari un ātri protoni, kas nāk no protozvaigznes. Aprēķinātie laika posmi var būt garāki, jo H_2O atrodas ledus slānīša iekšējā daļā, un ir sagaidāms, ka tā pārstrāde notiek lēnāk.

Šos rezultātus ietekmē arī materiāla samaisīšanās PPD, kas modelī nav ņemta vērā. Esošo citu modeļu rezultāti liecina, ka ledus molekulu nonākšana gāzes fāzē noved pie ļoti augsta R_D gan 10 K, gan 100 K temperatūrā. Tas liecina, ka šāda veida pārvērtības nav raksturīgas Saules sistēmas ķermeņu ūdenim, lai gan piemaisījumi var ietekmēt R_D .

4.4.3. Diskusija par D bagātinājumu starpzvaigžņu ledū

Var secināt, ka PSC un zemas masas protozvaigznēs novērotais iztvaikojušo molekulu D bagātinājums nav reprezentatīvs lielākajai daļai ledus. Vienas un tās pašas molekulas nosēžas uz putekļiem, kur tiek bagātinātas ar D, desorbējas, var tikt ķīmiski izmainītas gāzes fāzē, līdz atkal nosēžas uz putekļu virsmas. 90 vai 99 % visu molekulu paliek iesalušas ledū (ūdenim, iespējams, vēl vairāk). Masīvos objektos un izplūdēs novērotais R_D ir ledum reprezentatīvs, jo to strauji mainīgajā vidē gāzē nonāk ledus molekulas no nepārmainītām putekļu mantijām.

Divu līmeņu (virsmas un mantija) vai daudzslāņu (Hasegawa & Herbst 1993, Taquet et al. 2012a) starpzvaigžņu ledus apraksts astroķīmijas modeļos nodrošina izskaidrojumu atšķirīgajai deiterija bagātinājuma pakāpei dažādos SFR objektos. Tas arī sniedz skaidrojumu parādībai, ka organiskajām molekulām, kas radušās CO hidrogenēšanās procesā, mēdz būt ievērojami augstāks R_D kā ūdenim (Taquet et al. 2013, Liu et al. 2011, Parise et al. 2005). CO uz putekļiem nosēžas vēlāk, nosedz virsmu un kavē H_2O bagātināšanos ar D. Putekļu ārējais CO un organisko vielu slānītis arī aizkavē pārāk agru ūdens sublimēšanos PPD, vienlaikus pats tas ir vairāk pakļauts ķīmiskajām izmaiņām un bagātinājumam ar D virsmas un gāzes procesos.

Daudzu slāņu pieeja arī ļauj skaidrot atšķirīgu ūdens R_D mazas masas protozvaigznēs, kas citādā ziņā ir līdzīgas (Taquet et al. 2013, Jørgensen & van Dishoeck 2010). Mazliet intensīvākas fotodesorbcijas rezultātā ledus atsedzas slānīti pa slānīti. Ja lielākā daļa H_2O molekulu atrodas apvalciņa iekšpusē, tad iespējams, ka ūdeni saturošie slāņi atsedzas tikai pēc noteikta laika, ku puteklis pavadījis PPD. Ja ūdens monoslāņi vēl nav tikuši skarti, to molekulas nav vēl nedz tikušas bagātinātas ar D, nedz arī būtiskā mērā iztvaikojušas. Pēdējais secinājums no teorētiska skatupunkta ir līdzīgs tam, pie kāda (Cleeves et al. 2012) nonākuši, balstoties uz novērojumu rezultātiem.

Atomārā D/H attiecība gāzveidā mūsu modelī ir zemāka kā citos, kas šajā ziņā viennozīmīgi ir tuvāki realitātei, jo mūsu modelim R_D neatbilst PSC novērojumiem. Zemvirsmas ledus molekulas visdrīzāk nekad nesasniedz ļoti augstās R_D vērtības protozvaigznēs, jo tas prasītu pārāk daudz laika.

Novērojot D saturošas molekulas ledū var būt iespējams noteikt zvaigznes veidojošu objektu vecumu. PSC veidojies ledus var pamazām bagātināties ar D tikai, pirms notikusi apjomīga putekļu koagulācija, kas faktiski izbeidz ledus pārveidošanos. D saturoši savienojumi cietā veidā varētu tikt atrasti vietās, kur ilgi eksistējuši smalki, ar ledus apvalciņu klāti putekļi, domājams, ka tie būtu salīdzinoši mierīgi,

mazas masas objekti. Svarīgs ir jautājums, cik lielā mērā ledus molekulas tiek pārmainītas, iztvaikojot masīvos YSO un protozvaigznēs. Informāciju par to varētu sniegt šo objektu un izplūžu triecienviļņu apgabalu novērojumu salīdzinājums.

Būtiski, ka zems $R_{D,mantle}$ nav vienā konkrētā modelī (MII) izmantotās mantijas veidošanās un reakciju apraksta rezultāts. Tas nav arī atkarīgs no ūdeņraža difūzijas. Zems D saturs zemvirsmas ledus molekulās ir rezultāts deiterija ķīmijas pielietojumam modelī ar vismaz trim fāzēm, gāzi, virsmu un mantiju. (Taquet et al. 2012b) veiktais darbs rada līdzīgus rezultātus, lai gan izmanto atšķirīgu un daudzos aspektos vairāk pārdomātu ledus aprakstu. Šis darbs demonstrē, ka mantijas fāze ir noteikti un skaidri jāiekļauj astroķīmijas modeļos, lai pilnīgi aprakstītu ķīmiskos un agregātvokļu pārejas procesus vēsā gāzē, kamēr notiek zvaigznes veidošanās. Šajā apakšnodaļā izteiktos spriedumus nepieciešams pārbaudīt ar turpmāku modelēšanas darbu un detalizētiem SFR novērojumiem.

5. Rezultātu kopsavilkums un secinājumi

5.1. Darbā ieviestās zinātniskās novitātes

Izveidots matemātiskais modelis, kas pirmo reizi apraksta uz starpzvaigžņu molekulārajos miglājos esošajiem putekļiem izsalušo vielu ledus apvalciņa (mantijas) zemvirsmas ķīmiskās pārvērtības. Tās notiek divējāda (kosmisko staru un kosmisko staru inducētā ultravioletā) starojuma ietekmē. Modelis ietver vairākas novitātes, kuras līdz šim ir zinātniskajā literatūrā ir tikušas apstiprinātas eksperimentāli vai ar astronomiskiem novērojumiem, taču nav tikušas pielietotas novērojumu interpretācijā un starpzvaigžņu miglāju modelēšanā.

1. Ledus sastāva izskaidrošanai ieteikts risinājums, ka ledus apvalciņā bez ārējās virsmas pastāv vēl viena vielu fāze, kurā esošas molekulas var reaģēt viena ar otru – slēgtu dobumu virsma.
2. Modelī ieviesta ideja, ka mantijas struktūru pastāvīgi izmaina kosmisko staru trāpījumi u.c. parādības, kas mantijā ienes enerģiju, izraisot vismaz lokālu uzsilšanu. Šie procesi nodrošina molekulu apmaiņu starp inerto mantiju un ķīmiski aktīvo dobumu fāzi un izraisa ledus sablīvēšanos.
3. Modelī ietverta ūdeņraža atomu H un molekulu H₂ (kā arī to deiterija analogu) kustība difūzijas ceļā starp trim dažādām ledus fāzēm – ārējo virsmu, slēgtiem dobumiem (mezoporām) un inerto mantijas tilpumu (režģi, kurā atrodas mikroporas).
4. Modelēta mantijas tilpumā esošo molekulu fotodisociācija kosmisko staru inducēto fotonu ietekmē un tai sekojošās ķīmiskās reakcijas dobumos.
5. Modelēts ledus ķīmiskais sastāvs atkarībā no laika, modelī ietverot laikā mainīgu ledus porainību (t.i. uz ārējās virsmas un mantijā atrodošos molekulu proporciju).

5.2. Darbā iegūtie nozīmīgi aprēķinu rezultāti un secinājumi

Darba mērķis ir novērtēt jaunievedumu (sk. augstāk, 5.1.) lietderīgumu starpzvaigžņu molekulāro miglāju pētniecībā. Bez tam izveidotā programma sniedz iespēju veikt arī pirmo teorētisko novērtējumu par starpzvaigžņu ledus zemvirsmas procesu sagaidāmo ietekmi uz ledus sastāvu.

1. Ķīmiskās un fizikālās pārvērtības noved pie kopējā ūdeņraža satura samazināšanās mantijā esošajās molekulās. Salīdzinot ar ārējo virsmu, tas vairāk veicina oksidētu savienojumu rašanos.
2. Zemvirsmas procesi, kas modelēti pēc autora izveidotās vai kādas citas sistēmas, var tikt izmantoti kā papildus instruments astroķīmijas problēmu risināšanai. Šādas simulācijas īpaši nozīmīgas, jo ledus

mantijā atrodas dominējoši lielākā daļa no visām blīvos molekulāros kodolos esošajām smago elementu molekulām. Modelis ļauj papildināt instrumentu klāstu, ar ko veikt novērojumu interpretāciju un risināt astroķīmijas jautājumus.

3. Jau izveidotais konceptuālais modelis ļauj risināt vairākas zināmas astroķīmijas problēmas:
 - a) kvantitatīvi aprakstīts CO₂ sintēzes ceļš ledū un citu H-nabadzīgu molekulu veidošanās;
 - b) skaidrota sēra ķīmiskā forma blīvos miglājos;
 - c) piedāvāts papildus mehānisms molekulu selektīvam deiterija bagātinājumam molekulās.
4. Ar modeli iegūtie rezultāti ļāvuši izteikt arī paredzējumus, kuru pārbaudei nepieciešami turpmāki pētījumi:
 - d) ķīmiskās eksplozijas ledus apvalciņos uz putekļiem, iespējams, nav regulāri notikumi, kas ietekmē molekulāro miglāju sastāvu;
 - e) ja starpzvaigžņu ledus sastāv no diviem ķīmiski atšķirīgiem slāņiem, augšējais (galvenokārt CO) pakļauts intensīvākai ķīmiskai un fiziskai pārveidei, bet apakšējais (H₂O:CO₂) tiek pārstrādāts lēnāk un tajā ir oksidējoša vide;
 - f) ledus molekulas uz starpzvaigžņu putekļiem izveidojas vāji bagātinātas ar deiteriju, un tādas tās arī paliek protoplanetārajā diskā, līdz ledus sublimējas vai tiek iekļauts lielākos ķermeņos.

5.3. Darba gaitā izveidotā astroķīmijas aprēķinu rezultātu analīzes metode

Lai gūtu pilnīgu ainu par programmā veikto jaunievedumu ietekmi uz aprēķinu rezultātiem, izveidota jauna, šim mērķim pielāgota aprēķinu rezultātu analīzes metodika. Tā var tikt izmantota arī papildus informācijas iegūšanai no citu astroķīmijas modeļu rezultātiem un, iespējams, apjomīgu novērojumu datu interpretēšanai. Tās svarīgākie elementi ir:

1. Ķīmisko elementu summārā koncentrācija fizikālajās fāzēs. Tā kā ledū uzkrājas elementi, kuru molekulas ir ar augstu adsorbcijas enerģiju, elementu sadalījums mantijas, virsmas un gāzes fāzēs var nebūt vienāds, kas ietekmē šo fāzu molekulāro sastāvu.
2. Vienas un tās pašas molekulas vai atoma koncentrācijas attiecība starp dažādām (ledus) fāzēm. Tā ļauj noteikt, vai savienojums fāzē tiek radīts vai iet bojā. Kā piemērotākais līdzeklis šāda veida analīzei izveidota normalizētā mantijas-virsmas molekulu koncentrācijas attiecība (*normalised mantle-to-surface ratio, nM/S*).

5.4. Autora ieguldījums

Juris Kalvāns doktorantūras studiju laikā izveidojis darbā aprakstīto hipotēzi par aktīviem zemvirsmas ķīmiskajiem procesiem ledū uz starpzvaigžņu putekļiem. Kā šīs hipotēzes sastāvdaļas izstrādājis un pamatojis vai ar astroķīmiju saistītos aprēķinos pirmo reizi pielietojis vairāku procesu aprakstus – reakcijas uz slēgtu dobumu virsmas ledū, dobumu un ledus mantijas fizisku pārveidošanās starpzvaigžņu vidē, ūdeņraža difūziju starp dažādām ledus fāzēm, mantijas dziļumā esošo molekulu fotodisociāciju.

Visas minētās norises iekļautas darba vadītāja I. Šmelda iepriekš izveidotā astroķīmijas aprēķinu programmā. Autors programmu arī uzlabojis atbilstoši jaunākiem standartiem ar apjomīgu molekulu sarakstu, virsmas un gāzveida reakciju datubāzi, molekulu izsalšanu uz putekļiem un vairākiem desorbcijas procesiem. Veicot aprēķinus un salīdzinot tos ar citu autoru aprēķinu un novērojumu rezultātiem, autors

precizējis minētos procesus raksturojošos parametrus, izstrādājis rezultātu interpretācijas metodiku un veidojis zinātniski nozīmīgus secinājumus.

5.5. Aizstāvamās tēzes

1. Izveidota sistēma, kas eksperimentos un novērojumos iegūtus priekšstatus par starpzvaigžņu ledus pārveidošanos pirmo reizi iekļauj vienotā modelī, ar kuru iegūstami kvantitatīvi, lietderīgi aprēķinu rezultāti.
2. Zemvirsmas molekulās ir pazemināts vidējais ūdeņraža saturs, salīdzinot ar ārējās virsmas molekulām.
3. Aprakstīts CO₂ sintēzes ceļš mantijā starpzvaigžņu ledū: H₂O ($h\nu$, H) O/OH (CO) CO₂.
4. Ķīmiskas eksplozijas starpzvaigžņu ledū var nebūt nozīmīga, regulāra parādība, jo sagrauj ledus struktūru, kāda tā novērota miglājos.
5. Ledu veidojošajā CO slānī, kas atrodas uz H₂O slāņa, notiek molekulu hidrogenēšanās. H₂O slānī, kas atrodas tieši uz putekļa kodoliņa, notiek oksidēšanās.
6. Starpzvaigžņu ledus ir vāji bagātināts ar deiteriju (tikai ~10 reizes virs kosmiskās D/H daudzumu attiecības). Tas nozīmē arī, ka Zemes okeāni un komētas satur pamatā starpzvaigžņu, nevis protoplanetārā diska izcelsmes ūdeni.

Pateicība

Izsaku pateicību Priekuļu vidusskolas ķīmijas skolotājam Imantam Skrastiņam par ieguldīto darbu ārpusstundu ķīmijas apmācībā un zinātniskas intereses rosināšanā. Paldies manai ģimenei, īpaši mātei Lidijai un sievai Santai par pacietību, kas bija vajadzīga, kamēr strādāju zinātnisko darbu.

Paldies darba vadītājam Dr. Ivaram Šmeldam par atbalstu doktorantūras studijās, kā arī Ventspils Augstskolai un Ventspils pilsētas domei par finansiālo atbalstu darba izstrādes pēdējā posmā.

Īpaša pateicība raksta Kalvāns & Shmeld (2013, *Astronomy & Astrophysics*) anonīmajam recenzentam par daudziem vajadzīgiem ieteikumiem, lai uzlabotu veiktā zinātniskā darba aprakstu.

Izmantotā literatūra

- Accolla, M., Congiu, E., Dulieu, F., et al. 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8037
- Aharonian, F., Bykov, A., Parizot, E., Ptuskin, V., Watson, A. 2012, *Space Sci. Rev.*, 166, 97
- Aikawa, Y., Umebayashi, T., Nakano, T., Miyama, S. M. 1997 *ApJ*, 486, L51
- Aikawa, Y., Umebayashi, T., Nakano, T., Miyama, S. M. 1999, *ApJ*, 519, 705
- Aikawa, Y., Furuya, K., Wakelam, V., et al. 2011, in *IAUS 280, The Molecular Universe, Proc. IAU Symp.*, 280, 33
- Aikawa, Y., Kamuro, D., Sakon, I., et al. 2012a, *A&A*, 538, A57
- Aikawa, Y., Wakelam, V., Hersant, F., Garrod, R. T., Herbst, E. 2012b, *ApJ*, 760, 40
- Albertsson, T., Semenov, D. A., Henning, Th. 2011, eprint arXiv:1110.2644
- Allamandola, L. J., Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Walker, R. L. 1999, *SSRv*, 90, 219
- Allen, M., Robinson, G. W., 1975, *ApJ*, 195, 81
- Andersson, S., van Dishoeck, E. F. 2008, *A&A*, 491, 907
- André, P., Basu, S., Inutsuka, S. 2009, *Structure Formation in Astrophysics*, Chabrier, G. (ed.), Cambridge University Press, 254
- Awad, Z., Chigai, T., Kimura, Y., Shalabiea, O. M., Yamamoto, T. 2005, *ApJ*, 626, 262
- Bachiller, R., Perez Gutierrez, M. 1997, *ApJ*, 487, L93
- Bartels, D. M., Han, P., Percival, P. W. 1993, *Chem. Phys. Lett.*, 210, 129
- Bergman, P., Parise, B., Liseau, R., Larsson, B. 2011a, *A&A*, 527, A39
- Bergman, P., Parise, B., Liseau, R., et al. 2011b, *A&A*, 531, L8
- Berry, R. S., Rice, S. A., Ross, J. 2000, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, Oxford
- Boland, W., de Jong, T. 1982, *ApJ*, 261, 110
- Boogert, A. C. A., Blake, G. A., Öberg, K. I. 2004, *ApJ*, 615, 344
- Boogert, A. C. A., Schutte, W. A., Helmich, F. P., Tielens, A. G. G. M., Wooden, D. H. 1997, *A&A*, 317, 929
- Boonman, A. M. S., van Dishoeck, E. F., Lahuis, F., et al. 2003, *A&A* 399, 1047
- Boonman, A. M. S., van Dishoeck, E. F., Lahuis, F., Wright, C. M., Doty, S. D. 2000, in: *ISO beyond the peaks*, ed. A. Salama, M. F. Kessler, K. Leech, B. Schulz, ESA-SP 456, 67
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Neri, R., et al. 2004, *ApJ*, 617, L69
- Bourke, T. L., Myers, P. C., Caselli, P., et al. 2012, *ApJ*, 745, 117
- Bringa, E. M., Johnson, R. E. 2004, *ApJ*, 603, 159
- Brown, P. D., Charnley, S. B. 1990, *MNRAS*, 244, 432
- Busquet, G., Palau, A., Estalella, R., et al. 2010, *A&A*, 517, L6
- Butner, H. M., Charnley, S. B., Ceccarelli, C., et al. 2007, *ApJ*, 659, L137
- Caselli, P. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe, Proc. IAU Symp.*, 280, 19
- Caselli, P., Ceccarelli, C. 2012, *A&Ar*, 20, 56
- Caselli, P., Keto, E., Pagani, L., et al. 2010, *A&A*, 521, L29
- Caux, E., Parise, B., Castets, A., Ceccarelli, C., & Tielens, A. 2005, in *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, Vol. 344, *The Cool Universe: Observing Cosmic Dawn*, ed. C. Lidman & D. Alloin, 206
- Cazaux, S., Caselli, P., Spaans, M. 2011, *ApJL*, 741, L34
- Ceccarelli, C. 2008, in *IAUS 251, Organic Matter in Space, Proc. IAU Symp.*, 251, 79
- Ceccarelli, C., Vastel, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2002, *A&A*, 381, L17

Ceccarelli, C., Dominik, C., Caux, E., Lefloch, B., Caselli, P. 2005, *ApJL*, 631, L81
 Cecchi-Pestellini, C., Aiello S. 1992, *MNRAS*, 258, 125
 Chaabouni, H., Bergeron, H., Baouche, S., et al. 2012, *A&A*, 538, A138
 Chandler, C. J., Brogan, C. L., Shirley, Y. L., Loinard, L. 2005, *ApJ*, 632, 371
 Chang, Q., Cuppen, H. M., Herbst, E. 2007, *A&A*, 469, 973
 Chen, H.-R., Liu, S.-Y., Su, Y.-N., Wang, M.-Y. 2011, *ApJ*, 743, 196
 Ciolek, G. E., Mouschovias, T. Ch. 1995, *ApJ*, 454, 194
 Cleeves, L. I., Bergin, E. A., Öberg, K. I. 2012, in *From Atoms to Pebbles: Herschel's view of Star and Planet Formation*
 Coulomb, J. P., Floquet, N., Martin, C., Kahn, R. 2003, *EPJ E*, 12, 25
 Coutens, A., Vastel, C., Caux, E., et al. 2012, *A&A*, 539, A132
 Coutens, A., Vastel, C., Cazaux, S., et al. 2013, *A&A*, 553, A75
 Cravens, T. E., Dalgarno, A. 1978, *ApJ*, 219, 750
 Cuppen, H. M., Herbst, E. 2007, *ApJ*, 668, 294
 Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F., Herbst, E., Tielens, A. G. G. M. 2009, *A&A*, 508, 275
 Dalgarno, A. 2006, *PNAS*, 103, 12269
 Daranlot, J., Hincelin, U., Bergeat, A., et al. 2012, *Proc. of the National Academy of Sciences*, 109, 10233
 Das, A., Chakrabarti, S. K., Acharyya, K., Chakrabarti, S. 2008, *New Astron.*, 66 13, 457
 de Jong, T., Kamijo, F. 1973, *A&A*, 25, 363
 d'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J., Baas, F., Greenberg, J. M. 1982, *A&A*, 109, L12
 Doty, S. D., van Dishoeck, E. F., van der Tak, F. F. S., Boonman, A. M. S. 2002, *A&A*, 389, 446
 Druard, C., Wakelam, V. 2012, *MNRAS*, 426, 354
 Du, F., Parise, B., Bergman, P. 2012, *A&A*, 538, A91
 Duley, W. W., Jones, A. P., Whittet, D. C. B., Williams, D. A. 1989, *MNRAS*, 241, 697
 Duley, W. W., Williams, D. A., 1993, *MNRAS*, 260, 37
 Emprechtinger, M., Lis, D. C., Roloffs, R., et al. 2013, *ApJ*, 765, 61
 Enoch, M. L., Evans, N. J., II, Sargent, A. I., et al. 2008, *ApJ*, 684, 1240
 Ferrante, R. F., Moore, M. H., Spiliotis, M. M., Hudson, R. L. 2008, *ApJ*, 684, 1210
 Fontani, F., Giannetti, A., Beltrán, M. T., et al. 2012, *MNRAS*, 423, 2342
 Forsythe, K. M., Makri, N. 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 16
 Frau, P., Girart, J. M., Beltrán, M. T. 2012a, *A&A*, 537, L9
 Frau, P., Girart, J. M., Beltrán, M. T., et al. 2012b, *ApJ*, 759, 3
 Freund, M. M., Freund, F. T. 2006, *ApJ*, 639, 210
 Friesen, R., Kirk, H., Shirley, Y. 2012, *AAS*, 219, 220.05
 Friesen, R. K., Kirk, H. M., Shirley, Y. L. 2013, *ApJ*, 765, 59
 Furuya, K., Aikawa, Y., Sakai, N., Yamamoto, S. 2011, *ApJ*, 731, 38
 Gail, H.-P., Sedlmayr, E. 1986, *A&A*, 166, 225
 Garozzo, M., Fulvio, D., Kanuchova, Z., Palumbo, M. E., Strazzulla, G. 2010, *A&A*, 509, A67
 Garrod, R. T., Vasyunin, A. I., Semenov, D. A., Wiebe, D. S., Henning, Th. 2009, *ApJ*, 700, L43
 Gerakines, P. A., Moore, M. H., Hudson, R. L. 2004, *Icar*, 170, 202
 Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Ehrenfreund, P. 1996, *A&A*, 312, 289
 Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A., Tielens, A. G. G. M. 2004, *ApJS*, 151, 35
 Goicoechea, J. R., Pety, J., Gerin, M., et al. 2007 [[arXiv:astro-ph/0703393](https://arxiv.org/abs/astro-ph/0703393)]
 Goldsmith, P. F., Li, D. 2005, *ApJ*, 622, 938

Goldsmith, P. F., Li, D., Bergin, E. A., Melnick, G. J. 2002, *ApJ*, 576
 Goldsmith, P. F., Li, D., Krčo, M. 2007, *ApJ*, 654, 273
 Goldsmith, P. F., Liseau, R., Bell, T. A., et al. 2011, *ApJ*, 737, 96
 Goldsmith, P. F., Velusamy, T., Li, D., Langer, W. 2009, *ASP Conf. Ser.*, 417, 177
 Greenberg, J. M. 1982, in: *Comets*, ed. L. L. Wilkening, Tucson: The University of Arizona Press, 131
 Greenberg, J. M., Yench, A. J. 1973, in: *IAUS 52, Interstellar Dust and Related Topics*, Proc. IAU Symp., 52, 369
 Guil, J. M., Hayward, D. O., Taylor, N. 1973, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 335, 141
 Haffner, L. M., Dettmar, R.-J., Beckman, et al. 2009, *Rev. Mod. Phys.*, 81, 269
 Harju, J., Walmsley, C. M., Wouterloot, J. G. A. 1993, *A&AS*, 98, 51
 Hartmann, L. 2009, *Accretion Processes in Star Formation*, 2nd. ed., Cambridge University Press, Cambridge
 Hartquist, T. W., van Loo, S., Falle, S. A. E. G., Caselli, P., Ashmore, I. 2008, in: *Multifacets of Dusty Plasmas*, AIP Conf. Proc., 1041, 101
 Hartquist, T. W., Williams, D. A. 1990, *MNRAS*, 247, 343
 Hasegawa, T. I., Herbst, E. 1993a, *MNRAS*, 261, 83
 Hasegawa, T. I., Herbst, E. 1993b, *MNRAS*, 263, 589a
 Hasegawa, T. I., Herbst, E., Leung, C. E. 1992, *ApJS*, 82, 167
 Hatchell, J., Thompson, M. A., Millar, T. J., MacDonald, G. H. 1998, *A&A*, 338, 713
 Hayakawa, S. 1979, *COSPAR Symp. on Gamma-Rays*
 Herbst, E., Leung, C. M. 1989, *ApJS*, 69, 271
 Herbst, E., Leung, C. M. 1990, *A&A*, 233, 177
 Herpin, F., Chavarría, L., van der Tak, F., et al. 2012, *A&A*, 542, A76
 Herpin, F., Marseille, M., Wakelam, V., Bontemps, S., Lis, D. C. 2009, *A&A*, 504, 853
 Hindson, L., Thompson, M. A., Urquhart, J. S., Clark, J. S., Davies, B. 2010, *MNRAS*, 408, 1438
 Hirota, T., Yamamoto, S., Mikami, H., Ohishi, M. 1998, *ApJ*, 503, 717
 Hotzel, S., Harju, J., Lemke, D., Mattila, K., Walmsley, C. M. 2001, *A&A*, 372, 302
 Hunter, S. R. 1977, *AuJPh.*, 30, 85
 Ioppolo, S., Palumbo, M. E., Baratta, G. A., Mennella, V. 2009, *A&A*, 493, 1017
 Ioppolo, S., van Boheemen, Y., Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H. 2011, *MNRAS*, 238
 Jenkins, E. B. 2009, *ApJ*, 700, 1299
 Jenniskens, P., Blake, D. F., Wilson, M. A., Pohorille, A. 1995, *ApJ*, 455, 389
 Jiménez-Escobar, A., Muñoz Caro, G. M. 2011, *A&A*, 536, A91
 Jiménez-Serra, I., Martín-Pintado, J., Rodríguez-Franco, A., Martín, S. 2005, *ApJ*, 627, L121
 Johnson, R. E., Pirronello, V., Sundqvist, B., Donn, B. 1991, *ApJ*, 379, L75
 Jones, A. P., Williams, D. A. 1985, *MNRAS*, 217, 413
 Jørgensen, J. K., Bourke, T. L., Myers, P. C., et al. 2005, *ApJ*, 632, 973
 Jørgensen, J. K., Bourke, T. L., Nguyen Luong, Q., Takakuwa, S. 2011, *A&A*, 534, A100
 Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F. 2010, *ApJL*, 725, L172
 Joseph, C. L., Snow, T. P., Jr., Seab, C. G., Crutcher, R. M. 1986, *ApJ*, 309, 771
 Kalvāns, J., Shmeld, I. 2010, *A&A*, 521, A37
 Kalvāns, J., Shmeld, I. 2011, in: *The Molecular Universe, Posters from the Proc. IAU Symp.*, 280
 Kalvāns, J., Shmeld, I. 2012, *BaltA*, 21, 447
 Kalvāns, J., Shmeld, I., *A&A*, 2013, 554, A111

Kappesser, B., Wipf, H. 1996, *JPhy4*, C8-73
 Katz, N., Furman, I., Biham, O., Pirronello, V., Vidali, G. 1999, *ApJ*, 522, 305
 Keller, L. P., Hony, S., Bradley, J. P., et al. 2002, *Nature*, 417, 6884
 Kemper, C., Spaans, M., Jansen, D. J., et al. 1999, 515, 649
 Klotz, A., Harju, J., Ristorcelli, I., et al. 2008, *A&A*, 488, 559
 Kristensen, L. E., van Dishoeck, E. F., Bergin, E. A., et al. 2012, *A&A*, 542, A8
 Krügel, E. 2008, *An Introduction to the Physics of Interstellar Dust*, Taylor, Francis Group, New York
 Kua, J., Lauhon, L. J., Ho, W., Goddard III, W. A. 2001, *JChPh*, 115, 5620
 Kuan, Y.-J., Huang, H.-C., Charnley, S. B., et al. 2004, *ApJ*, 616, L27
 Kulkarni, P. V. 1991, *Bull. Astr. Soc. India*, 19, 177
 Langer, W. D., Frerking, M. A., Linke, R. A., Wilson, R. W., 1979, *ApJ Lett.*, 232, L169
 Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., et al. 2007, *A&A*, 466, 999
 Le Bourlot, J., Le Petit, F., Pinto, C., Roueff, E., Roy, F. 2012, *A&A*, 541, A76
 Lebouteiller, V., Kuassivi, Ferlet, R. 2005, *A&A*, 443, 509
 Lee, C. W., Myers, P. C. 1999, *ApJSS*, 123, 233
 Léger, A., Jura, M., Omont, A. 1985, *A&A*, 144, 147
 Leitch-Devlin, M. A., Williams, D. A. 1985, *MNRAS*, 213, 295
 Li, Z.-Y. 1998, *ApJ*, 493, 230
 Linnartz, H., Bossa, J.-B., Bouwman, J., et al. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe*, Proc. IAU Symp., 280, 390
 Liseau, R., Goldsmith, P. F., Larsson, B. 2012, *A&A*, 541, A73
 Liseau, R., Larsson, B., Brandeker, A., et al. 2003, *A&A*, 472, L73
 Liu, F.-C., Parise, B., Kristensen, L., et al. 2011, *A&A*, 527, A19
 Liu, F.-C., Parise, B., Wyrowski, F., Zhang, Q., & Güsten, R. 2013, *A&A*, 550, A37
 Machida, M. N. 2011, in *IAUS 270, Computational Star Formation*, Proc. IAU Symp., 270, 65
 Manicò, G., Ragni, G., Pirronello, V., Roser, J. E., Vidali, G. 2001, *ApJ*, 548, L253
 Maret, S., Ceccarelli, C., Caux, E., et al. 2004, *A&A*, 416, 577
 Martin, C., Coulomb, J. P., Ferrand, M. 1996, *EPL*, 36, 503
 McCrea, W.H., McNally, D. 1960, *MNRAS*, 121, 238
 Miettinen, O., Hennemann, M., Linz, H. 2011, *A&A*, 534, A134
 Milam, S. N., Charnley, S. B. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe*, Posters from the Proc. IAU Symp., 280
 Millar, T. J., Bennett, A., Herbst, E. 1989, *ApJ*, 340, 906
 Millar, T. J., Williams, D. A. (eds.) 1993, *Dust and Chemistry in Astronomy*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, reprinted in 2001
 Minh, Y. C., Irvine, W. M., McGonagle, D., Ziurys, L. M. 1990, *ApJ*, 360, 136
 Minh, Y. C., Kim, S. J. 2011, *JASS*, 28, 13
 Miyauchi, N., Hidaka, H., Chigai, T., et al. 2008, *Chem. Phys. Lett.*, 456, 27
 Mookerjee, B., Casper, E., Mundy, L. G., Looney, L.W. 2007, *ApJ*, 659, 447
 Mookerjee, B., Hassel, G., Gerin, M., et al. 2012, *A&A*, 546, A75
 Morales Ortiz, J. L., Olmi, L., Burton, M., et al. 2012, *A&A*, 543, A65
 Nejad, L. A. M., Wagenblast R. 1999, *A&A*, 350, 204
 Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T., Pirronello, V. 2010a, *ApJ*, 712, L174
 Oba, Y., Watanabe, N., Kouchi, A., Hama, T., Pirronello, V. 2010b, *ApJ*, 722, 1598

Öberg, K. I., Fayolle, E. C., Cuppen, H. M., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H. 2009a, *A&A*, 505, 183
 Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H. 2009b, *A&A*, 504, 891
 Öberg, K. I., Linnartz, H., Vissier, R., van Dishoeck, E. F. 2009c, *ApJ*, 693, 1209
 Öberg, K. I., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H. 2009d, *A&A*, 496, 281
 Öberg, K. I., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H., Andersson, S. 2010a, *ApJ*, 718, 840
 Öberg, K. I., Qi, C., Fogel, J. K. J., et al. 2010b, *ApJ*, 720, 480
 Öberg, K. I., Boogert, A. C. A., Pontoppidan, K. M., et al. 2011a, *ApJ*, 740, 109
 Öberg, K. I., Garrod, R. T., van Dishoeck, E. F., Linnartz, H. 2011b, *Proc. of NASA LAW 2010*, C44
 Öberg, K. I., van der Marel, N., Kristensen, L. E., van Dishoeck, E. F. 2011c, *ApJ*, 740, 14
 Omont, A. 2007, *RPPH*, 70, 1099
 Osorio, M., Anglada, G., Lizano, S., D'Alessio, P. 2009, *ApJ*, 694, 29
 Pacheco Vazquez, S., Lefloch, B., Ceccarelli, C. 2011, in *IAU Symposium*, Vol. 280, IAU Symposium, ed. J. Cernicharo, R. Bachiller, 281P
 Pagani, L., Olofsson, A. O. H., Bergman, P. 2003, *A&A*, 402, L77
 Pagel, B. E. J. 1997, *Nucleosynthesis and Chemical Evolution of Galaxies*, Cambridge University Press
 Palumbo, M. E. 2006, *A&A*, 453, 903
 Palumbo, M. E., Baratta, G. A., Leto, G., Strazzulla, G., *J. Mol. Struct.*, 2010, 972, 64
 Palumbo, M. E., Geballe, T. R., Tielens, A. G. G. M. 1997, *ApJ*, 479, 839
 Palumbo, M. E., Tielens, A. G. G. M., Tokunaga, A. T., 1995, *ApJ* 449, 674
 Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2002, *A&A*, 393, L49
 Parise, B., Castets, A., Herbst, E., et al. 2004, *A&A*, 416, 159
 Parise, B., Caux, E., Castets, A., et al. 2005a, *A&A*, 431, 547
 Parise, B., Caux, E., Castets, A., Ceccarelli, C., Tielens, A. 2005b, in *ESA Special Publication*, Vol. 577, *ESA Special Publication*, ed. A. Wilson, 405–406
 Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., et al. 2006, *A&A*, 453, 949
 Peng, T.-C., Despois, D., Brouillet, N., Parise, B., Baudry, A. 2012, *A&A*, 543, A152
 Petrie, S. 1996, *MNRAS*, 281, 666
 Phillips, A. P., Pettini, M., Gondhalekar, P. M. 1984, *MNRAS*, 206, 337
 Pillai, T., Caselli, P., Kauffmann, J., et al. 2012, *ApJ*, 731, 135
 Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., Domaracka, A., et al. 2010, 523, A77
 Pontopiddan, K. M., Fraser, H. J., Dartois, E., et al. 2003, *A&A*, 408, 981
 Povich, M. S. 2012, *Proc. of Bash Symposium 2011: New Horizons in Astronomy*, eprint arXiv:1202.0791
 Prasad S.S., Tarafdar S.P., 1983, *ApJ*, 267, 603
 Prodanovič, T., Steigman, G., Fields, B. D., 2010, *MNRAS*, 406, 1108
 Qi, C., Wilner, D. J., Aikawa, Y., Blake, G. A., & Hogerheijde, M. R. 2008, *ApJ*, 681, 1396
 Raut, U., Teolis, B. D., Loeffler, M. J., Vidal, R. A., Fama, M., Baragiola, R. A. 2007a, *J. Chem. Phys.* 126, 244511
 Raut, U., Fama, M., Teolis, B. D., Baragiola, R. A. 2007b, *J. Chem. Phys.*, 127, 204713
 Raut, U., Fama, M., Loeffler, M. J., Baragiola, R. A. 2008, *ApJ*, 687, 1070
 Rawlings, J. M. C., Hartquist, T. W., Menten, K. M., Williams, D. A., 1992, *MNRAS*, 255, 471
 Rawlings, J. M. C., Williams, D. A., Viti, S., Cecchi-Pestellini, C., Duley, W. W. 2013, *MNRAS*, 430, 264
 Ren, J. Z., Liu, T., Wu, Y., Li, L. 2011, *MNRAS*, 415, L49
 Ren, Z., Wu, Y., Zhu, M., et al. 2012, *MNRAS*, 422, 1098
 Roberts, H., Fuller, G. A., Millar, T. J., Hatchell, J., Buckle, J. V. 2002, *A&A*, 381, 1026

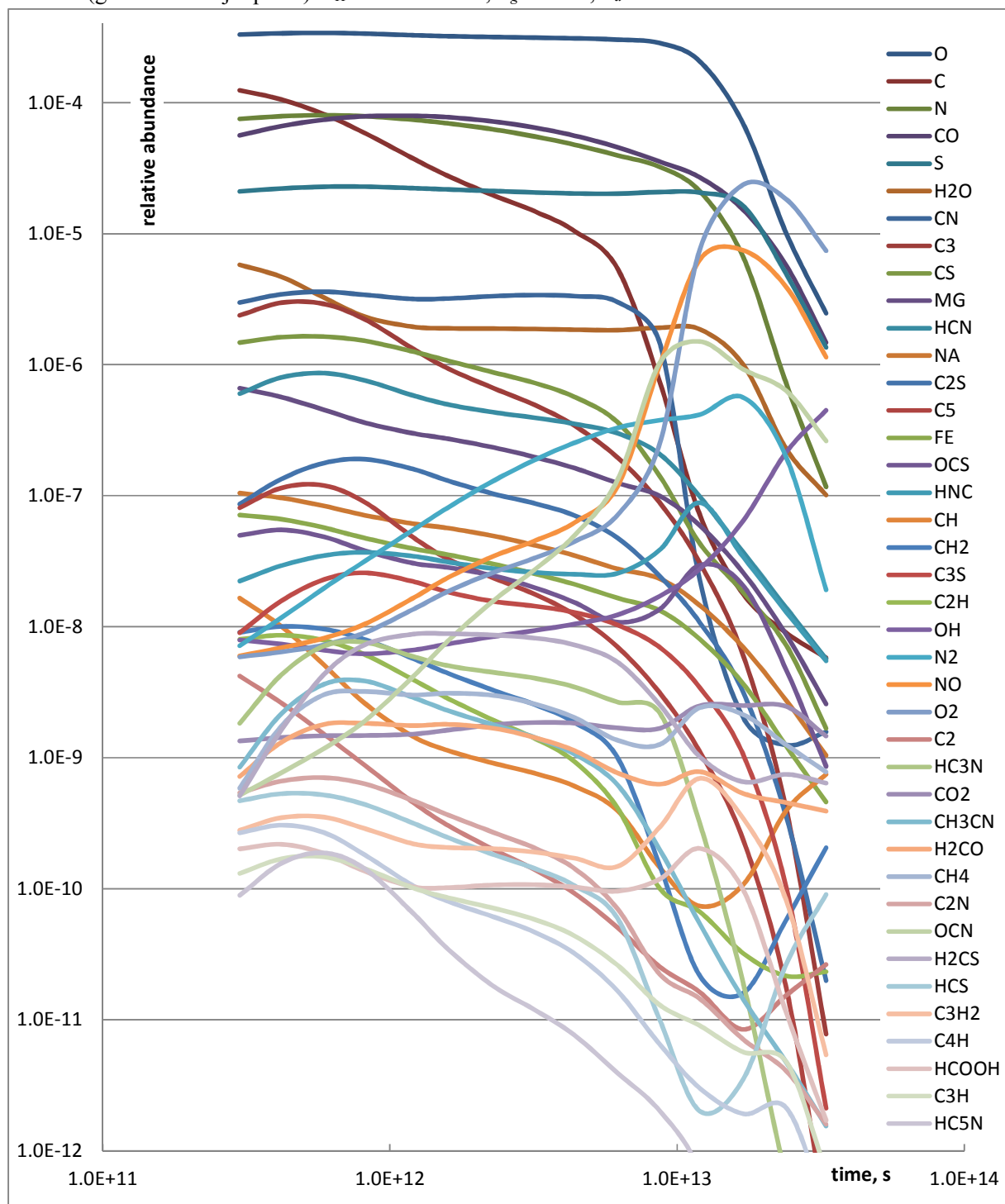
Roberts, H., Herbst, E., Millar, T.J. 2003, *ApJ*, 591, L41
 Roberts, H., Herbst, E., Millar, T.J. 2004, *A&A*, 424, 905
 Roberts, H., Millar, T. J. 2000, *A&A*, 361, 388
 Roberts, H., Millar, T. J. 2007, *A&A*, 471, 849
 Roberts, J. F., Rawlings, J. M. C., Viti, S., Williams, D. A. 2007, *MNRAS*, 382, 733
 Rodgers, S. D., Charnley, S. B. 2008, *MNRAS*, 385, L48
 Rodgers, S. D., Millar T. J. 1996, *MNRAS*, 280, 1046
 Ros, K., Johansen, A. 2013, *A&A*, 552, A137
 Roser, J., Vidali, G., Manicó, G., Pirronello, V. 2001, *ApJ*, 555, L61
 Roueff, E., Dartois, E., Geballe, T. R., Gerin, M. 2006, *A&A*, 447, 963
 Ruuskanen, J., Harju, J., Juvela, M., et al. 2011, *A&A*, 534, A122
 Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., Burton, M., Yamamoto, S. 2009, *ApJ*, 697, 769
 Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., Yamamoto, S. 2008, *ApJ*, 672, 371
 Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., Yamamoto, S. 2010, *ApJ*, 722, 1633
 Sakai, N., Yamamoto, S. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe, Proc. IAU Symp.*, 280, 43
 Salez, M., Frerking, M. A., Langer, W. D. 1996, *ApJ*, 467, 708
 Sánchez-Salcedo, F. J., Vázquez-Semadeni, E., Gazol, A. 2002, *ApJ*, 577, 768
 Sanhueza, P., Jackson, J. M., Foster, J. B., et al. 2012, *ApJ*, 756, 60
 Savva, D., Little, L. T., Phillips, R. R., Gibb, A. G. 2003, *MNRAS*, 343, 259
 Scappini, F., Cecchi-Pestellini, C., Smith, H., Klemperer, W., Dalgarno, A. 2003, *MNRAS*, 341, 657
 Schnee, S., Di Francesco, J., Enoch, M., Friesen, R., Johnstone, D., Sadavoy, S. 2012, *ApJ*, 745, 18
 Schreyer, K., Helmich, F. P., van Dishoeck, E. F., Henning, T. 1997, *A&A*, 326, 347
 Schreyer, K., Henning, Th., van der Tak, F. F. S., Boonman, A. M. S., van Dishoeck, E. F. 2002, *A&A*, 394, 561
 Schutte, W. A., Greenberg, J. M. 1991, *A&A*, 244, 190
 Schutte, W. A., Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J. 2002, *NASA LAW 2002, Conf. Proc.*, 217
 Semenov, D. A. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe, Proc. IAU Symp.*, 280, 114
 Shah, R. Y., Wootten, A. 2001, *ApJ*, 554, 933
 Sipilä, O. 2012, *A&A*, 543, A38
 Skullerud, H. R. 1974, *AuJPh.*, 27, 195
 Smith, R. L., Pontoppidan, K. M., Young, E. D., Morris, M. R. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe, Posters from the Proc. IAU Symp.*, 280
 Smith, R. L., Pontoppidan, K. M., Young, E. D., Morris, M. R., van Dishoeck, E. F. 2009, *ApJ*, 701, 163
 Snow, T. P., Destree, J. D., Jensen, A. G. 2007, *ApJ*, 655, 285
 Sofia, U. J., Jenkins, E. B., Sonneborn, G. 1994, in *185th AAS Meeting, #12.04, BAAS*, 26, 1326
 Solomon, P. M., Woolf, N. J., 1973, *ApJ*, 180, L89
 Sonnentrucker, P., Friedman, S. D., Welty, D. E., York, D. G., Snow, T. P. 2003, *ApJ*, 596, 350
 Sternberg, A., Dalgarno, A. 1995, *ApJSS*, 99, 565
 Sternberg, A., Dalgarno, A., Lepp, S. 1987, *ApJ*, 320, 676
 Stone, J. M. 2011, *Bull. Astr. Soc. India*, 39, 129
 Strauss, H. L., Chen, Z., Loong, C.-K. 1994, *J. Chem. Phys.*, 101, 7177
 Tafalla, M., Bachiller, R. 2011, in: *IAUS 280, The Molecular Universe, Proc. IAU Symp.*, 280, 88
 Tafalla, M., Myers, P. C., Caselli, P., Walmsley, C. M. 2004, *A&A*, 416, 191
 Taquet, V., Ceccarelli, C., Kahane, C. 2012a, *ApJL*, 748, L3

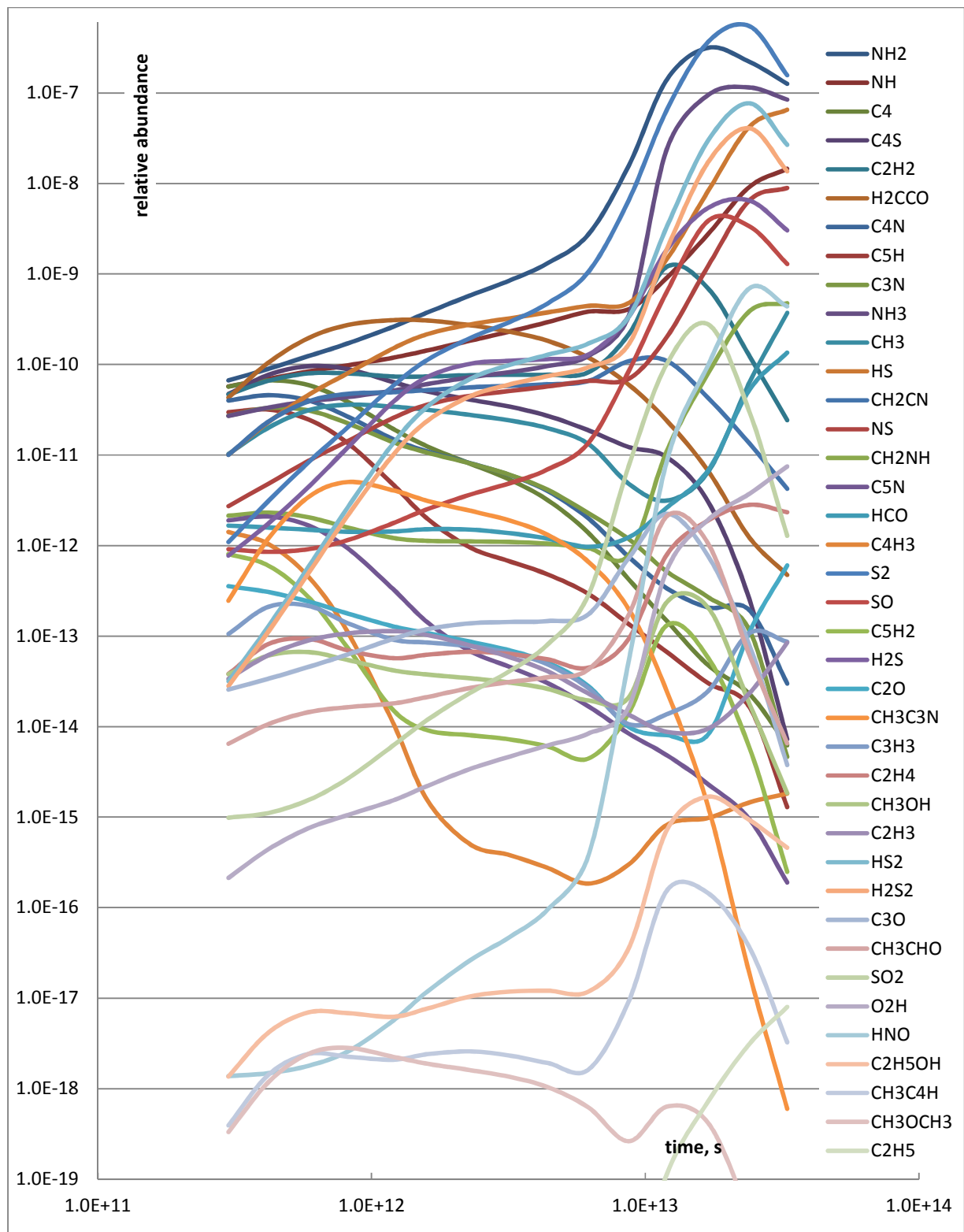
Taquet, V., Ceccarelli, C., Kahane, C. 2012b, *A&A*, 538, A42
 Taquet, V., López-Sepulcre, A., Ceccarelli, C., et al. 2013, *ApJL*, 768, L29
 Thi, W.-F., Woitke, P., Kamp, I. 2010, *MNRAS*, 407, 232
 Tielens, A. G. G. M. 2006, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, Cambridge University Press
 Turner, B. E. 1994, *ApJ*, 437, 658
 Turner, B. E. 1995, *ApJ*, 444, 708
 Turner, B. E. 1998b, *ApJ*, 501, 731
 van de Hulst, H. 1948, *Harvard Observatory Monographs*, 7, 73
 van der Tak, F. F. S., Boonman, A. M. S., Braakman, R., van Dishoeck, E. F. 2003, *SFChem 2002*, 437
 van Dishoeck, E. F., Helmich, F. P., de Graauw, Th., et al. 1996, *A&A*, 315, L349
 van Dishoeck, E. F. 2003, in *SFChem 2002: Chemistry as a Diagnostic of Star Formation*, ed. C. L. Curry, M. Fich, 201
 van Weeren, R. J., Brinch, C., Hogerheijde, M. R. 2009, *A&A*, 497, 773
 Vazquez-Semadeni, E. 2012, *Proc. of the XVII Congress of the Fluid Dynamics Division*, Springer, eprint arXiv:1202.4498
 Vink, J. 2012, *A&A Rev.*, 20, 49
 Visser, R., van Dishoeck, E. F., Doty, S. D. 2011, in *IAUS 280, The Molecular Universe*, *Proc. IAU Symp.*, 280, 138
 Wakelam, V., Caselli, P., Ceccarelli, C., et al. 2005, *Proc. of the dusty and molecular universe: a prelude to Herschel and ALMA*, 2005, 435
 Wakelam, V., Castets, A., Ceccarelli, C., et al. 2004, *A&A*, 413, 609
 Wakelam, V., Castets, C., Ceccarelli, C., et al. 2003, *Proc. Conf. Chemistry as a Diagnostic of Star Formation*, eds. Curry, C. L., Fich, M. 445
 Wang, Q. D. 2009, in: *THE LOCAL BUBBLE AND BEYOND II*, *AIP Conference Proceedings*, 1156, 257
 Watanabe, N., Shiraki, T., Kouchi, A. 2003, *ApJ*, 588, L121
 Watson, W. D., Salpeter, K. E. 1972, *ApJ*, 174, 321
 Whittet, D. C. B. 2003, *Dust in the Galactic Environment*, 2nd ed., Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia
 Whittet, D. C. B., Goldsmith, P. F., Pineda, J. L. 2010, *ApJ*, 720, 259
 Widicus Weaver, S. L., Kelley, M. J., Blake, G. A. 2005, *Proc. 231st Symp. IAU*, 223
 Wienen, M., Wyrowski, F., Schuller, F., et al. 2012, *A&A*, 544, A146
 Willacy, K. 2007, *ApJ*, 660, 441
 Willacy, K., Millar, T. J. 1998, *MNRAS*, 298, 562
 Willacy, K., Williams, D. A. 1993, *MNRAS*, 260, 635
 Willacy, K., Woods, P. M. 2009, *ApJ*, 703, 479
 Williams, D. A., Hartquist, T. W. 1984, *MNRAS*, 210, 141
 Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J., Millar, T. J. 2006, *A&A*, 466, 1197
 Wu, Y., Zhang, Q., Yu, W., et al. 2006, 450, 607
 Yate, C. J., Millar, T. J. 2003, *A&A*, 399, 553

PIELIKUMI

1. pielikums.

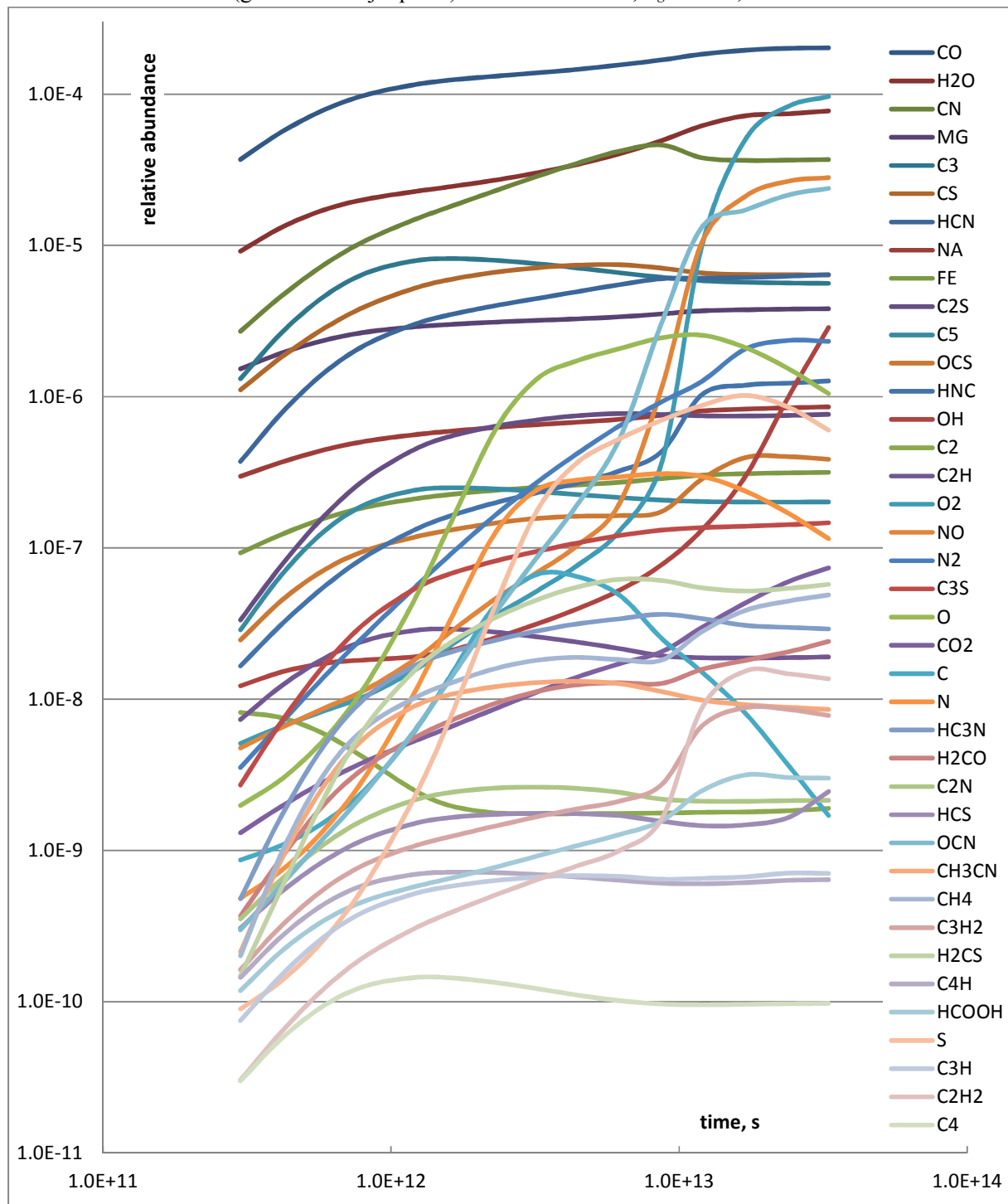
Izsalšanas modelī (2. gadījums, ar vielu nosēšanās un desorbcijas procesu, cieta putekļu virsmas ledus fāzi) aprēķinātās vielu relatīvās koncentrācijas gāzes fāzē. Savienojumi sakārtoti koncentrācijas samazināšanās virzienā (grafika kreisajai pusei). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

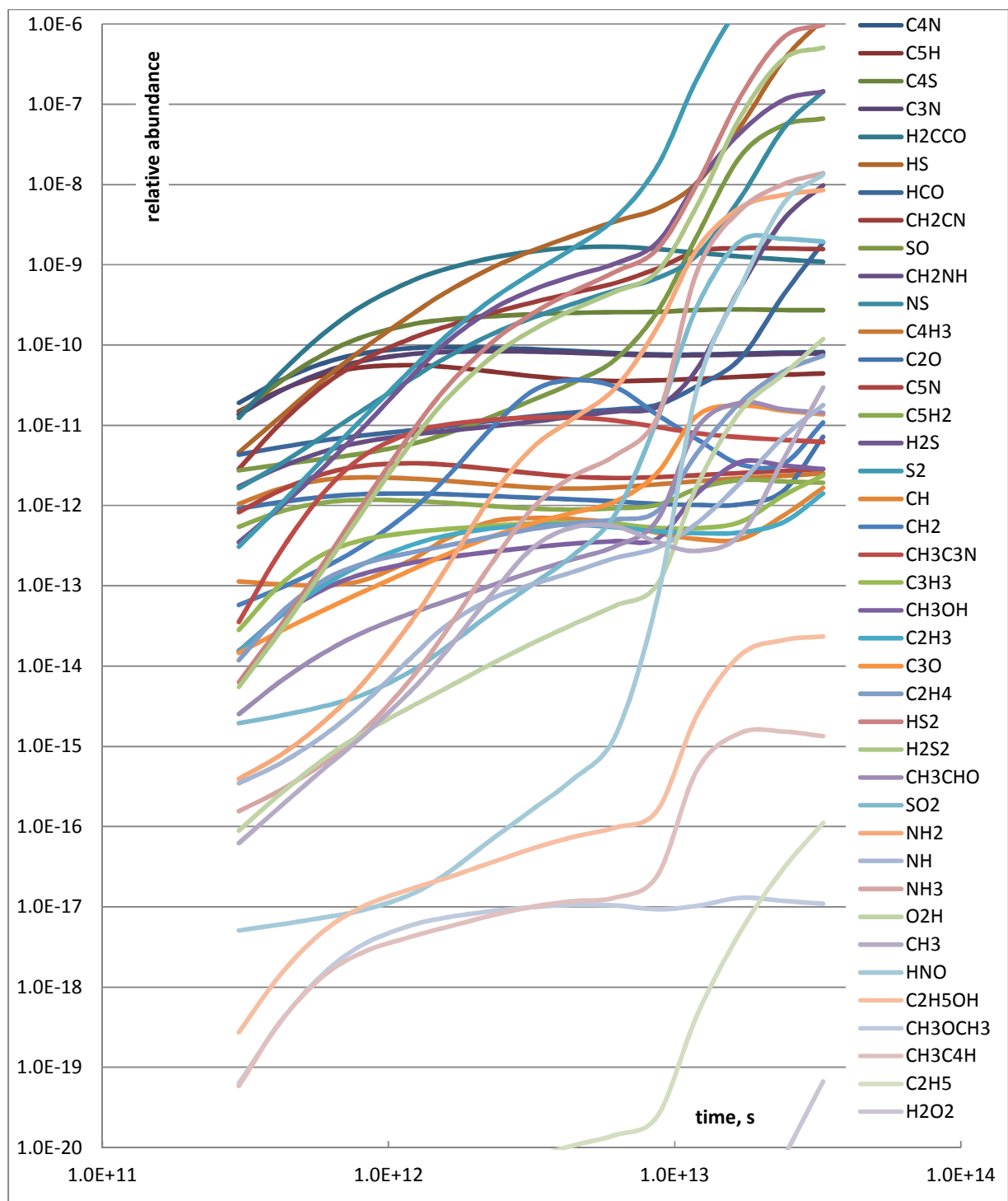




2. pielikums.

Izsalšanas modelī (2. gadījums, ar vielu nosēšanās un desorbcijas procesu, putekļu virsmas cieto ledus fāzi) aprēķinātās vielu relatīvās koncentrācijas **virsmas** fāzei. Savienojumi sakārtoti koncentrācijas samazināšanās virzienā (grafika kreisajai pusei). $n_H = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.





3. pielikums.

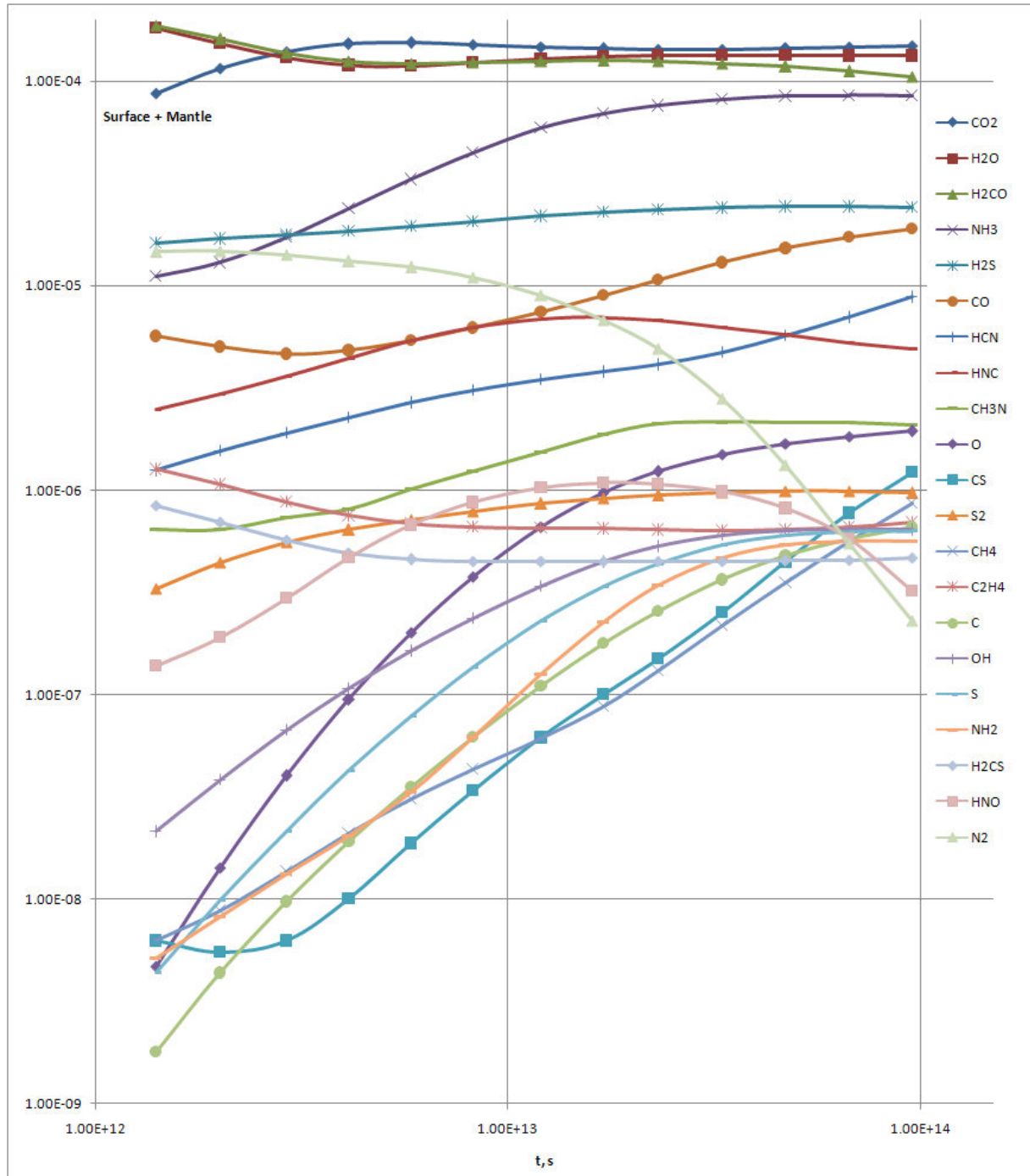
Modelī I aprēķinātā vielu relatīvā koncentrācija gāzes fāzē. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$, $t = 10^{16} \text{ s}$.

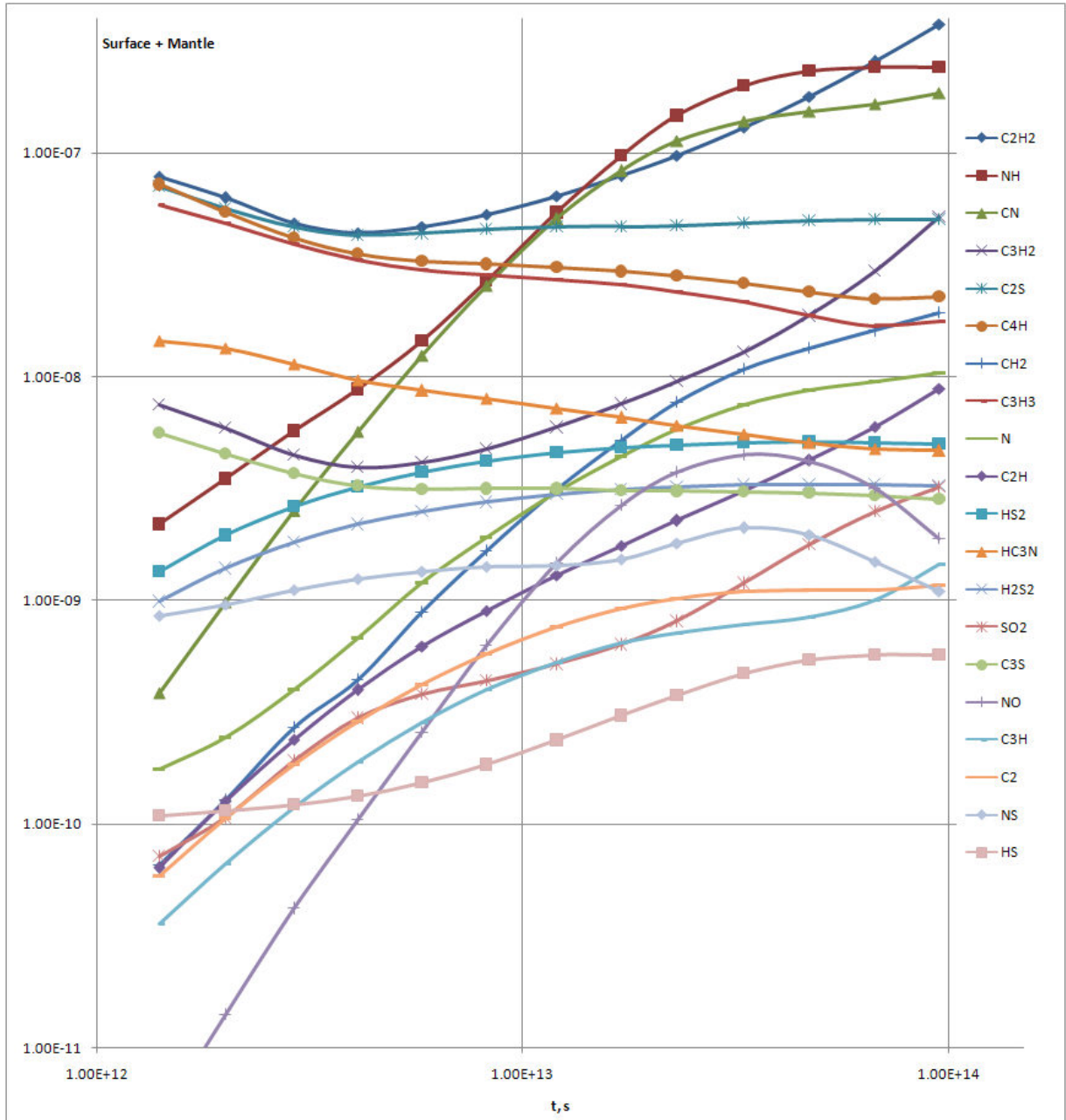
Viela	Konc.	Viela	Konc.	Viela	Konc.	Viela	Konc.
H ₂	8,32E-01	C ₇	2,44E-10	SiNC ⁺	5,83E-14	CH ₄ ⁺	1,68E-16
HE	1,67E-01	C ₂ N	2,16E-10	HCS ⁺	5,77E-14	CH ⁺	1,32E-16
H	8,32E-06	C ₃ H	2,08E-10	NCCNH ⁺	5,41E-14	C ₃ H ₅ ⁺	1,26E-16
CO	3,92E-07	C ₂ O	2,06E-10	HCO ₂ ⁺	5,35E-14	C ₄ H ⁺	1,03E-16
OH	3,79E-07	Si ⁺	1,95E-10	SiH ₃ ⁺	5,14E-14	HCOOH ₂ ⁺	9,52E-17
H ₂ O	2,84E-07	C ₆	1,69E-10	NS ⁺	5,02E-14	C ₃ ⁺	9,33E-17
E	2,49E-07	H ₂ CCCC	1,69E-10	C ₂ N ⁺	5,00E-14	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	8,07E-17
Fe ⁺	2,08E-07	H ⁺	1,60E-10	HN ₂ ⁺	4,79E-14	HSO ₂ ⁺	7,91E-17
NH ₂ CN	1,89E-07	C ₂ H ₃	1,60E-10	SiC ₂ H ₂ ⁺	3,45E-14	CH ₃ C ₇ N	6,84E-17
Fe	1,62E-07	C ₆ H	1,49E-10	C ₂ H ₅ ⁺	3,21E-14	C ₉ H ⁺	6,27E-17
SiO	1,33E-07	C ₃ S	1,49E-10	C ₇ H ₄	2,71E-14	CS ⁺	5,95E-17
Mg	1,18E-07	SiC ₃ H	1,32E-10	H ₂ CS ⁺	2,64E-14	C ₄ ⁺	3,71E-17
O	8,83E-08	HS ₂	1,10E-10	SiC ₃ H ⁺	2,16E-14	C ₂ H ⁺	3,41E-17
NO	8,11E-08	C ₄	9,91E-11	CH ₃ CH ₃ ⁺	2,14E-14	C ₆ ⁺	3,37E-17
H ₂ CO	7,70E-08	CH ₂ CN	9,68E-11	CH ₃ CNH ⁺	1,74E-14	C ₉ H ₃ ⁺	3,13E-17
O ₂	7,34E-08	S ⁺	5,91E-11	CH ₃ C ₃ N	1,72E-14	HCSi ⁺	2,96E-17
NH ₂	7,30E-08	H ₂ S ₂	5,71E-11	C ₂ H ₄ ⁺	1,56E-14	C ₈ H ₃ ⁺	2,83E-17
SiH ₄	6,29E-08	C ₆ H ₂	5,37E-11	C ₅ H ₂ ⁺	1,55E-14	HC ₇ N ⁺	2,70E-17
NH ₃	5,81E-08	C ⁺	4,83E-11	CH ₃ CHOH ⁺	1,49E-14	C ₈ ⁺	2,62E-17
CH ₄	5,68E-08	HC ₅ N	4,17E-11	SiC ₃ H ₂ ⁺	1,37E-14	SiH ₄ ⁺	2,62E-17
OCN	4,80E-08	CH ₃ CN	4,06E-11	H ₂ SiO ⁺	1,37E-14	HNSi ⁺	2,54E-17
SiO ₂	4,58E-08	C ₇ H ₂	3,48E-11	SiC ₄	1,36E-14	HC ₄ S ⁺	2,51E-17
CO ₂	3,89E-08	C ₃ O	3,06E-11	HC ₂ S ⁺	1,22E-14	SiCH ₄ ⁺	2,30E-17
HCN	3,86E-08	H ₃ O ⁺	2,94E-11	C ₄ H ₄ ⁺	1,22E-14	C ₉ H ₂ ⁺	2,26E-17
Mg ⁺	3,00E-08	C ₅ N	2,56E-11	CH ₃ CO ⁺	1,22E-14	C ₆ H ₇ ⁺	1,78E-17
NH	2,37E-08	C ₃ N	2,31E-11	HC ₃ NH ⁺	1,20E-14	H ₂ C ₉ N ⁺	1,59E-17
N ₂	2,32E-08	C ₇ H	1,87E-11	S ₂ ⁺	1,18E-14	C ₆ H ₄ ⁺	1,51E-17
HNC	2,05E-08	SO	1,81E-11	HS ₂ ⁺	1,18E-14	C ₂ ⁺	1,08E-17
S	1,88E-08	C ₉	1,44E-11	H ₂ O ⁺	1,17E-14	SiC ⁺	1,01E-17
Si	1,79E-08	C ₈	1,36E-11	CH ₃ CHO ⁺	1,16E-14	C ₃ H ₅ ⁺	1,01E-17
N	1,52E-08	C ₈ H	1,34E-11	C ₅ H ⁺	9,94E-15	SiC ₂ ⁺	9,79E-18
CH ₃	1,48E-08	H ₂ CN	9,53E-12	C ₅ H ₃ ⁺	8,89E-15	C ₅ ⁺	7,88E-18
HNO	1,44E-08	HCNH ⁺	6,43E-12	CH ₃ CCH ⁺	8,32E-15	C ₄ N ⁺	6,29E-18
CH ₂ NH	1,43E-08	SiOH ⁺	5,78E-12	H ₂ C ₅ N ⁺	8,21E-15	N ₂ ⁺	5,00E-18
NCCN	1,19E-08	C ₇ N	5,69E-12	SiC ₃ ⁺	7,70E-15	CH ₃ CN ⁺	4,20E-18
HNSi	1,13E-08	HCO ⁺	5,14E-12	H ₃ S ₂ ⁺	7,59E-15	C ₂ H ₅ OH ⁺	3,98E-18
H ₂ O ₂	1,08E-08	HC ₇ N	4,78E-12	SiH ₂ ⁺	7,46E-15	CO ₂ ⁺	3,31E-18
SiCH ₂	1,04E-08	H ₃ CO ⁺	3,59E-12	CH ₂ NH ₂ ⁺	6,61E-15	CH ₃ C ₄ H ⁺	3,20E-18
CN	9,49E-09	C ₈ H ₂	3,28E-12	C ₂ NH ⁺	6,32E-15	C ₇ H ₄ ⁺	3,15E-18
C ₂ H ₄	8,64E-09	SO ₂	3,09E-12	C ₂ H ₂ ⁺	5,93E-15	C ₇ ⁺	2,69E-18
HS	8,58E-09	NH ₃ ⁺	3,08E-12	NH ₂ ⁺	5,20E-15	CH ₃ C ₃ NH ⁺	2,62E-18
HCO	8,30E-09	C ₉ H ₂	2,55E-12	HC ₃ S ⁺	5,03E-15	C10 ⁺	2,46E-18

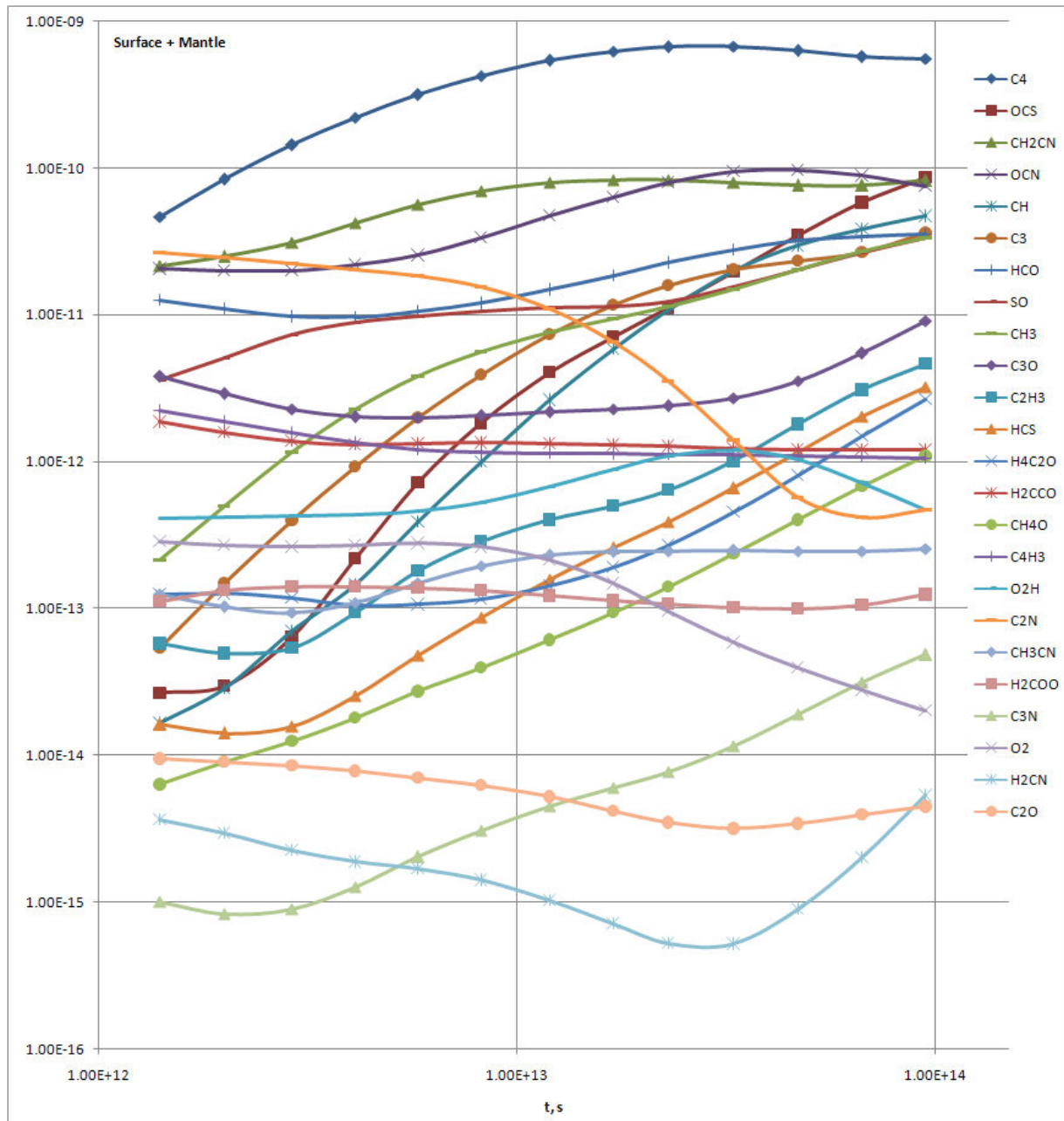
Viela	Konc.	Viela	Konc.	Viela	Konc.	Viela	Konc.
H ₂ S	8,06E-09	C ₆ H ₆	1,91E-12	SiC ₄ ⁺	4,99E-15	C ₃ N ⁺	2,32E-18
HCSi	7,50E-09	NH ₄ ⁺	1,83E-12	H ₂ S ₂ ⁺	3,67E-15	SiC ₄ H ⁺	1,58E-18
C ₂ H	6,91E-09	CH ₅ ⁺	1,31E-12	OH ⁺	2,80E-15	HC ₉ N ⁺	1,50E-18
CH	6,73E-09	C ₉ H	1,14E-12	C ₆ H ₂ ⁺	2,57E-15	HC ₅ N ⁺	1,34E-18
Na ⁺	6,29E-09	HCOOH	1,07E-12	CH ₃ OCH ₃	2,38E-15	C ₂ S ⁺	1,07E-18
CH ₂	6,19E-09	CH ₃ ⁺	1,05E-12	SiO ⁺	1,97E-15	C ₈ H ₄ ⁺	1,05E-18
C ₂ H ₅	4,76E-09	SiCH ₃	9,63E-13	CH ₄ N ⁺	1,89E-15	C ₇ H ₅ ⁺	9,92E-19
Na	4,71E-09	NH ₂ CNH ⁺	9,23E-13	HC ₂ O ⁺	1,86E-15	C ₉ ⁺	8,82E-19
C	4,56E-09	CH ₃ CH ₃	8,06E-13	SiS	1,77E-15	HSiS ⁺	6,83E-19
C ₃ H ₃	3,76E-09	H ₂ CO ⁺	6,47E-13	CH ₃ COCH ₃	1,77E-15	H ₃ C ₃ OH ₄ ⁺	5,36E-19
C ₂ H ₂	3,72E-09	O ₂ H	5,08E-13	C ₄ H ₃ ⁺	1,75E-15	SO ₂ ⁺	3,84E-19
H ₂ CS	3,50E-09	SiH ⁺	4,95E-13	CH ₂ CN ⁺	1,64E-15	OCN ⁺	3,15E-19
SiH ₃	3,08E-09	NO ⁺	4,77E-13	C ₄ S ⁺	1,46E-15	H ₃ C ₃ O ⁺	2,88E-19
H ₂ SiO	3,03E-09	SiH ₅ ⁺	4,71E-13	C ₃ S ⁺	1,33E-15	CH ₃ OCH ₄ ⁺	2,51E-19
CS	2,61E-09	C ₂ H ₅ OH	4,69E-13	CH ₃ OH ₂ ⁺	1,25E-15	CH ₂ CHCN	2,44E-19
C ₃ H ₂	2,60E-09	H ₂ NO ⁺	4,18E-13	HOC ⁺	1,18E-15	C ₆ H ₅ ⁺	2,32E-19
S ₂	2,22E-09	CH ₃ C ₄ H	3,93E-13	C ₆ H ⁺	1,13E-15	CH ₃ C ₅ NH ⁺	2,25E-19
NS	2,04E-09	H ₃ S ⁺	3,48E-13	O ⁺	1,04E-15	C ₈ H ⁺	2,14E-19
SiC ₂ H ₂	2,03E-09	C ₄ S	3,17E-13	HEH ⁺	1,02E-15	HC ₄ N ⁺	1,56E-19
SiN	1,90E-09	HS ⁺	3,17E-13	HC ₃ O ⁺	9,79E-16	NCCNCH ₃ ⁺	1,49E-19
C ₄ H	1,84E-09	C ₉ N	3,14E-13	C ₇ H ⁺	9,66E-16	H ₃ C ₇ N ⁺	1,19E-19
SiC ₂	1,84E-09	H ₂ C ₃ H ⁺	3,09E-13	C ₃ H ⁺	7,80E-16	C ₄ H ₇ ⁺	6,54E-20
C ₄ H ₃	1,77E-09	HSiO ₂ ⁺	2,99E-13	HSO ⁺	7,53E-16	C ₉ H ₄ ⁺	5,35E-20
C ₃	1,59E-09	HNO ⁺	2,85E-13	HC ₃ N ⁺	6,37E-16	H ₅ C ₂ O ₂ ⁺	3,82E-20
C ₂	1,54E-09	SO ⁺	2,75E-13	CH ₃ C ₅ N	6,06E-16	C ₃ O ⁺	3,63E-20
CH ₃ CHO	1,26E-09	HC ₉ N	2,71E-13	C ₂ O ⁺	5,76E-16	CH ₃ C ₇ NH ⁺	2,60E-20
C ₃ H	1,22E-09	SiNH ₂ ⁺	2,36E-13	HCN ⁺	5,12E-16	H ₃ C ₃ OH ₃ ⁺	2,06E-20
H ₃ ⁺	1,08E-09	H ₂ S ⁺	1,93E-13	CH ₂ ⁺	4,94E-16	NO ₂ ⁺	1,80E-20
NO ₂	9,86E-10	SiN ⁺	1,82E-13	CH ₃ OH ⁺	4,71E-16	CH ₃ OCH ₃ ⁺	1,43E-20
SiC ₂ H	9,19E-10	SiC ₂ H ⁺	1,17E-13	H ₂ CCO ⁺	4,70E-16	H ₃ C ₉ N ⁺	1,28E-20
C ₅	9,15E-10	N ⁺	1,16E-13	NH ⁺	4,48E-16	H ₃ C ₅ N ⁺	6,75E-21
H ₂ CCC	9,05E-10	C ₁₀	1,16E-13	C ₆ H ₃ ⁺	4,42E-16	C ₂ H ₇ ⁺	5,28E-21
SiC	6,74E-10	SiCH ₂ ⁺	1,13E-13	CO ⁺	4,32E-16	C ₃ H ₂ O ⁺	3,07E-21
C ₅ H ₂	6,09E-10	C ₄ H ₂ ⁺	1,04E-13	C ₇ H ₃ ⁺	4,22E-16	C ₂ N ₂ ⁺	2,62E-21
CH ₃ CCH	6,01E-10	H ₂ NC ⁺	1,03E-13	CH ₃ CS ⁺	3,67E-16	COOCH ₄ ⁺	2,17E-21
HCS	5,96E-10	H ₃ SiO ⁺	9,07E-14	C ₇ H ₂ ⁺	3,53E-16	C ₉ H ₅ ⁺	8,06E-22
C ₂ S	5,84E-10	HNS ⁺	8,30E-14	CN ⁺	3,29E-16	C ₃ H ₇ ⁺	2,53E-22
HE ⁺	5,60E-10	CNC ⁺	7,98E-14	OCS ⁺	3,18E-16	C ₈ H ₅ ⁺	1,58E-22
H ₂ CCO	5,20E-10	SiCH ₃ ⁺	7,63E-14	O ₂ H ⁺	3,06E-16	H ₄ C ₃ N ⁺	3,08E-23
SiH	5,05E-10	H ₃ CS ⁺	7,33E-14	C ₈ H ₂ ⁺	2,85E-16	C ₂ H ₃ CN ⁺	2,59E-23
HC ₃ N	3,88E-10	C ₃ H ₃ ⁺	6,99E-14	SiS ⁺	2,73E-16	C ₅ N ⁺	2,41E-23
SiC ₃	3,22E-10	C ₂ H ₃ ⁺	6,84E-14	H ₂ C ₇ N ⁺	2,63E-16	C ₇ N ⁺	2,35E-24
OCS	2,99E-10	O ₂ ⁺	6,45E-14	HCOOCH ₃	2,48E-16	C ₃ H ₆ ⁺	2,21E-25
SiH ₂	2,82E-10	SiC ₂ H ₃ ⁺	6,24E-14	C ₆ H ₆ ⁺	2,40E-16	C ₉ N ⁺	1,52E-25
CH ₃ OH	2,58E-10	C ₃ H ₂ ⁺	6,23E-14	C ₄ H ₅ ⁺	2,11E-16	HCOOH ⁺	8,52E-26
C ₄ N	2,47E-10	H ₂ ⁺	5,83E-14				

4. pielikums.

Modelī II aprēķinātā relatīvā koncentrācija vielām cietajā ledus fāzē (virsmā + mantija). Nav iekļauti savienojumu analogi ar deiterija atomiem. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

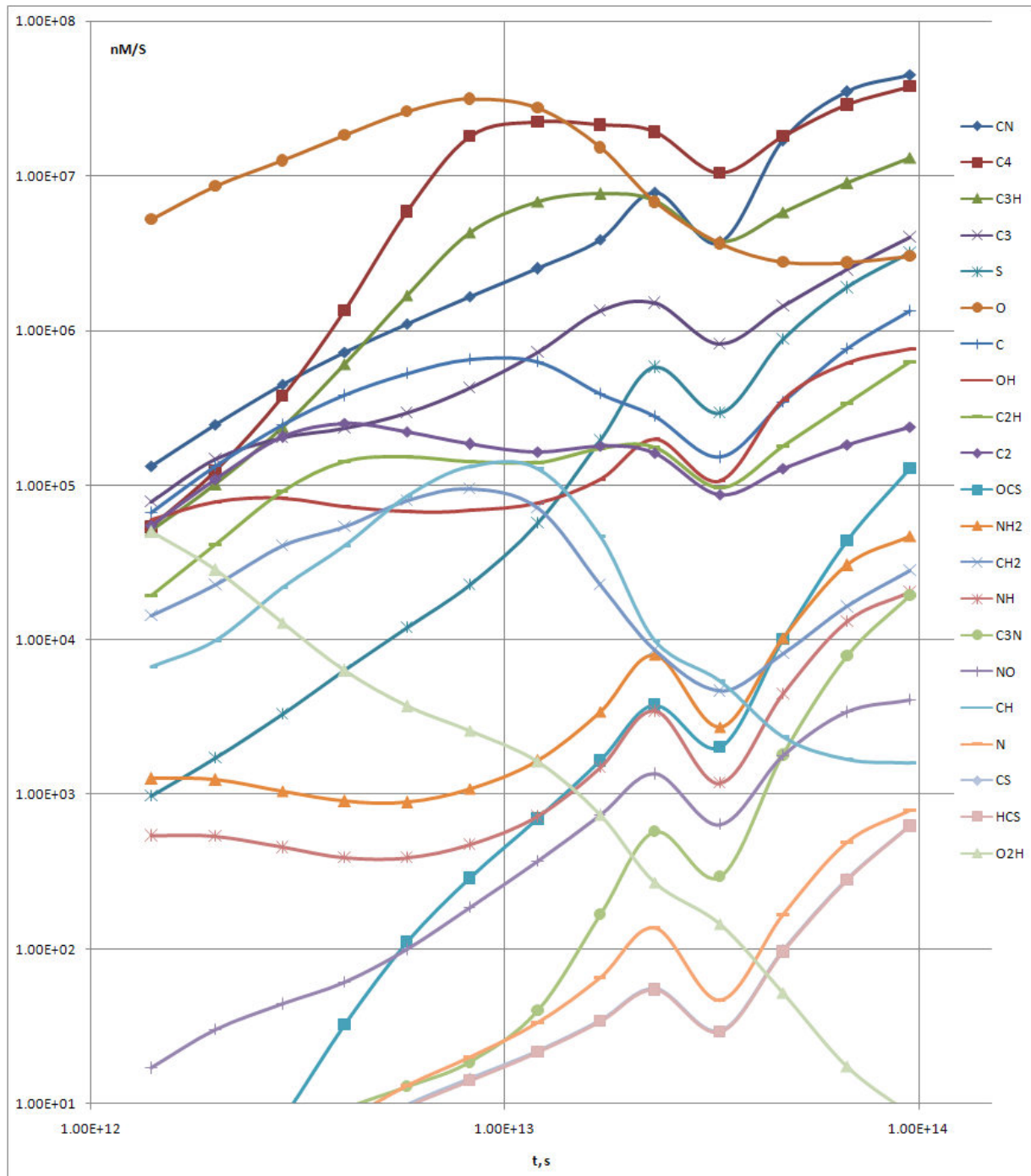


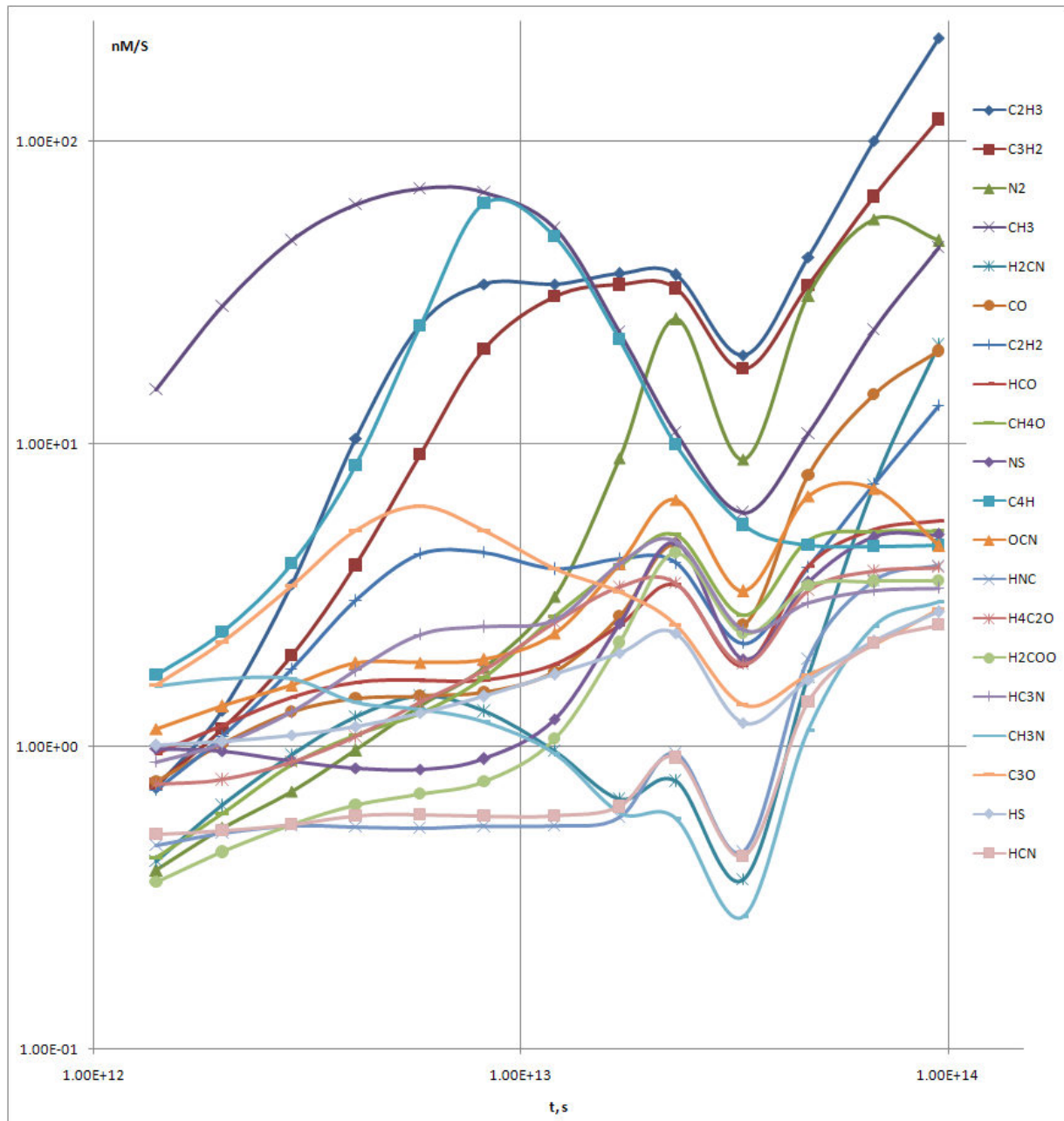


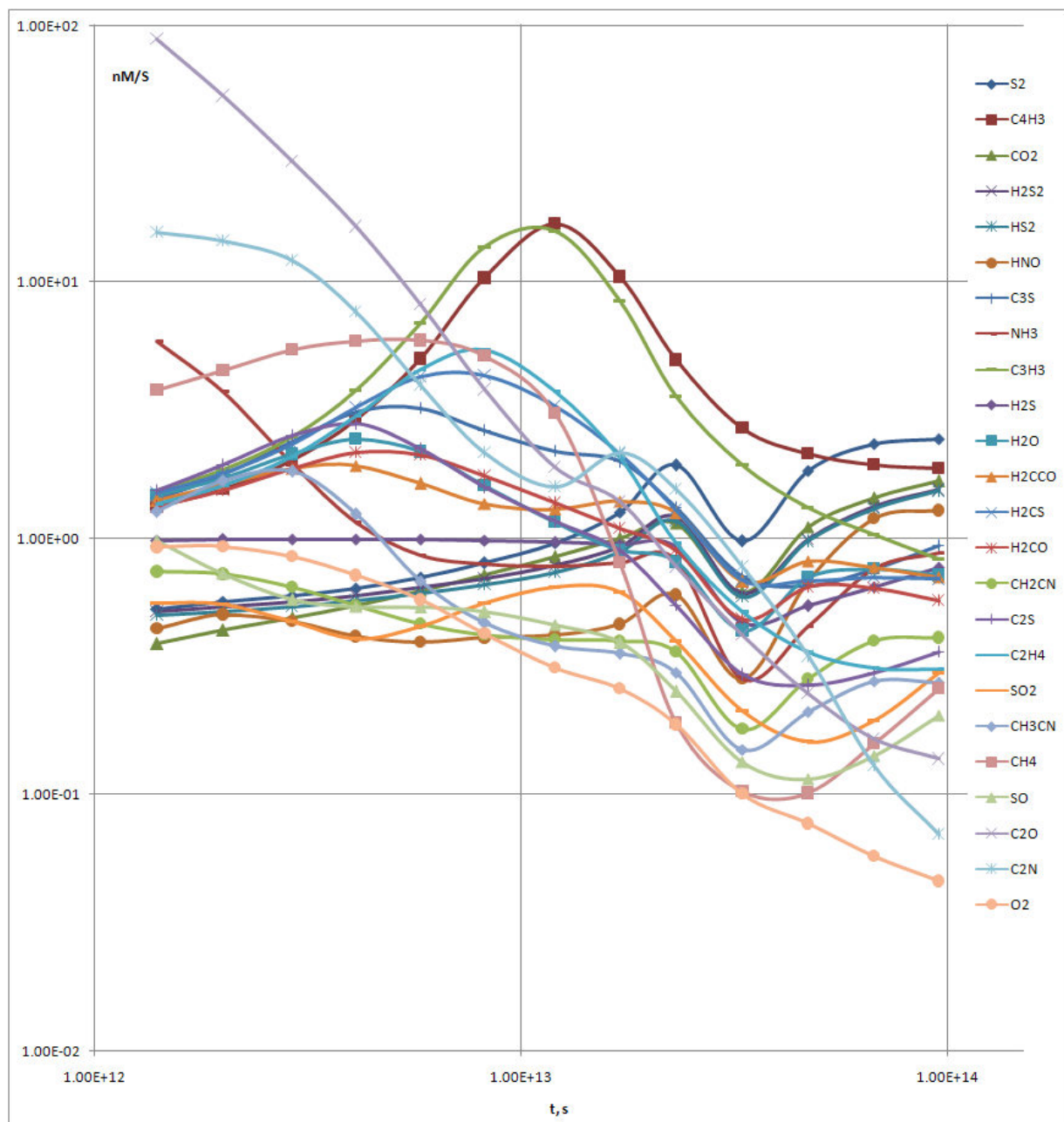


5. pielikums.

Modelī II aprēķinātais normalizētā mantijas – virsmas koncentrāciju attiecība (nM/S) vielām cietajā ledus fāzē (virsmā + mantija). Nav iekļauti savienojumu analogi ar deiterija atomiem. $n_H = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

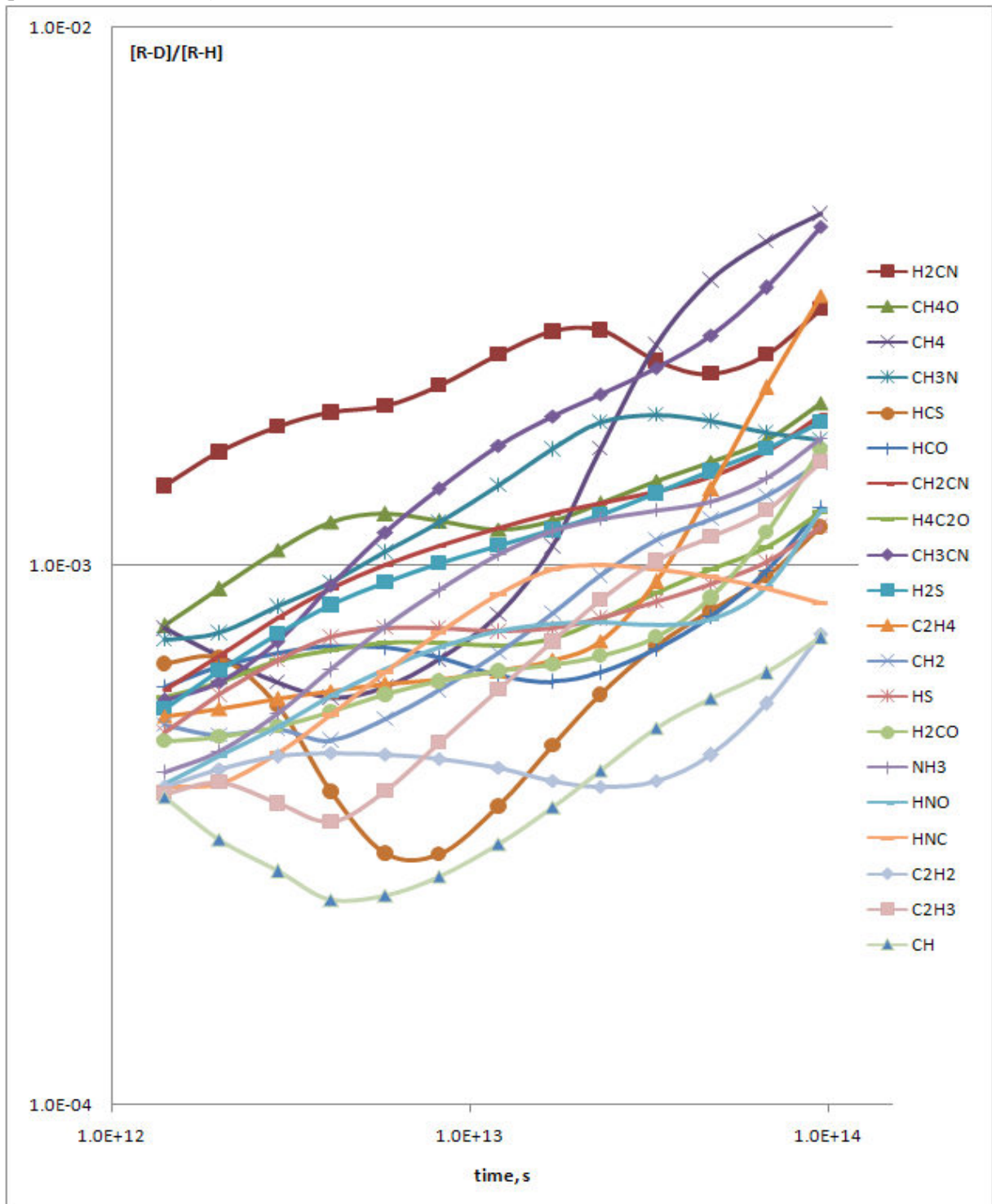


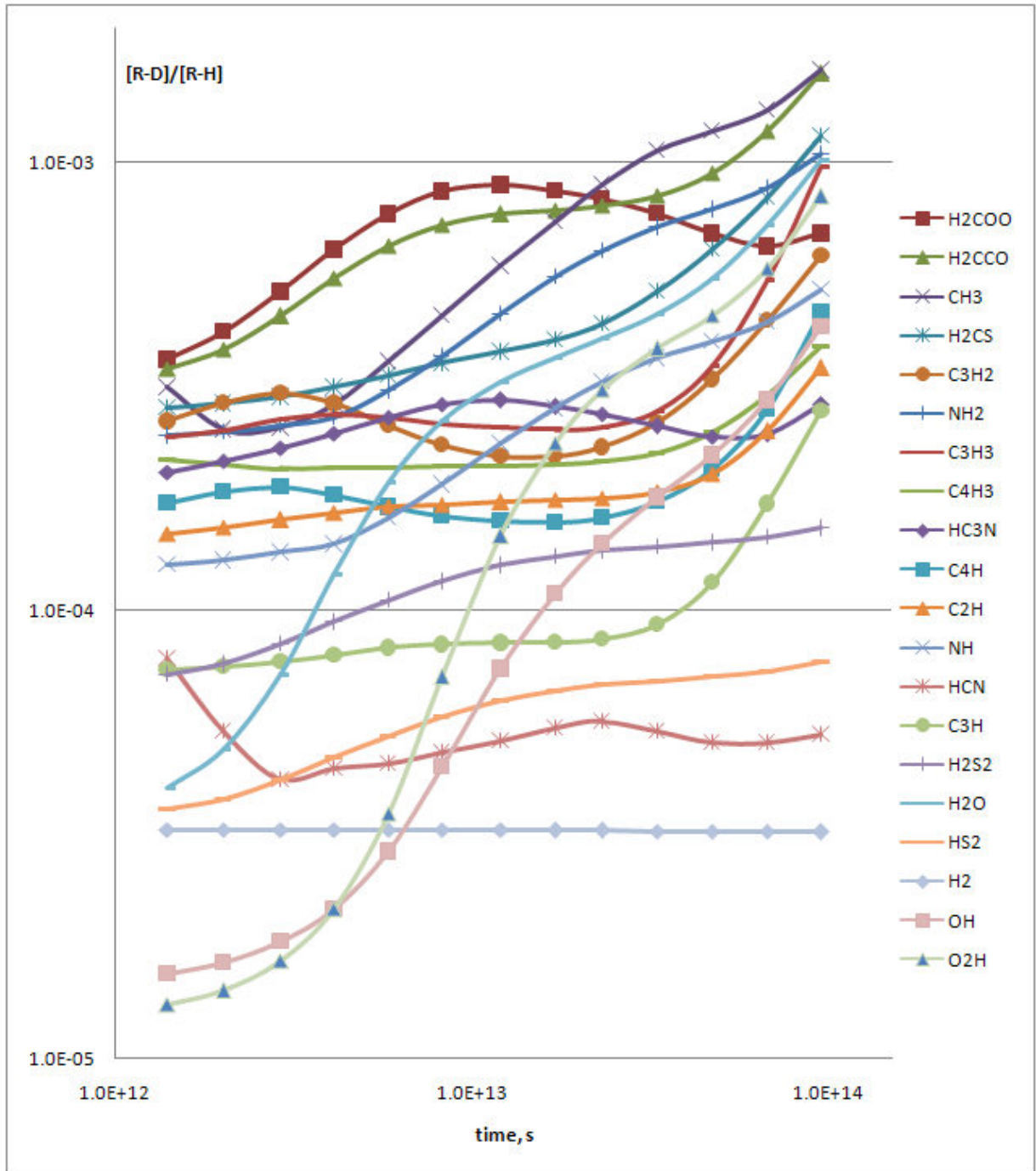
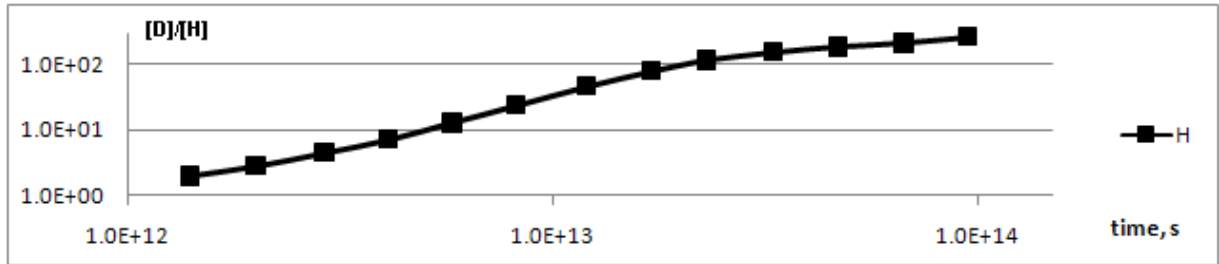




6. pielikums.

MII aprēķinātā savienojumu deiterija bagātinājuma pakāpe R_D ledus molekulām (virsmā + mantijā). Koncentrācijas attiecība izotopologiem – molekulai ar 1 D atomu un molekulai bez D atomiem (piemēram, $\text{CH}_3\text{D}:\text{CH}_4$). $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.





7. pielikums.

MII aprēķinātā savienojumu deiterija bagātinājuma pakāpe R_D ledus molekulām (virsmā + mantijā) pie integrācijas laika $9,5 \times 10^{13}$ s un 10^{15} s. Koncentrācijas attiecība izotopologiem – molekulai ar 1 D atomu un molekulai bez D atomiem (piemēram, $[\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4]$). $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $T_g = 15 \text{ K}$, $T_d = 10 \text{ K}$.

Viela	$[\text{R-D}]/[\text{R-H}]$ $t = 9,5\text{E}+13$	$[\text{R-D}]/[\text{R-H}]$ $t = 1,0\text{E}+15$	Viela	$[\text{R-D}]/[\text{R-H}]$ $t = 9,5\text{E}+13$	$[\text{R-D}]/[\text{R-H}]$ $t = 1,0\text{E}+15$
H₂CN	3.00E-03	9.96E-03	HCOOH	6.92E-04	3.40E-03
CH₃OH	2.01E-03	8.38E-03	H₂CCO	1.58E-03	6.81E-03
CH₄	4.49E-03	9.76E-03	CH₃	1.61E-03	4.69E-03
CH₂NH	1.72E-03	5.63E-03	H₂CS	1.15E-03	3.31E-03
HCS	1.18E-03	4.65E-03	C₃H₂	6.20E-04	2.49E-03
HCO	1.29E-03	4.89E-03	NH₂	1.05E-03	4.12E-03
CH₂CN	1.90E-03	4.05E-03	C₃H₃	9.77E-04	3.21E-03
CH₃CHO	1.26E-03	3.68E-03	C₄H₃	3.88E-04	5.21E-03
CH₃CN	4.27E-03	9.47E-03	HC₃N	2.87E-04	2.40E-03
H₂S	1.85E-03	4.33E-03	C₄H	4.61E-04	2.44E-03
C₂H₄	3.18E-03	8.34E-03	C₂H	3.48E-04	1.55E-03
CH₂	1.56E-03	4.78E-03	NH	5.20E-04	2.04E-03
HS	1.18E-03	3.95E-03	HCN	5.28E-05	8.62E-05
H₂CO	1.65E-03	7.14E-03	C₃H	2.79E-04	1.23E-03
NH₃	1.72E-03	6.15E-03	H₂S₂	1.53E-04	4.53E-04
HNO	1.27E-03	7.53E-03	H₂O	1.01E-03	4.29E-03
HNC	8.51E-04	2.33E-03	HS₂	7.67E-05	2.26E-04
C₂H₂	7.50E-04	2.99E-03	OH	4.29E-04	2.15E-03
C₂H₃	1.56E-03	2.99E-03	O₂H	8.39E-04	4.18E-03
CH	7.37E-04	2.40E-03			