

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Starpzvaigžņu putekļu virsmas un mantijas ķīmisko procesu makroskopiskā Montekarlo modelēšana

MAGISTRA DARBS

Autors: **Raimonds Narņickis**

Studenta apliecības Nr.: rn11038

Darba vadītājs: Dr. habil. phys. Juris Roberts Kalniņš

RĪGĀ 2018

SATURS

ANOTĀCIJA	4
ABSTRACT	5
APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
1. IEVADS	7
2. TEORĒTISKĀ DAĻA	8
2.1. Starpzvaigžņu vides gāzes fāzes ķīmija.....	8
2.1.1. Starpzvaigžņu vide.....	8
2.1.2. Reakciju tīkls.....	8
2.1.3. KIDA datubāze	8
2.1.4. Reakcijas ātrums.....	9
2.1.5. Gāzes fāzes reakciju tipi	9
2.2. Starpzvaigžņu putekļu ķīmija.....	12
2.2.1. Starpzvaigžņu putekļu raksturojums	12
2.2.2. Putekļu ietekme uz starpzvaigžņu vides ķīmiju.....	14
2.2.3. Akrēcija	16
2.2.4. Desorbcija.....	17
2.2.5. Difūzija.....	18
2.2.6. Divu daļiņu reakcijas uz virsmas.....	19
2.2.7. Putekļu lādiņš	19
2.2.8. Ledus mantija	20
2.3. Stohastiskā reakciju kinētika	21
2.3.1. Gadījumu procesi starpzvaigžņu vidē.....	21
2.3.2. Stohastiskās kinētikas vienādojums	23
2.3.3. Džilespie algoritms	24
3. PRAKTISKĀ DAĻA	28
3.1. Darba matemātiskais modelis	28
3.1.1. Molekulu skaits	28
3.1.2. Fiktīvās reakcijas.....	28
3.1.3. MONACO algoritms	29
3.1.4. MONACO algoritma izmaiņas.....	31
3.1.5. Mantijas reakcijas un mantijas difūzija	32
3.1.6. Modeļa kopsavilkums.....	32
3.1.7. Auksta pirmszvaigžņu mākoņa veidošanās modelis.....	35

3.2.	Rezultāti.....	40
3.2.1.	Virsmas un mantijas augšana.....	40
3.2.2.	Reakciju biežums.....	41
3.2.3.	Putekļa termālā stabilitāte.....	42
3.2.4.	Putekļa vielu koncentrācijas.....	42
3.2.5.	Salīdzinājums ar novērojumiem.....	44
	SECINĀJUMI	45
	AUTORA IEGULDĪJUMS.....	46
	TURPMĀKIE PĒTĪJUMU VIRZIENI.....	46
	PATEICĪBAS.....	47
	PIELIKUMI.....	48
1.	Deterministiskā reakciju kinētika.....	48
2.	Džilespie algoritma ietekme uz dinamiskām sistēmām.....	49
3.	Darbā iekļautās vielas.....	53
	IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	56
	DALĪBA KONFERENCĒS.....	60

ANOTĀCIJA

No starpzvaigžņu vides novērojumiem konstatēts, ka ap starpzvaigžņu putekļa kodolu aukstos apstākļos ($T \sim 10$ K) aug ledus apvalciņš no apkārtējās vides gāzes vielām, kuras piesalst pie šī putekļa. Ledus apvalciņu var ķīmiski diferencēt virsmā un mantijā. Šī ledus apvalka virsma un mantija ļauj veidoties sarežģītām molekulām starpzvaigžņu vidē. Tagad nāk daudz spektroskopisku datu par to kā šie putekļi palīdz veidoties sarežģītām un pat organiskām molekulām, ir nepieciešams izveidot modeļus, kas saskaņā ar šiem datiem spēs modelēt starpzvaigžņu vides reakciju kinētiku un palīdzēs izskaidrot kompleksu molekulu rašanos starpzvaigžņu vidē. Ņemot vērā to, ka puteklis sastāv no maza skaita molekulu, relatīvi pret apkārtējo gāzi, ir nepieciešams ņemt vērā reaģentu fluktuācijas kad tiek apskatīta reakciju kinētika.

Šajā darbā tiek izveidots makroskopisks modelis starpzvaigžņu putekļu mantijas difūzijai un reakcijām. Tiek simulēta starpzvaigžņu vides reakciju kinētika un fizikālie procesi ņemot vērā vielu koncentrāciju diskrētumu. Modeļa pamatā ir Džilespie algoritms (angl. *Gillespie algorithm*), kas ļauj simulēt reakcijas kā Markova ķēdes procesus. Šī pieeja ļauj simulēt lielāku reakciju un reaģentu skaitu ar starpzvaigžņu putekļu mantijas difūziju nekā citi modeļi. Aprēķinā tiek apskatīta ķīmija caurspīdīgam molekulāram mākonim, kurš gravitācijas ietekmē saraujās un kļūst par aukstu tumšo mākonī (angl. *cold dark cloud*). Šie apstākļi ir svarīgi, lai izprastu protozvaigžņu ķīmisko veidošanās procesu.

Šī darba aprēķini liecina, ka modelis labi apraksta putekļu augšanu, bet pārāk augstu novērtē mantijas fotodisociācijas reakciju ātrumu konstantes un ir labs pirmais solis mantijas reakciju un difūzijas iekļaušanai makroskopiskā veidā.

Atslēgvārdi: Astroķīmija, Džilespie algoritms, starpzvaigžņu putekļi, reakciju kinētika

ABSTRACT

Observations of the interstellar medium show that in cold conditions ($T \sim 10$ K) a coat of ice around interstellar dust cores forms from surrounding gas. This coat of ice can be chemically differentiated into two parts: surface and mantle. This icy surface and mantle allows complex molecules to form in the interstellar medium. Models for dust grain mantle reactions and diffusion need to be developed for the simulation of chemical kinetics, because of new spectroscopic data coming about the formation of complex molecules with the help of interstellar grain mantle processes. It is well known that interstellar dust grains consist of a small amount of molecules compared to the interstellar gas. Therefore, the effect of reagent fluctuation in the interstellar grains needs to be taken into account when considering the chemical kinetics of the interstellar medium.

In this thesis, a macroscopic model for interstellar ice mantle diffusion and mantle reactions is developed. The reactions are simulated with Gillespie's algorithm, which models reactions as Markov chain processes and takes into account the fluctuation of reaction reagents. This approach allows a larger reaction network and more reagents to be included in the simulation than other microscopic approaches. The physical conditions of a cold collapsing translucent molecular cloud, which collapses to a cold dark cloud, are considered. These conditions are important in understanding the chemical development stages of protostars.

The calculations in this thesis show that the model describes the growth of the ice mantle pretty well, but the evaluated reaction rates for mantle photodissociation are estimated too high in the model. In conclusion, this model is a step in the positive direction in developing a macroscopic approach for diffusion and reaction in the ice mantle.

Keywords: Astrochemistry, Gillespie algorithm, interstellar dust grains, chemical kinetics

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

A_V – starpzvaigžņu ekstinkcija

$E_{sasaistes}(X)$ – vielas X sasaistes enerģija (angl. *binding energy*)

T_d – putekļa temperatūra

$[X] \equiv \frac{n(X)}{n_H}$ – vielas X relatīvā koncentrācija pret pilno ūdeņraža kodolu koncentrāciju (angl. *abundance*)

m_X - vielas X masa

$n_H = n(H) + 2n(H_2)$ - pilnais ūdeņraža kodolu blīvums

ζ_{CR} - kosmisko staru protonu desorbcijas biežums

ν_X – raksturīgā frekvence vielas X vibrācijas kustībai virzenā, kas ir perpendikulārs virsmai

ρ_V - adsorbcijas vietu virsmas blīvums ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

CR – kosmiskais starojums (angl. *cosmic rays*)

CRP – kosmisko staru protoni (angl. *cosmic ray proton*)

CRPHOTON – kosmisko staru izraisītais fotons (angl. *cosmic ray photon*)

PAO - policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži

UV starojums – ultravioletais starojums

$v(X)$ - vielas X vidējais ātrums ņemts no Maksvela—Bolcmaņa sadalījuma

T – gāzes temperatūra

k – reakcijas konstante

$n(X)$ - vielas X blīvums (daļiņas uz cm^3)

α, β, γ – reakciju tīkla parametri

η - pielipšanas koeficients (angl. *sticking coefficient*)

ω - putekļu albedo

t_{hop} – aptuvenais laiks kurā adsorbētā daļiņa aizlec uz citu adsorbcijas vietu

N_S - adsorbcijas vietu skaits uz virsmas (parasti $\sim 10^6$)

$t_{dif} = N_S t_{hop}$ – laiks, kurā daļiņa iziet cauri visām virsmas adsorbcijas vietām

1. IEVADS

Simts gadus atpakaļ astronomiem nebija pat nojausmas, ka starpzvaigžņu vidē eksistē kaut kas vairāk par atomiem un maziem putekļiem. Pat tā laika gaišākie prāti kā Artūrs Edingtons (ang. *Sir Arthur Eddington*) apšaubīja, ka starpzvaigžņu vidē var eksistēt molekulas [1]. Novērojumi liecina, ka starpzvaigžņu putekļi kalpo kā satikšanās vieta daudzām molekulām. Putekļu virsma ļauj atomiem eksistēt ilgāku laiku nekā gāzē un šis papildus laiks ļauj atomiem satīties uz virsmas un veidot molekulas. Putekļu mantija ļauj šīm molekulām, kas veidojas uz virsmas sakrāties un ar fotodisociācijas palīdzību starpzvaigžņu vidē veidot pat organiskas molekulas¹ [2].

Novērojumi rāda, ka starpzvaigžņu putekļu virsmas procesi un mantijas procesi ir svarīgi vairākiem starpzvaigžņu vides apstākļiem un zvaigžņu veidošanās vidēm, kamēr modeļi un novērojumi šiem procesiem ļoti ātri attīstās, lai spētu izskaidrot ķīmisko evolūciju līdz protoplanētāra diska stadijai [3].

Starpzvaigžņu putekļu ķīmijā ir svarīgi apskatīt stohastiskos efektus saistītus ar reaģentu diskrētumu, jo putekļu molekulu skaits ir mazs salīdzinot ar apkārtējo gāzi un reālos apstākļos šīs fluktuācijas izmaina sistēmas ķīmisko evolūciju, kuru nevar izskaidrot modeļi bez stohastiskajiem efektiem. Eksistē daudzi modeļi, kas ņem vērā šos stohastiskos efektus, bet liela daļa no viņiem ir mikroskopiski un tādēļ domāti mazam skaitam reaģentu, reakciju un aizņem ļoti daudz simulācijas laika [4]–[6] tādēļ makroskopiska pieeja, kas spēj apskatīt stipri lielāku reaģentu un reakciju skaitu ir interesanta perspektīva, lai skaidrotu to kā veidojas kompleksas molekulas ar starpzvaigžņu putekļu palīdzību.

Šī darba mērķis ir izveidot modeli putekļa mantijas difūzijai un pielietot to, lai pētītu virsmas un mantijas galveno sastāvdaļu (H , C , O , OH , H_2O , CO , CO_2) ķīmisko evolūciju molekulāram mākonim, kurš gravitācijas dēļ saraujas un top par tumšo mākonī.

¹ Astroķīmijā par organisku molekulu sauc tādu molekulu, kas sastāv no sešiem vai vairāk atomiem un vismaz vienam no šiem atomiem ir jābūt ogleklim.

2. TEORĒTISKĀ DAĻA

2.1. Starpzvaigžņu vides gāzes fāzes ķīmija

2.1.1. Starpzvaigžņu vide

Apmēram 99% no starpzvaigžņu vides masas ir gāzes fāzē [7] tādēļ gāzes fāzes procesi ir pirmie kuri ir jāapskata ja ir runa par starpzvaigžņu vides ķīmiju. Šī gāze ir retināta un var pieņemt, ka homogēni samaisīta. Vēsturiski gāzes fāzes procesiem pievērsa vairāk uzmanības, pirmkārt, tādēļ ka gāze ir vairāk masas ziņā par putekļiem un otrkārt, tādēļ ka gāze ir vieglāk modelējama matemātiski un to reakciju parametri ir vieglāk nomērāmi eksperimentāli un teorētiski (pēc kvantu ķīmijas metodēm).

2.1.2. Reakciju tīkls

Ķīmisko reakciju tīkls sastāv no vairākām vielām. Šīs vielas ir saistītas viena ar otru caur reakcijām, viedojot tīkla struktūru. Šīs reakcijas priekš starpzvaigžņu vides parasti ir saglabātas reakciju failā, kas ir teksta formāta dokuments, kas satur sarakstu ar reakcijām un to reakciju ātruma parametrus. Reakciju tīkls ir sākuma punkts jebkurai reakciju kinētikas modelēšanai.

Darbā tiek izmantots reakciju tīkls, kura reakcijas konstanšu formāts atbilst UMIST astroķīmijas datubāzē aprakstītajam (*UMIST Database for Astrochemistry*) [8]. Reakciju tīkls satur reakciju un tās atbilstošos parametrus α , β un γ , kas tiek izmantoti, lai aprēķinātu reakcijas konstanti ķīmiskai reakcijai. Šie parametri ir noteikti pārsvarā no mērijumiem.

2.1.3. KIDA datubāze

Darbā gāzes fāzes reakcijas ir ņemtas no KIDA (*Kinētiskā datubāze priekš astroķīmijas*) [9], kurai ir interneta mājaslapa ir <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>. Datubāzē šiem parametriem (α , β , γ) ir arī dots veids kā tie tika noteikti. Datubāzē eksistē četri veidi kā tiek noteikti parametri: novērtēts, nomērīts, sarēķināts, kombinācija no eksperimentu rezultātiem, kas doti literatūrā. Reakciju datubāzē tiek uzrādīts kādās temperatūru robežās parametri ir derīgi reakcijai kā arī reakcijas konstantes precizitāte.

2.1.4. Reakcijas ātrums

Šajā darbā mēs vielas X koncentrāciju (daļiņas uz cm^3) apzīmēsim ar $n(X)$. Astroķīmijā bieži izmanto vielas relatīvo koncentrāciju pret pilno ūdeņraža kodolu koncentrāciju (ang. *abundance*), kā lielumu aprēķiniem

$$[X] \equiv \frac{n(X)}{n_H}, \quad (1)$$

kur n_H ir pilnā ūdeņraža kodolu koncentrācija, kuru aproksimē kā

$$n_H = n(H) + 2n(H_2). \quad (2)$$

Dažreiz šo relatīvo koncentrāciju definē relatīvi pret H_2 koncentrāciju, kas var sagādāt apjukumu salīdzinot rezultātus starp modeļiem.

Reakcijas ātrums raksturo to cik bieži reakcija var notikt. Astroķīmijā reakcijas parasti ir vienas daļiņas vai divdaļiņu reakcijas. Trīs daļiņu reakcijas reti tiek apskatītas tādēļ ka starpzvaigžņu vide ir pārāk retināta, lai tās spētu notikt pietekami regulāri un būtu vērā ņemamas.

- Vienas daļiņas reakcijai raksta ($A \rightarrow 0$)

$$\frac{\partial n(A)}{\partial t} = -kn(A). \quad (3)$$

Reakcijas konstante k nosaka vielas A patēriņa laika skalu.

- Divdaļiņu reakcijai $A + B \rightarrow 0$ sanāk vienādojumu sistēma

$$\begin{cases} \frac{\partial n(A)}{\partial t} = -kn(A)n(B) \\ \frac{\partial n(B)}{\partial t} = -kn(A)n(B) \end{cases}. \quad (4)$$

2.1.5. Gāzes fāzes reakciju tipi

Šajā nodaļā tiks aprakstīti aprēķinos iekļauto gāzes fāzes reakciju tipi un arī doti piemēri svarīgākajām šo tipu reakcijām starpzvaigžņu videi. Pēc tabulas redzams, ka trīsdaļiņu reakcijas ir ļoti lēnas un vidēji visātrākās reakcijas ir disociatīvās rekombinācijas reakcijas.

- **Divu daļiņu reakcija**

Divu daļiņu reakcijas ir visbiežāk sastopamās reakcijas gāzveida ķīmijā un tās iedala vairākās apakšgrupās: divu neitrālu daļiņu reakcijas, jona un neitrālas daļiņas reakcija, lādiņu apmaiņas reakcija, disociatīvā rekombinācija, radiatīvā rekombinācija, asociatīvā elektrona atvienošanās un radiatīvās asociācijas reakcija. Šīm reakcijām reakcijas konstante tiek parametrizēta formā

$$k = \alpha \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left(-\frac{\gamma}{T} \right), \quad (5)$$

kur α – reakcijas ātrums istabas temperatūrā 300 K, β raksturo reakcijas ātruma atkarību no temperatūras un γ ir reakcijas aktivācijas barjēra (K).

- **Fotodisociācijas reakcijas**

$$k = \alpha \exp(-\gamma A_V), \quad (6)$$

kur A_V – starpzvaigžņu ekstinkcija (raksturo putekļu un gāzes radīto elektromagnētiskā starojuma izkliedi), γ un α ir reakciju tīkla parametri.

- **Kosmisko staru reakcijas**

Ir divu vielu kosmisko staru reakcijas, kosmisko staru protona jonizācijas (*Direct cosmic-ray ionisation*) un sekundāro kosmisko staru reakcijas. Kosmiskie stari ir lādētas daļiņas (pārsvarā protoni), kas ceļo ar relativistiskiem ātrumiem starpzvaigžņu vidē. Tie tiek atšķirti no starpzvaigžņu vides gāzes, jo to (lādēto daļiņu) kinētiskā enerģija ir daudzas kārtas lielāka par karstākajām starpzvaigžņu plazmām. Kosmisko staru daļiņa var trāpīt molekulai un jonizēt to. Aptuvenais ātrums šim procesam ir $1.3 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ (aptuveni vienu reizi 2.4 miljardos gadu) [10] Kosmisko staru jonizācijas reakcijas konstanti reakciju tīklā parametrizē ar

$$k = \frac{\alpha \zeta_{CR}}{1.3 \cdot 10^{-17}}, \quad (7)$$

kur $\zeta_{CR}/(1.3 \cdot 10^{-17})$ ir reizinātājs, kas sasaista kosmisko staru protonu desorbcijas biežumu ar kosmisko staru jonizācijas biežumu un α ir reakciju tīkla parametrs.

Kosmiskie stari arī spēj izraisīt fotodisociācijas reakcijas. Kosmisko staru jonizācijas procesā tiek ģenerēti sekundārie elektroni, kas ierosina udeņraža molekulas un rada UV starojuma fotonus [10]. šo UV fonu plūsma ir aptuveni $\sim 1000 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Kosmisko staru izraisītos fotonus pārsvarā absorbē putekļi.

$$k = \frac{\alpha \zeta_{CR}}{1.3 \cdot 10^{-17}} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \frac{\gamma}{1-\omega}, \quad (8)$$

kur ω - putekļu albedo (raksturo efektivitāti ar kuru daļiņas izkliedē starojumu) tālajā ultra violētajā diapazonā (tā vērtība parasti ir 0.5), α un β, γ var interpretēt līdzīgi kā divu daļiņu reakcijām. Mazu apskatu tam kā tiek modelētas reakcijas ar deterministisko metodi ir 1. pielikumā.

Tabula 1 Vispārīgs gāzes fāzes reakciju un to reakcijas konstantes novērtējums. Ņemts no [7] un pieliktas klāt kosmisko staru reakcijas. CRP ir kosmisko staru protons (angl. Cosmic ray proton) un CRPHOTON ir kosmisko staru fotons (angl. Cosmic ray photon).

	Reakciju forma	Reakcijas konstante	Mērvienības
Fotodisociācija	$AB \xrightarrow{h\nu} A + B$	$\sim 10^{-9}$	s^{-1}
Neitrāla divu daļiņu reakcija	$A + B \rightarrow C + D$	$\sim 4 * 10^{-11}$	$cm^3 s^{-1}$
Jons ar neitrāli lādētu daļiņu	$A^+ + B \rightarrow C^+ + D$	$\sim 2 * 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
Lādiņu apmaiņa	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	$\sim 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
Radiatīvā asociācija	$A + B \rightarrow AB + h\nu$	²	
Disociatīvā rekombinācija	$A^+ + e \rightarrow C + D$	$\sim 10^{-7}$	$cm^3 s^{-1}$
Sadursmes asociācija	$A + B + M \rightarrow AB + M$	$\sim 10^{-32}$	$cm^6 s^{-1}$
Asociatīvā elektrona atvienošanās	$A^- + B \rightarrow AB + e$	$\sim 10^{-9}$	$cm^3 s^{-1}$
Kosmisko staru protona jonizācija	$A + CRP \rightarrow B + C$	$10^{-21} - 10^{-17}$	s^{-1}
Kosmisko staru fotodisociācija	$A \xrightarrow{CRPHOTON} B + C$	$\sim 10^{-14}$	s^{-1}

² Pārāk liela atšķirība reakcijas konstantes vērtībā un mērvienībās

2.2. Starpzvaigžņu putekļu ķīmija

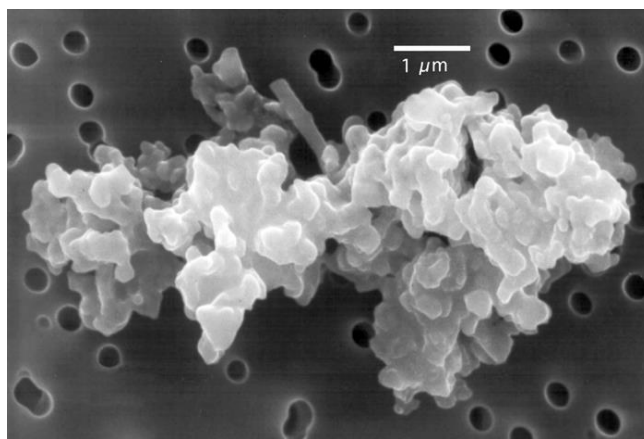
2.2.1. Starpzvaigžņu putekļu raksturojums

Starpzvaigžņu putekļi satur kodolu, kas sastāv no oglekļa savienojumiem (grafīts, policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži, utt.) un silikātiem (satur silīciju, skābekli, dzelzi un magniju) [11]. Kodolu var ķīmiski atšķirt no putekļa tā veidošanās procesa dēļ. Aukstos apstākļos (starpzvaigžņu mākoņu aukstos kodolos $T \cong 10$ K) putekļa kodols būs apklāts ar ledus apvalciņu - mantiju, kas pārsvarā sastāv no ūdens, CO , CO_2 , CH_3OH u.c. molekulām. Šis ledus ir tas, kas šajā darbā tiek domāts ar putekļa virsmu un putekļa mantiju (skat. 1. ilustrāciju).

Putekļa izmēru var raksturot ar MRN (pēc autoru uzvārdiem *Mathis, Rumpl & Nordseick*) pakāpes sadalījumu [12]

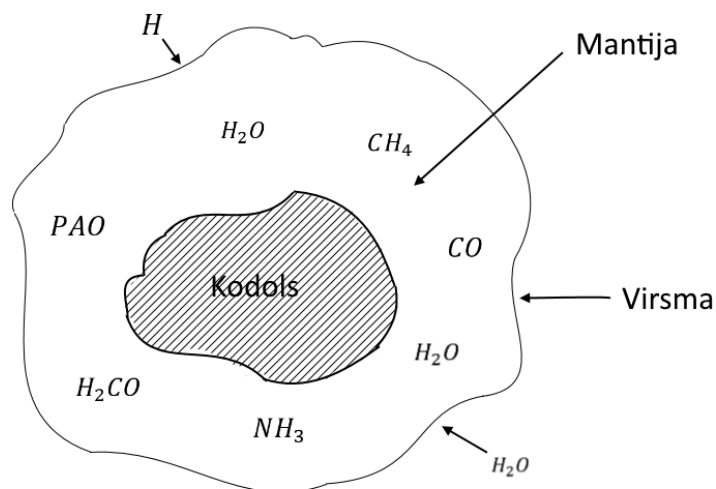
$$\frac{dn}{dr} \sim r^{-3.5}, \text{ kur } r \text{ ir definēts robežās no } 0.005 \mu\text{m} < r < 1 \mu\text{m} \text{ un } n \text{ ir graudu skaits.}$$

No kā var iegūt visvarbūtīgāko rādīsimu $0.008 \mu\text{m}$. Aprēķinos bieži ņem, ka izmērs ir $0.1 \mu\text{m}$ ņemot vērā to, ka tas aukstos apstākļos apaug ar ledus mantiju. Starpzvaigžņu putekļiem ir sarežģīta fraktālveida uzbūve un tie ir poraini (skat. 1. attēlu). To forma ļoti atšķiras no sfēras, šis fakts konstatēts no izkliedes un polarizācijas īpašībām [7]. Eksistē trīs izmēru klases: *standarta izmēra* putekļi ar rādīsimu $(0.003 - 3) \cdot \mu\text{m}$, *mazi putekļi* ($2 - 10$) un ($0.5 - 1$) nm priekš putekļiem, kas satur policikliski aromātiskos ogļūdeņražus (PAO). Putekļu blīvums ir aptuveni $n(\text{puteklis}) = 10^{-12}n(H)$ [13].



Attēls 1 Starpplanētu puteklis (tie ir līdzīgi starpzvaigžņu putekļiem pēc uzbūves). Bildes autori ir Donald E. Brownlee (Vašingtonas Universitāte, Sietla) un Elmar Jessberger (Institut für Planetologie, Vācija).

Starpzvaigžņu vides putekļi veidojas vēlo stadiju zvaigžņu izmestajā vielā vai no pārnovu sprādzieniem. Putekļa daļiņa var gūt materiālu savācot to no gāzes fāzes molekulām (ledus mantija) vai apvienojoties ar citām putekļa daļiņām caur sadursmēm. Fotoni un kosmiskie stari arī var izmainīt putekļu sastāvu iztvaikojot putekļa virsmas molekulas [14] vai iesākot ķīmiskas reakcijas.



Ilustrācija 1 Starpzvaigžņu putekļa uzbūve ar svarīgākajām molekulām uz virsmas un mantijā.

2.2.2. Putekļu ietekme uz starpzvaigžņu vides ķīmiju

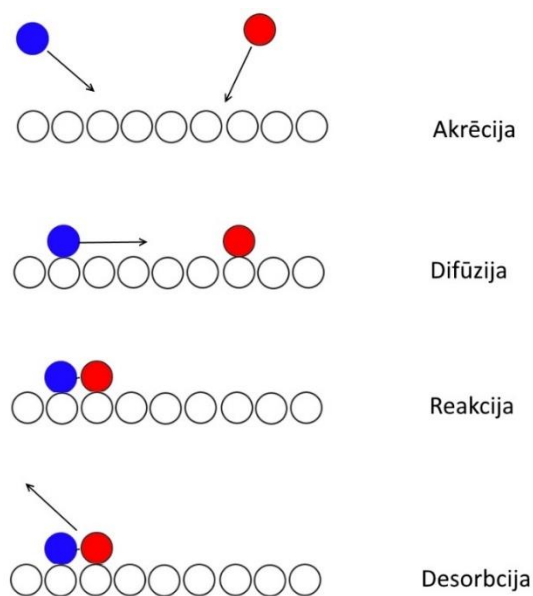
Putekļu virsmas ķīmiskie procesi tiek pētīti, galvenokārt, tādēļ ka novēroto vielu daudzumi starpzvaigžņu vidē nevar tikt izskaidroti ar gāzes fāzes ķīmiju. Galvenā viela šajā kontekstā ir molekulārais ūdeņradis (H_2). Vienkārša divu gāzes fāzes ūdeņraža atomu reakcija nestrādā tāpēc ka pārpalikušo enerģiju nevar atbrīvot caur starojumu efektīvi, jo molekulārajam ūdeņradim ir nulles dipola moments. Tā var stabilizēties caur elektroniskām vai vibrācijas pārejām, bet to procesu ātrumi ir pārāk lēni [15]. Vēl viens piemērs ir metanols (CH_3OH), kura klātbūtni starpzvaigžņu vidē arī nevar adekvāti izskaidrot tikai ar gāzes fāzes ķīmiju.

Ir trīs galvenie iemesli kāpēc putekļi var veicināt dažu molekulu veidošanos:

1. Tie var darboties kā trešais ķermenis un absorbēt starpreakciju kompleksa pārpalikušo enerģiju.
2. Tie var pamainīt reakciju aktivācijas barjēru.
3. Tie paīdzina laiku, ko pavada kopā divi reaģenti (uz virsmas vai mantijā), kas dod tiem lielāku iespēju satīties un reaģēt. Šis process ļauj putekļos izveidoties kompleksām molekulām, kas pašas par sevi nevarētu pastāvēt starpzvaigžņu vidē.

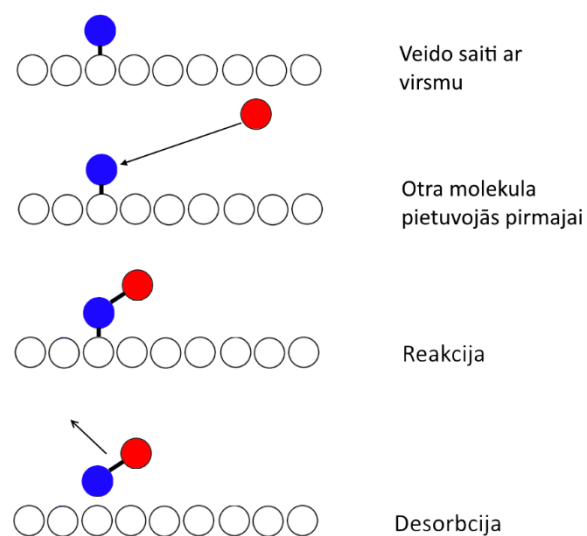
Kā jau tika minēts blīvā un aukstā starpzvaigžņu vidē starpzvaigžņu puteklis var apaugt ar biezu ledus mantiju (~100 monoslāņi). Molekulas, kas ir ieslogotas ledus mantijā šajos apstākļos tiek sargātas no UV starojuma un nedisociē. Pēc aptuveni ~100 gadiem šis ledus tiek apstrādāts ar starojumu, kas nāk no zvaigžņu vidošanās procesa, potenciāli veidojot sarežģītas, gaistošas un organiskas molekulas [16]–[18]. Šīs molekulas var tikt aiznestas uz jaunām protoplanētām un planētām caur akrēciju vai caur putekļu bombardēšanas mehānismu [19].

Virsmas ķīmijā ir vairāki iespējamie mehānismi tam kā notiek reakcija ar virsmas palīdzību [20]. Vispārīgi mehānisma izvēli nosaka adsorbcijas tips. Adsorbcija³ ir molekulu uzkrāšanās uz cietas vai šķidrās virsmas. Eksistē divi adsorbcijas tipi: ķīmiskā adsorbcija un fizikālā adsorbcija. Ķīmiskajā adsorbcijā adsorbējošā molekula veido kovalento saiti ar virsmu. Fizikālajā adsorbcijā adsorbējošā molekula ir piesaistīta virsmai Van der Vālsa spēka dēļ. Ķīmiskā adsorbcija ir spēcīgāka par fizikālo adsorbciju. Vēl ir iespējams, ka molekula veido ūdeņraža saiti ar virsmu un tā ir stiprāka par fizikālo adsorbciju, bet vājāka par ķīmisko adsorbciju.



Ilustrācija 2 Lengmīra-Hinšelvuda mehānisms

Pirmais no apskatāmajiem mehānismiem ir Eleja-Ridala mehānisms (*Eley-Rideal mechanism*): vienas vielas molekula nosēžas uz virsmas un veido ķīmisko saiti ar putekli. Citas vielas molekula, kas nav uz virsmas, pietuvojās pirmai molekulai un reaģē ar to. Šī jaunizveidotā daļiņa tālāk desorbē no virsmas. Pēc šī mehānisma ķīmiskās reakcijas notiek tikai tad, kad gāzes fāzes viela ietriecās otram reaģentam uz putekļa virsmas. Šis mehānisms starpzvaigžņu ķīmijā ir svarīgs tikai tad, kad uz putekļa virsmas ir vielas, kas viegli reaģē ar apkārtējās gāzes vielām. Šis mehānisms skaidro molekulārā ūdeņraža veidošanos siltos starpzvaigžņu vides reģionos, kur virsmas vielas pārāk ātri iztvaiko, lai spētu difundēt pa putekļa virsmu [21]. Zemākās temperatūrās un lielāka izmēra putekļos dominē Lengmīra-Hinšelvuda difuzīvais mehānisms (*Langmuir-Hinshelwood mechanism*): Divu vielu daļiņas nosēžas uz putekļa virsmas (akrēcija), tālāk tās difundē līdz satiek viena otru un reaģē. Pēc tam šī jaunā daļiņa atvienojās (desorbē) no virsmas (skat. 2. Ilustrāciju).



Ilustrācija 3 Eleja-Ridala mehānisms

³ Šī darba ietvaros vārdi akrēcija un adsorbcija nozīmē vienu un to pašu. Tas pats atiecās uz vārdiem iztvaikošana un desorbēcija.

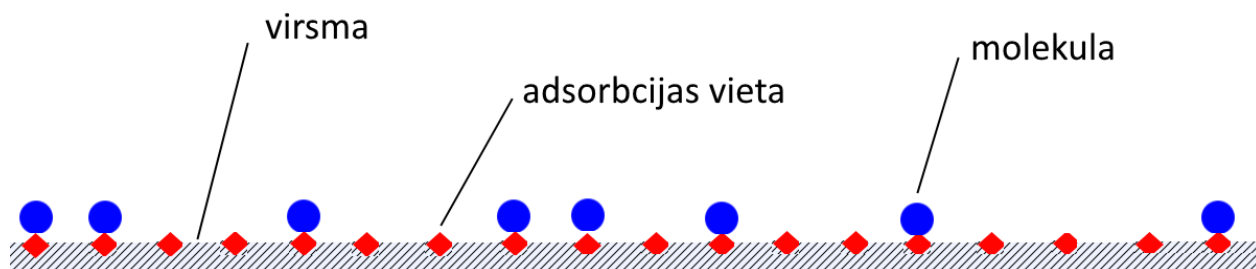
Šajā darbā tiks izmantots šis mehānisms putekļu virsmas ķīmijas raksturošanai. Šajā gadījumā temperatūrai jābūt pietiekami lielai, lai notiktu virsmas daļiņu kustība. Daļiņas šajā mehānismā ir vāji piesaistītas pie virsmas [13] un tās var pārvietoties pa putekļa virsmu termiski lēkājot pa virsmu vai izmantojot kvantu mehānisku tunelēšanu. Vēl eksistē apstākļi, kuros reakcijas notiek ievērojami ātrāk par vielu akrēciju uz virsmas. Šādu gadījumu sauc par akrēcijas limitētu [13], tas šeit netiks apskatīts.

2.2.3. Akrēcija

Akrēcija ir process, kurā puteklis uzkrāj vielu no apkārtējās vides (gāzes). Šim procesam ir vispārīgāks nosaukums virsmas ķīmijā – adsorbēcija. Adsorbēcijas teoriju iesāka pētīt Lengmīrs [22] un tā balstās uz šādiem pieņēmumiem:

1. Virsmai ir noteikts skaits adsorbēcijas vietu.
2. Katra adsorbēcijas vieta var saturēt vienu un tikai vienu molekulu.
3. Adsorbētā viela nevar kustēties pa virsmu.
4. Visām adsorbēcijas vietām eksistē piesaistes enerģija, kas nav atkarīga no virsmas pārklājuma (virsmas ir plakana un homogēna).
5. Neeksistē mijiedarbība starp adsorbētām molekulām.

Lengmīrs arī pieņēma, ka molekula kura grib adsorbēt uz vietu, kas ir jau aizņemta tiks atraidīta un molekula aizņemtajā vietā netiks ietekmēta (*Langmuir rejection*). Šis pieņēmums netiek apskatīts turpmāk, jo putekļu ķīmijai ir svarīgāka mijiedarbība starp putekļa daļiņām un ienākošajām daļiņām. Trešais pieņēmums arī tiks atmests un ieviesta virsmas difūzija.



Ilustrācija 4 Lengmīra adsorbēcijas teorijas ilustrējums.

Akrēcijas procesa ātruma konstanti vielai X definē [23].

$$k_{akr}(X) = \eta v(X) \sigma, \quad (9)$$

kur $n(X)$ ir gāzes fāzes vielas X koncentrācija, $v(X)$

ir vielas X vidējais ātrums ņemts no Maksvela—Bolcmaņa sadalījuma, η ir pielipšanas efektivitāte, kuru parasti ņem kā viens un σ ir šķersgriezuma laukums puteklim. To interpretē kā gāzes fāzes daļiņas sadursmes frekvenci ar putekļa virsmu reizinātu ar vielas pielipšanas efektivitāti (*sticking coefficient*). Formula priekš $v(X)$ ir

$$v(X) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_X}}, \quad (10)$$

kur m_X ir vielas X masa un T ir gāzes temperatūra un $k_B = 1.380 \cdot 10^{-16}$ ($erg \cdot K^{-1}$) ir Bolcmaņa konstante.

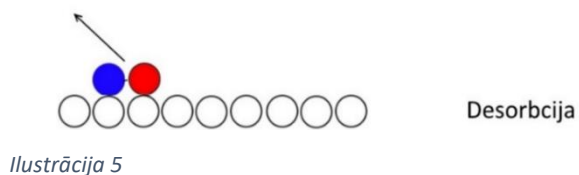
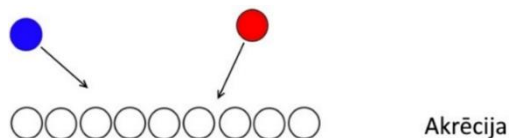
Pielipšanas efektivitāte nosaka pēc tā cik labi viela spēj izkļiedēt kinētisko enerģiju. Tas ir atkarīgs no putekļa un gāzes temperatūras. Lielākai daļai vielu pie zemām gāzes un putekļa temperatūrām tas ir vienāds ar 1 izņemot ūdeņradi. Bieži vien šo efektivitāti nosaka ar molekulāro dinamiku [24] perturbāciju un efektīvām Hamiltoniāņu teorijām, reducētām blīvuma matricas pieejām [24]. Šie aprēķini balstās uz viena atoma vai molekulas akrēciju uz plikas virsmas. Vispārīgi tas ir atkarīgs no tā kādas molekulas ir jau adsorbētas uz virsmas [25], bet šī darba aprēķinos tas netiks ņemts vārtā.

2.2.4. Desorbcija

Reakcijas konstante vielas X desorbcijai ir [24]

$$k_{desorb}(X) = \nu_X e^{-\frac{E_{sasaistes}(X)}{T_d}}, \quad (11)$$

kur ν_X ir raksturīgā frekvence vielas X vibrācijas kustībai virzenā, kas ir perpendikulārs virsmai, T_d ir putekļa temperatūra un $E_{sasaistes}(X)$ ir vielas X sasaistes enerģija (ang. *binding energy*). Bieži vien ņem to pašu formulu kā molekulas vibrācijas kustībai virsmas plaknē un reķina ar sekojošo formulu [26]



$$v_X = \sqrt{\frac{2\rho_V E_{sasaistes}}{\pi^2 m_X}}, \quad (12)$$

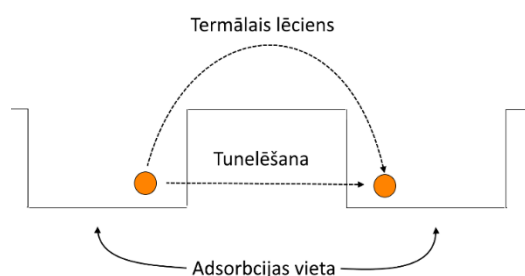
kur ρ_V ir adsorbcijas vietu virsmas blīvums, parasti ņem vērtību 10^{15} cm^{-2} , un m_X ir vielas X masa. Frekvences kārtā ir $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Formulas izvedumā tika pieņemts, ka sasaistes enerģiju var aprakstīt ar harmonisku potenciālu, kas varētu nebūt precīzs veids kā aprakstīt fizikāli adsorbētas vielas. Sasaistes enerģiju nosaka eksperimentāli izmantojot TPD tehniku un tā ir viena no svarīgākajiem parametriem reakciju tīklā [24].

2.2.5. Difūzija

Molekulas ir vāji piesaistītas pie virsmas, ja tās ir fizikāli adsorbētas tāpēc tās var kustēties pa adsorbcijas vietām vai nu tunelējot caur potenciālo barjēru (tiek pieņemta ka potenciālā enerģija starp adsorbcijas vietām ir kvadrātiska bedre), kas eksistē starp adsorbcijas vietām vai ar termālu lēcieni pārvarot potenciālo barjēru. Ar šiem mehānismiem raksturo molekulu difūziju pa putekļa virsmu. Termālo lēcieni raksturo ar [23]

$$t_{hop} = \frac{1}{v_X} e^{\frac{E_b}{T_d}}, \quad (13)$$

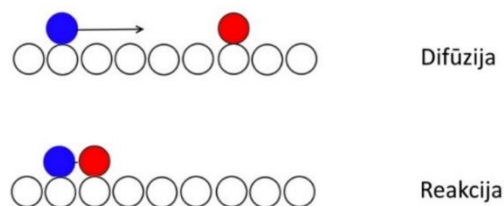
Kur E_b ir potenciālā barjēra starp blakus esošajām adsorbcijas vietām un tiek pieņemts šajā darbā, ka tā ir $E_b \approx 0.5 \cdot E_{sasaistes}$. t_{hop} ir aptuvenais laiks kurā adsorbēta daļiņa aizlec uz citu adsorbcijas vietu. Daļiņa lēca caur adsorbcijas vietām uz virsmas $N_S = \rho_S \sigma$ (parasti $\sim 10^6$), kur ρ_S ir virsmas adsorbcijas vietu blīvums un σ ir putekļa virsmas šķērsgriezums, kamēr atrod molekulu ar kuru reaģēt. Frekvence v_X ir tā pati frekvence, kas desorbcijas konstantei (skat. 12 formulu). Difūziju pa putekļa virsmu raksturo ar $t_{dif} = N_S t_{hop}$, tas ir nepieciešamais laiks, lai daļiņa izietu cauri visām virsmas adsorbcijas vietām.



Ilustrācija 6

2.2.6. Divu daļiņu reakcijas uz virsmas

Divu daļiņu reakciju reakcijas konstantē tiek apvienota daļiņu difūzija pa virsmu un pašas reakcijas aktivācija. Reakcijas konstanti abiem procesiem kopā pieraksta kā [23]



Ilustrācija 7

$$k_{ij} = \left(\frac{1}{t_{hop,i}} + \frac{1}{t_{hop,j}} \right) \frac{p_{ij}}{N_S}, \quad (14)$$

kur indeksi apzīmē atšķirīgas vielas i un j un p_{ij} ir varbūtība daļiņām pārvarēt reakcijas barjēru, kad tās satiekās viena adsorbcijas vietā. Parasti ņem

$$p_{ij} = A e^{-\frac{E_{barjēra}}{T}} = \alpha e^{-\frac{\gamma}{T}}, \quad (15)$$

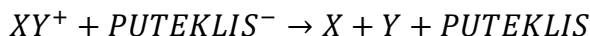
kur $E_{barjēra}$ ir reakcijas aktivācijas barjēras enerģija (Kelvins), kura parasti jau ir dota reakciju datubāzēs un parametrizēta ar γ . A ir konstante, kas raksturo sadursmes biežumu. Vēl var to rēķināt ar formulu kvantu tunelēšanas efektivitātei kvadrātiskam potenciālam

$$p_{ij} = e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_{tun} E_{barjēra}}}, \quad (16)$$

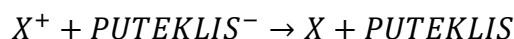
kur a – barjēras platums un m_{tun} ir tunelēšanas masa. Šī formula ir labāka, jo nav no temperatūras atkarīga, bet prasa zināt vairāk parametrus. Kvantu tunelēšanas formula netiks izmantota šajā darbā.

2.2.7. Putekļu lādiņš

Starpzvaigžņu ledus novērojumi rāda, ka eksistē absorbcijas līnijas vairāku veidu anjoniem un katjoniem (OCN^- , $HCOO^-$, NH_4^+) [27], tādēļ anjoniem un katjoniem vajadzētu eksistēt starpzvaigžņu vidē. Ir zināms, ka starpzvaigžņu putekļi ir lādēti [11]. Tumšajos miglājos putekļi ir pamatā negatīvi lādēti. Putekļu lādiņš ietekmē ķīmiju un tiek pieņemts, ka reakcijas mehānisms ir šāds disociatīvās rekombinācijas reakcijai

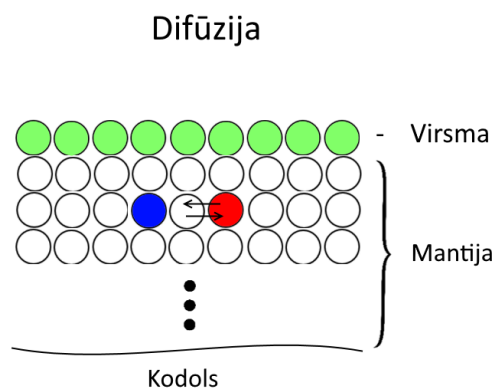


Šīs reakcijas ātrumu nosaka katjonu un putekļu sadursmes biežums un formula ir analoga akrēcijas konstantei. Vēl modeļos iekļauj šāda tipa reakcijas

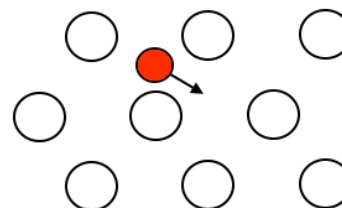


2.2.8. Ledus mantija

Ledu diferencē tālāk virsmā un mantijā nevis tikai apskata virsmas ķīmiju, tāpēc ka mantijā vielas uzturas vēl ilgāk nekā uz virsmas un difundē lēnāk. Pēc novērojumiem [4] ir zināms, ka UV fotoni var arī ietriekties molekulās, kas ir mantijā tādējādi disociējot molekulas un ļaujot tām apvienoties kompleksākās molekulās. Mantijas molekulu fotodisociācija ir galvenais veids kā rodas kompleksas molekulas starpzvaigžņu vidē [24]. Ir zināms, ka mantijā arī notiek reakcijas līdzīgi kā uz virsmas, bet iespējamie difūzijas mehānismi ir vairāki. Pagaidām nav standartizēta pieeja šiem mehānismiem un ir piedāvāti vairāki modeļi kā tos aprēķināt. Zināmie difūzijas veidi ledus mantijā [4] ir apmaiņas difūzija (divas mantijas molekulas apmainās ar vietām) un starpmezglu difūzija, kas ir analoga cietvielu fizikas galvenajam difūzijas mehānismam kurā daļiņa atrodas starp režģa atomiem un lēkā starp mezgliem, kas atrodas starp šiem atomiem. Vēl ir piedāvāts mehānisms, ka tikai H un H₂ molekulas pārvietojas caur ledu, ilgāk uzskavējoties ledus porās [28].



Ilustrācija 9



Ilustrācija 8

2.3. Stohastiskā reakciju kinētika

2.3.1. Gadījumu procesi uz starpzvaigžņu putekļiem

Iepriekšējā nodaļā tika apskatīti vairāki ķīmiskie un fizikālie procesi saistīti ar putekļu virsmu un mantiju. Šajā nodaļā tiks apskatīts matemātiskais aparāts, kas tiek darbā izmantots, lai rēķinātu putekļu un gāzes fāzes ķīmiju. Stohastiskā reakciju kinētika tiek apskatīta, tādēļ ka ierastais vieds kā rēķināt reakciju kinētiku (deterministiskais ar diferenciālvienādojumiem) nespēj pareizi aprakstīt putekļu virsmas kinētiku. Iemesli kāpēc tā nespēj aprakstīt kinētiku ir sekojoši.

Pirmkārt, putekļi ir ļoti mazi, reaģentu skaits dotai virsmas reakcijai var būt ļoti mazs, ja šis skaitlis tiek vidējots laikā tad tas var būt pat mazāks par viens, kas nozīmē to, ka lielu daļu laika daži reaģenti neeksistē uz virsmas. Risinot diferenciālvienādojumu šis novērojums netraucē reakcijām izpildīties, jo visi mainīgie ir nepārtraukti. Rezultātā tas izraisa vienādojumiem pārāk stipru korelāciju starp vielām, kuru faktiskais molekulu skaits ir zem viens. Kā piemēru var ņemt H_2 molekulas veidošanos. Aptuveni viens ūdeņraža atoms ietriecās puteklī dienas laikā (var novērtēt izmantojot akrēcijas konstanti) un tas spēj iziet cauri virsmas adsorbcijas vietām aptuveni ~ 0.001 sekundē un desorbēt 10 minūtēs. Šis tuvinājums dotu vidējo koncentrāciju $\frac{10 \text{ min.}}{1 \text{ diena}} = 0.007$ virsmas ūdeņraža atomiem. No šī var secināt, ka tikko adsorbējies ūdeņraža atoms desorbēs ja uz putekļa virsmas nebūs reakcijas partnera, bet ja viens ūdeņraža atoms jau būs uz virsmas un pirms tas spēs desorbēt atnāks vēl viens ūdeņraža atoms, viņi visdrīzāk rekombinēsies un veidos ūdeņraža molekulu. Ja rēķinātu pēc formulām tad reakcijas ātrums šim procesam būtu aptuveni

$$R_{det}(H_2) \approx \frac{n(H_2)^2}{t} \approx \frac{0.007^2}{0.001 \text{ s}} = 0.05 \text{ (s}^{-1}\text{)},$$

Šis būtu nepareizi, jo aptuveni viens ūdeņraža atoms atnāk uz putekļa virsmu katru dienu un varbūtība ka vēl viens ūdeņraža atoms tur gaida ir 0.007 un pareizajam reakcijas ātrumam vajadzētu būt.

$$R(H_2) = \frac{0.007}{1 \text{ diena}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}.$$

Otrkārt, reakciju ātrumu metode balstās uz to, ka vide ir homogēni samaisīta, bet ir zināms, ka puteklis var veidot sīpolveida mantijas struktūru vai tādas kā salas, kur dažas vielas ir vairāk koncentrētas kā arī jāatcerās, ka paši putekļi ir poraini. Šīs struktūras var ietekmēt ķīmiju, tāpēc ka tās ietekmētu vairāku procesu enerģijas barjēru. Ir vairāki modeļi, kas ņem šīs lietas vērā [4] un [29], bet šo modeļu problēma ir tāda, ka tie aizņem daudz aprēķina resursus un spēj rēķināt tikai mazu reakciju tīklu. Papildus problēmas sagādā tas, ka nav vienota veida kā aprakstīt putekļu mantijas procesus, jo nav pietiekami daudz parametri priekš tā iegūti no novērojumiem vai eksperimentiem [24].

Treškārt, ir zināms, ka reakciju sistēmai eksistē fluktuācijas, kuras nav saistītas ar ārējiem apstākļiem. Ja sistēma atrodas tuvu nestabīlam punktam tad mazas fluktuācijas var tikt pastiprinātas un izraisīt novērojamu makroskopisku efektu. Deterministiskajā modelī nav iespējama situācija kurā koncentrācija samazinās līdz nullei galīgā laikā, bet stohastiskajā pieejā šim notikumam ir nenulles varbūtība.

Ir vairāki darbi astroķīmijā, kuri apstiprina to, ka reakciju ātrumu pieeja nav laba, lai pietiekami labi aprakstītu vairākus procesus [30], [31]. Tika atrasts, ka molekulāro mākoņu ķīmija pieļauj bistabīlus atrisinājumus (no fluktuācijām izveidojas divi stabīlie risinājumi starp kuriem var lēkāt) [32].

Šajā darbā tiks apskatīta makroskopiskā pieeja reaģentu stohastiskajām īpašībām. Ir pieņemts, ka ķīmiskās reakcijas un fizikālie procesi ir markova ķēdes procesi un vide ir homogēni samaisīta kā reakciju ātrumu pieejā. Šī pieeja ļauj apskatīt stipri vairāk reakcijas un reaģentus nekā mikroskopiskie modeļi.

2.3.2. Stohastiskās kinētikas vienādojums

Lai pētītu reakciju kinētiku ar fluktuāciju ietekmi parasti sāk ar stohastiskās kinētikas vienādojumu (angl. *chemical master equation*). Pirms var uzrakstīt vienādojumu ir jāievieš apzīmējumi:

\vec{X} – vielu skaita vektors, satur visu reakciju tīkla vielu molekulu skaitu;

$\vec{\chi}_k$ – stehiometrisko koeficientu vektors reakcijai k . To interpretē kā izmaiņu, molekulu skaitā, ko izraisa reakcijas k izpildīšanās, piemēram, ja $\vec{X} = \{X_A, X_B, X_C\}$ un reakcija ir $A + B \rightarrow C$ tad $\vec{\chi} = \{1, 1, -1\}$;

$p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$ – varbūtība, ka reaģentu skaits vielām būs \vec{X} , ja zināms, ka laika momentā t_0 tas bija \vec{X}_0 ($t \geq t_0$);

$a_j(\vec{X})$ – j -tās reakcijas tieksme (angl. *propensity*) t.i. varbūtība laika vienība, ka j -tā reakcija izpildīsies, ja zināms, ka sistēma ir stāvoklī \vec{X} , ko rēķina pēc formulas

$$a_j = k_j h_j, \quad (17)$$

kur k_j ir j -tās reakcijas ātruma konstante un h_j ir j -tās reakcijas reaģentu kombināciju skaits, piemēram $2A \rightarrow B + C$ kombināciju skaits ir $h = \frac{X_A(X_A-1)}{2}$.

Ar šīm definīcijām var uzrakstīt stohastiskās kinētikas vienādojumu [33]

$$\frac{\partial p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)}{\partial t} = \sum_{k=1}^K [a_k(\vec{X} - \vec{\chi}_k) p(\vec{x} - \vec{\chi}_k, t | \vec{x}_0, t_0) - a_k(\vec{X}) p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)], \quad (18)$$

kur K ir reakciju skaits. Stohastiskās kinētikas vienādojumu risina ar nosacījumu

$$p(\vec{X}, t = t_0 | \vec{X}_0, t_0) = \begin{cases} 1, & \text{ja } \vec{X} = \vec{X}_0 \\ 0, & \text{ja } \vec{X} \neq \vec{X}_0 \end{cases}. \quad (19)$$

Šis vienādojums pilnīgi nosaka funkciju $p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$, bet tas veido saistītu diferenciālvienādojumu sistēmu (katrai iespējamai reaģentu kombinācijai h ir savs vienādojums). Šo vienādojumu analītiski var atrisināt tikai dažos vienkāršos gadījumos un skaitliski arī ir ļoti grūti risināt. No šī vienādojuma pierēzinot abām pusēm \vec{X} un vidējojot izmantojot varbūtības sadalījumu (tālāk pieņemot ka vielu vidējā vērtība ir vienāda ar \vec{X}) var iegūt deterministiskās kinētikas vienādojumus [34], kas pierāda ka stohastiskās kinētikas vienādojumam ir saistība ar deterministiskās kinētikas vienādojumiem.

2.3.3. Džilespie algoritms

Tā vietā, lai apskatītu varbūtību $p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$, Daniēls Džilespie (angl. *Daniel Gillespie*) savā rakstā [35] ieviesa jaunu varbūtību

$p(\tau, j | \vec{X}, t)$ – varbūtība, ka nākamā reakcija ar indeksu j reakciju tīklā notiks bezgalīgi mazā laika intervālā $[t + \tau, t + \tau + d\tau)$ ja sistēma ir stāvoklī \vec{X}, t .

No šīs definīcijas var secināt, ka reakcija nenotiek laika intervālā t līdz $t + \tau$. Lai iegūtu $p(\tau, j | \vec{X}, t_0)$ mēs ņemam stohastiskās kinētikas vienādojumu

$$\frac{\partial p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)}{\partial t} = \sum_{k=1}^K [a_k(\vec{X} - \vec{x}_k) p(\vec{x} - \vec{x}_k, t | \vec{x}_0, t_0) - a_k(\vec{X}) p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)],$$

Katrā simulācijas brīdī sistēmas stāvoklis ir zināms tādēļ varbūtības sadalījums $p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)$ ir 1 priekš $\vec{X} = \vec{X}_0$ un $t = t_0$, bet 0 pie citām vērtībām (izriet no (19)). Tāpēc $\sum_{k=1}^K a_k(\vec{X} - \vec{x}_k) p(\vec{x} - \vec{x}_k, t | \vec{x}_0, t_0)$ ir 0 un mēs iegūstam

$$\frac{\partial p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0)}{\partial t} = - \left(\sum_{k=1}^K a_k(\vec{X}) \right) p(\vec{X}, t | \vec{X}_0, t_0). \quad (20)$$

Tiek ieviests apzīmējums $\alpha = \sum_{k=1}^K a_k(\vec{X})$ un varbūtība, ka laikā $t + \tau$ nav notikusi neviena reakcija ir

$$p(\text{neviena}) = e^{-\alpha\tau} \quad (21)$$

Pēc definīcijas varbūtība, ka j -tā reakcija notiks mazā laika intervālā $d\tau$ ir $a_j d\tau$ tāpēc varbūtība, ka j -tā reakcija notiks precīzi pēc laika τ ir vienāda ar varbūtību, ka nekas nenotiks līdz laikam τ reizināta ar varbūtību, ka j -tā reakcija notiks laika intervālā $d\tau$

$$p(\tau, j | \vec{X}, t) = p(\text{neviena}) \cdot a_j d\tau = a_j e^{-\alpha\tau} d\tau. \quad (22)$$

No šī var secināt, ka varbūtība, ka notiks tieši viena reakcija pēc laika τ ir

$$p(\tau, \text{visas} | \vec{X}, t) = \sum_j p(\tau, j | \vec{X}, t) = \sum_j a_j e^{-\alpha\tau} d\tau = \alpha e^{-\alpha\tau} d\tau, \quad (23)$$

tas nozīmē, ka τ ir gadījuma skaitlis kuru apraksta eksponenciāls sadalījums ar vidējo vērtību $1/\alpha$ un varbūtība, ka j -tā reakcija notika šajā mazajā intervālā ir

$$p(\tau | j) = a_k / \alpha. \quad (24)$$

Bieži vien gadījuma skaitļus ar eksponenciālo vai kādu citu sadalījumu piekārto pie vienmērīga sadalījuma intervālā $[0,1]$, jo vienmērīgi sadalīta gadījuma skaitļa ģenerātori ir ļoti izplatīti programmu matemātiskajās bibliotēkās.

Rezultātā algoritma soļi ir šādi (skat. 1. Blokskēmu):

- 1) Ielasa visas reakcijas un sarēķina tām reakcijas konstantes, inicializē sākotnējos nosacījumus t.i. sākotnējo molekulu skaitu katrai vielai.
- 2) Ģenerē divus gadījumskaitļus r_1 un r_2 , kas ir vienmērīgi sadalīti intervālā $[0,1]$
- 3) Sarēķina reakcijas tieksmi a_j

$$a_j = c_j h_j$$

- 4) Tiek sarēķināts pagājušais laiks

$$t = t + \tau, \tau = -\frac{\ln(r_1)}{\alpha} \quad (25)$$

- 5) Summē līdz izpildās nosacījums

$$\frac{1}{\alpha} \sum_i^n a_i > r_2 \geq \frac{1}{\alpha} \sum_i^{n-1} a_i, \quad (26)$$

kur n-tā reakcija būs tā, kura tiks izpildīta.

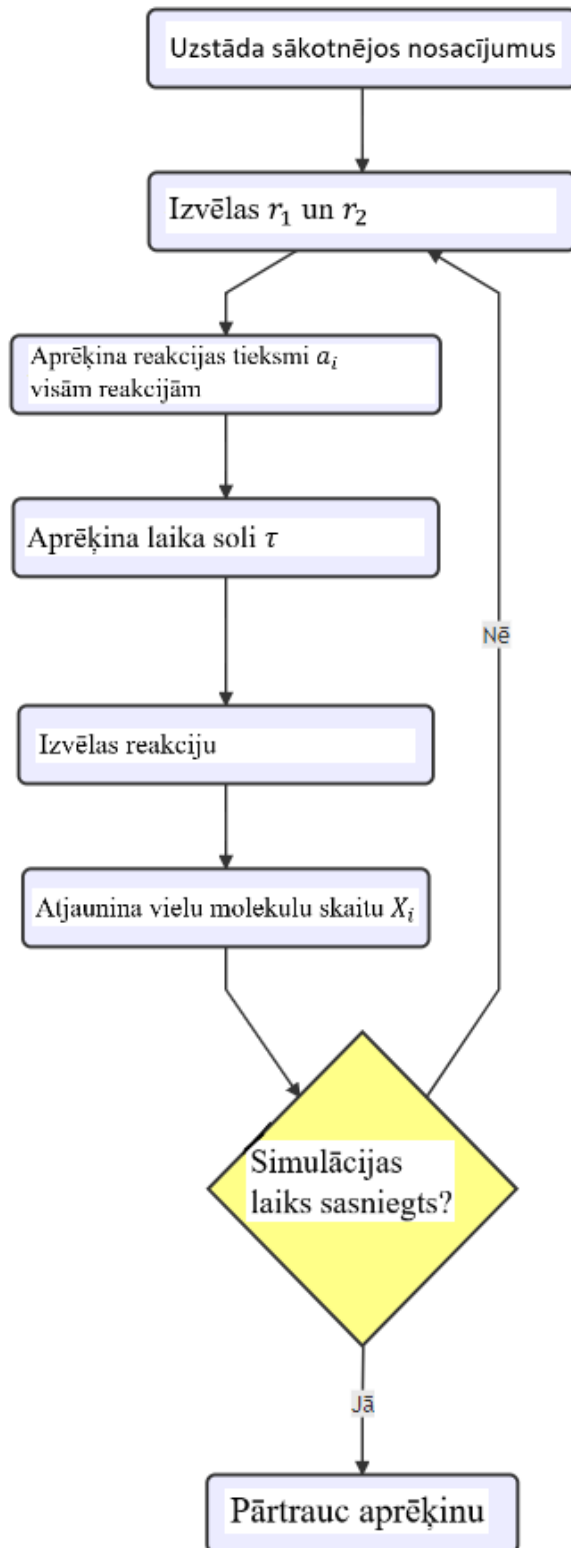
- 6) Atjaunina vielu molekulu skaitu $\vec{X} = \vec{X} - \vec{\chi}_k$
- 7) Atkārto no 2) kamēr tiek sasniegts izvēlētais simulācijas laiks.

Džilespie savā rakstā pierādīja, ka šis algoritms un stohastiskās kinētikas vienādojums izriet no tiem pašiem pieņēmumiem tāpēc tie ir ekvivalenti, bet nav vienādi veidi kā apskatīt reakciju kinētiku [35]. Viena šī algoritma realizācija dod vienu no vairākām iespējamiem trajektorijām fāzu telpā. Vairākas šī algoritma realizācijas ir jāapskata, lai gūtu to priekšstatu ko dod stohastiskās kinētikas vienādojums. Algoritma realizāciju vienkāršai sistēmai un tā ietekmi uz dinamiskās sistēmas raksturu var apskatīties 2. pielikumā. Pirmais raksts, kas ar šo algoritmu pētīja reakciju kinētiku starpzvaigžņu vides apstākļos [36], tajā tika salīdzināti deterministiskā modeļa rezultāti ar Džilespie algoritma rezultātiem. Tālāk šo algoritmu simulācijām izmantoja un attīstīja rakstā [37], lai tas iekļautu virsmas ķīmiju. Šī raksta galvenais autors vēlāk pielikta klāt algoritmam savu papildinājumu, kas ļauj veidoties putekļa mantijai [38].

Galvenais šī algoritma trūkums ir tā ātrums. Džilespie algoritms ir ļoti lēns, it īpaši lielām sistēmām (kā redzams pēc (25) laika solis $\tau \sim 1/\alpha$), tāpēc ka algoritms realize katru reakciju atsevišķi sanāk ļoti daudz soļu. Priekš astroķīmijas laika skalām (simulācijas laiks $t \sim 10^5 - 10^6$)

sanāk milzīgs apjoms datu, piemēram, apskatot vienu pašu ūdeņraža molekulas akrēciju uz putekļa virsmas, katru sekundi viena ūdeņraža molekula ietriecas puteklī un sanāk $\sim 10^{13}$ akrēcijas notikumi, kas normālam datoram aizņemtu ~ 8 stundas aprēķina laiku. Tādēļ ūdeņraža molekulas akrēciju bieži vien neapskata aprēķinos un šajā darbā tā arī netiks iekļauta. Tipiskam astroķīmijas reakciju tīklam nepieciešamais soļu skaits, lai sasniegtu 10^6 gadu ir apmēram $\sim 10^9$ soļi. Lai saglabātu tik daudz soļus tiktu aizņemti simtiem gigabaitu atmiņas. Tipiskā pieeja Montekarlo algoritmiem šajā gadījumā ir saglabāt katru n -to soli, bet šajā gadījumā tas izraisītu lielas fluktuācijas starp datu punktiem, jo molekulu populācijas ir veseli skaitļi, un atmestie soļi tiktu izniekoti. Šo iemeslu dēļ parasti ņem n soļu vidējo vērtību. Ir jāatzīmē, ka ir gadījumi, kad šāda vidējošana dod sistēmas vidējo evolūciju un gadījumi, kad ir tik un tā jātaisa vairākas realizācijas, jo ir gadījumi, kad laikā vidējota vērtība nav ekvivalenta ar ansambļa vidējoto.

Džīlespie algoritmam eksistē vairāki uzlabojumi [34], piemēram, “*tau leap*” metode kurā sistēmas izmaiņa tiek aproksimēta kā Puasona process un novērtēts laika solis un tā ieguldījums. Šie uzlabojumi šajā darbā netiek izmantoti, jo lielu daļu no viņiem vairs nevar uzskatīt kā īstu stohastiskās kinētikas vienādojuma realizāciju, bet kā aproksimāciju.



Blokshēma 2 Džilespie algoritma blokshēma

3. PRAKTISKĀ DAĻA

3.1. Darba matemātiskais modelis

3.1.1. Molekulu skaits

Lai varētu veikt simulācijas ar Džilespie algoritmu ir jāpārēķina relatīvās koncentrācijās, kuras ir ierastas astroķīmijā, uz molekulu skaitu. Lai varētu veikt šādu pārēju ir jāzin tilpums kurā notiek reakcijas. Aprēķini tiek veikti attiecībā pret vienu putekli tāpēc jāzin starpzvaigžņu vides tilpums, kurš satur precīzi vienu putekli (gāze + puteklis) [37]

$$V_{MC} = \frac{\frac{4}{3}\pi\rho_p r^3}{\rho_{gāze} R_{p,g}}, \quad (27)$$

kur r ir putekļa rādiuss, ρ_p ir putekļu masas blīvums, $\rho_{gāze}$ ir gāzes masas blīvums un $R_{p,g}$ ir putekļu masas attiecība pret gāzes masu (tipiski 0.01). Šeit pieņemts, ka putekli ir sfēriski ar vienādu izmēru (nav izmēru sadalījuma). Ja mēs pieņemtu, ka ir viena molekula un pārrēķinātu uz relatīvajām koncentrācijām, mēs iegūtu zemāko izšķiramo relatīvo vērtību $\sim 10^{-12}$, bet vienas simulācijas rezultātā tiek veikti miljardiem laika soļu, tāpēc var vidējot aprēķinu pa 10-1000 gadiem un iegūt lielāku precizitāti

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N \Delta t_i}, \quad (28)$$

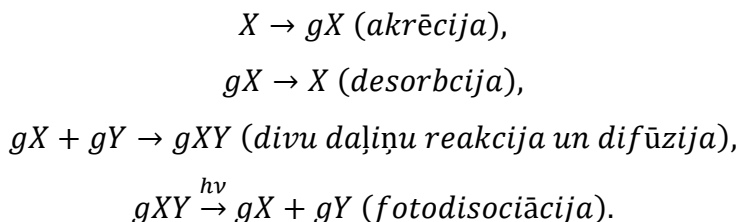
kur X_i ir vērtība i -tajā laika soli un Δt_i ir laika solis un N ir laika soļu skaits pa kuriem vidējo. Pēc šādas vidējošanas procedūras gadījuma skaitļa X troksnis samazinās kā funkcija no N kā \sqrt{N} . Pēc formulas ... var redzēt, ka vidējais laika solis ir viens dalīts ar summu no reakciju tieksmēm. Lai iegūtu molekulu skaitu no relatīvo blīvumu vērtībām, izmanto formulu

$$X = [X]n_H V_{MC}. \quad (29)$$

3.1.2. Fiktīvās reakcijas

Simulējot ar Džilespie algoritmu fizikālajiem procesiem ir jābūt reakciju formā. Tādiem procesiem kā akrēcijai, desorbcijai, daļiņu sadursmēm ar lādētu putekli un divu daļiņu reakcijām uz virsmas ir jābūt intepretācijai reakciju formātā. Simulējot ar diferenciālvienādojumiem var būt saskaitāmie vienādojumam kuriem nav šādas vajadzības, kas ir viena no tās pieejas priekšrocībām. Lai spētu aprakstīt iepriekšminētos procesus tiek ieviesti jauni mainīgie. Ar burtu “g” pirms vielas

tiks apzīmēta viela (tā ir arī citos darbos pieņemta notācija), kas atrodas uz putekļa virsmas un vēlāk ar burtu “m” tās, kas atrodas mantijā. Procesi reakciju formā izskatās šādi



3.1.3. MONACO algoritms

Modernās metodes, kuras izmanto deterministisko metodi dala putekli virsmā un mantijā. Pētot virsmas un gāzes reakcijas ar Džilespie algoritmu A.Vasjunin (*A.Vasyunin*) papildināja Džilespie algoritmu, lai ar to spētu rēķināt putekli ar visu virsmu un mantiju [38]. Šim nolukam viņš pieņēma, ka putekļa mantija ir ķīmiski inerta (nereaģē) un ieviesa virsmas saglabāšanās algoritmu MONACO (salikums no angl. MONte Carlo). Ja virsma ir izveidojusies tad zem tās sāk veidoties mantija un uz virsmas saglabājās molekulu skaits. Ja molekulas maina savu skaitu uz virsmas, kad virsma ir izveidojusies tad izpildās viens no šiem scenārijiem :

1. Molekula tiek aizsūtīta uz mantiju, ja ir pārāk daudz molekulas uz virsmas,
2. Ja molekulu skaits samazinās uz virsmas tad molekula tiek paņemta no mantijas.

Lai raksturotu mantiju tiek ieviesta molekulu rinda Q , kur šīs rindas pēdējā molekula tiek nesta uz mantiju, ja virsmas molekulu skaits samazinās. Pilnais algoritms ar Džilespie algoritmu ir:

- 1) Ielasa visas reakcijas un sarēķina tām reakcijas konstantes, inicializē sākotnējos nosacījumus t.i. sākotnējo molekulu skaitu katrai vielai.
- 2) Ģenerē divus gadījumskaitļus r_1 un r_2 , kas ir vienmērīgi sadalīti intervālā $[0,1]$
- 3) Sarēķina reakcijas tieksmi a_j

$$a_j = c_j h_j$$

- 4) Tiek sarēķināts pagājušais laiks

$$t = t + \tau, \tau = -\frac{\ln(r_1)}{\alpha} \quad (30)$$

- 5) Summē līdz izpildās nosacījums

$$\frac{1}{\alpha} \sum_i^n a_i > r_2 \geq \frac{1}{\alpha} \sum_i^{n-1} a_i, \quad (31)$$

kur n-tā reakcija būs tā, kura tiks izpildīta.

- 6) Atjaunina vielu molekulu skaitu $\vec{X} = \vec{X} - \vec{\chi}_k$
- 7) Ja virsma ir pilna un izmainījās virsmas molekulu skaits
- Ja palielinājās skaits

- Izvēlas gadījumskaitli r_3 vienmērīgi sadalītu intervalā $[0,1]$
- Izvēlas molekulu m , kura tiks ielikta mantijā pēc nosacījuma

$$\frac{1}{N_{tot}} \sum_i^n X_i^{virsm} > r_3 \geq \frac{1}{N_{tot}} \sum_i^{n-1} X_i^{virsm}, \quad (32)$$

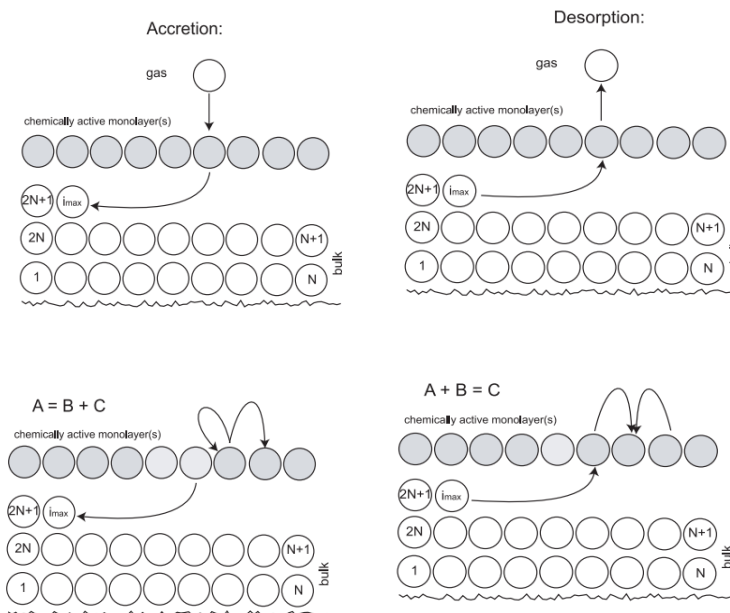
kur summēts tiek pa virsmas molekulām un N_{tot} ir kopējais skaits virsmas molekulu.

- Atjaunina vielu molekulu skaitu un ieliek izvēlēto molekulu m molekulu rindā $q_{max} = q_{max} + 1, Q(q_{max}) = m;$

kur q_{max} ir molekulu rindas molekulu skaits un m ir izvēlētas vielas vārds

- Ja samazinājās skaits: atgriez molekulu r no mantijas uz virsmu $r = Q(q_{max}), q_{max} = q_{max} - 1$

- 8) Atkāрто no 2) kamēr tiek sasniegts izvēlētais simulācijas laiks.



Ilustrācija 10 MONACO algoritma ilustrācija ņemta no [38]

Molekulu rinda tiek ieviesta, lai paātrinātu algoritmu, tā neatspoguļo fizikālo realitāti, aktuālās molekulu pozīcijas nav zināmas, šis modelis joprojām paliek makroskopisks.

Vasyunin darbā tika atrast, ka vislabāko sakritību ar eksperimentāliem rezultātiem gūst, ja tiek pieņemts, ka virsma sastāv no 4 monoslāņiem (viens monoslānis ir 10^6 molekulas), tāpēc šajā darbā tas arī tiks izmantots.

3.1.4. MONACO algoritma izmaiņas

Šajā darbā MONACO algoritma molekulu rinda tiek atņemta, jo tālāk tiks ieviesta difūzija mantijā. Pretējā gadījumā vajadzētu domāt kā mainās molekulu rindas secība un skaits notiekot difūzijai un reakcijai. MONACO būtība (virsmas saglabāšanās) tiek saglabāta un algoritms tiek modificēts šādi

1. Līdzīgi kā MONACO algoritma 7.a punktā tagad tiks rēķināts kuru molekulu nest no mantijas uz virsmu pēc nosacījuma

$$\frac{1}{N_M} \sum_i^n X_i^M > r_3 \geq \frac{1}{N_M} \sum_i^{n-1} X_i^M, \quad (33)$$

kur N_M ir mantijas molekulu skaits un X_i^M ir i-tās vielas populācija mantijā. Principā mainās tikai MONACO algoritma 7.b punkts uz

b. Ja samazinājās skaits

- i. Izvēlas gadījumskaitli r_3 vienmērīgi sadalītu intervalā $[0,1]$
- ii. Izvēlas molekulu m , kura tiks ielikta **virsmā** pēc nosacījuma

$$\frac{1}{N_M} \sum_i^n X_i^M > r_3 \geq \frac{1}{N_M} \sum_i^{n-1} X_i^M, \quad (34)$$

kur summēts tiek pa **mantijas** molekulām

- iii. Atjaunina vielu molekulu skaitu un ieliek izvēlēto molekulu m virsmā

Algoritma shematisko vizualizāciju skatīties 2.blokshēmā.

3.1.5. Mantijas reakcijas un mantijas difūzija

Darbā tiek ieviesta apmaiņas difūzija mantijā (skat. ilustrāciju). Līdzīgi kā virsmai, reakcija un difūzija tiek apvienota vienā mehānismā ar savu reakcijas konstanti. Šis mehānisms ir ņemts no raksta, kur tiek ieviesta apmaiņas difūzija deterministiskam modelim ar reakcijas konstanti [39]

$$k_{ij} = \frac{1}{N_M} \left[\nu_i e^{-\frac{E_{ap,i}}{T_d}} + \nu_j e^{-\frac{E_{ap,j}}{T_d}} \right] e^{-\frac{E_{barjēra}}{T_d}}, \quad (35)$$

kur N_M ir pilnais mantijas molekulu skaits, ν_i ir i -tās vielas harmoniskā oscilatora frekvence (rēķina pēc formulas (12)), $E_{ap,i}$ ir enerģijas barjēra i -tās vielas apmaiņai ar blakusesošu molekulu (rakstā tika ņemts ar ūdens molekulu). Rakstā tiek pieņemts, ka šī apmaiņas enerģija ir apmēram divas reizes lielāka par desorbcijas enerģiju, tāpēc ka mantijas molekula ir piesaistīta aptuveni divreiz vairāk molekulām nekā virsmas molekula un šajā darbā arī tiek izmantots šāds pieņēmums (sanāk $E_{ap} \approx E_{sasaites}$). Darbā šīs mantijas reakcijas tiek ievietotas formā

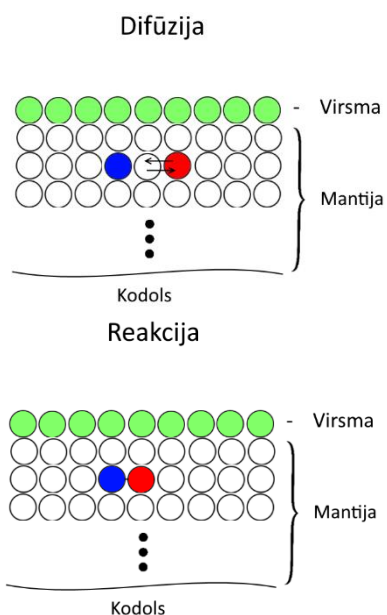


3.1.6. Modeļa kopsavilkums

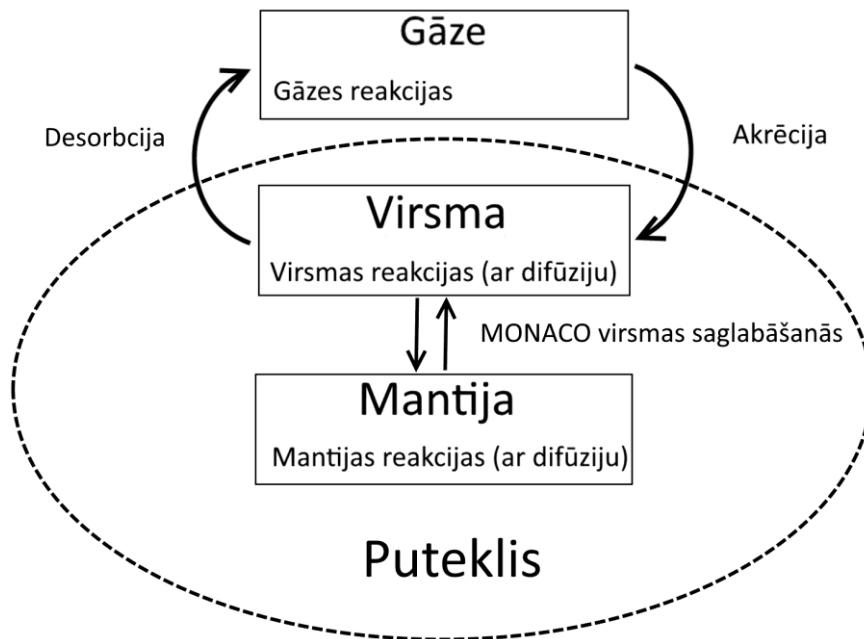
Šī darba modelis ir iedalāms trijās sistēmās

- Gāze
- Virsma
- Mantija

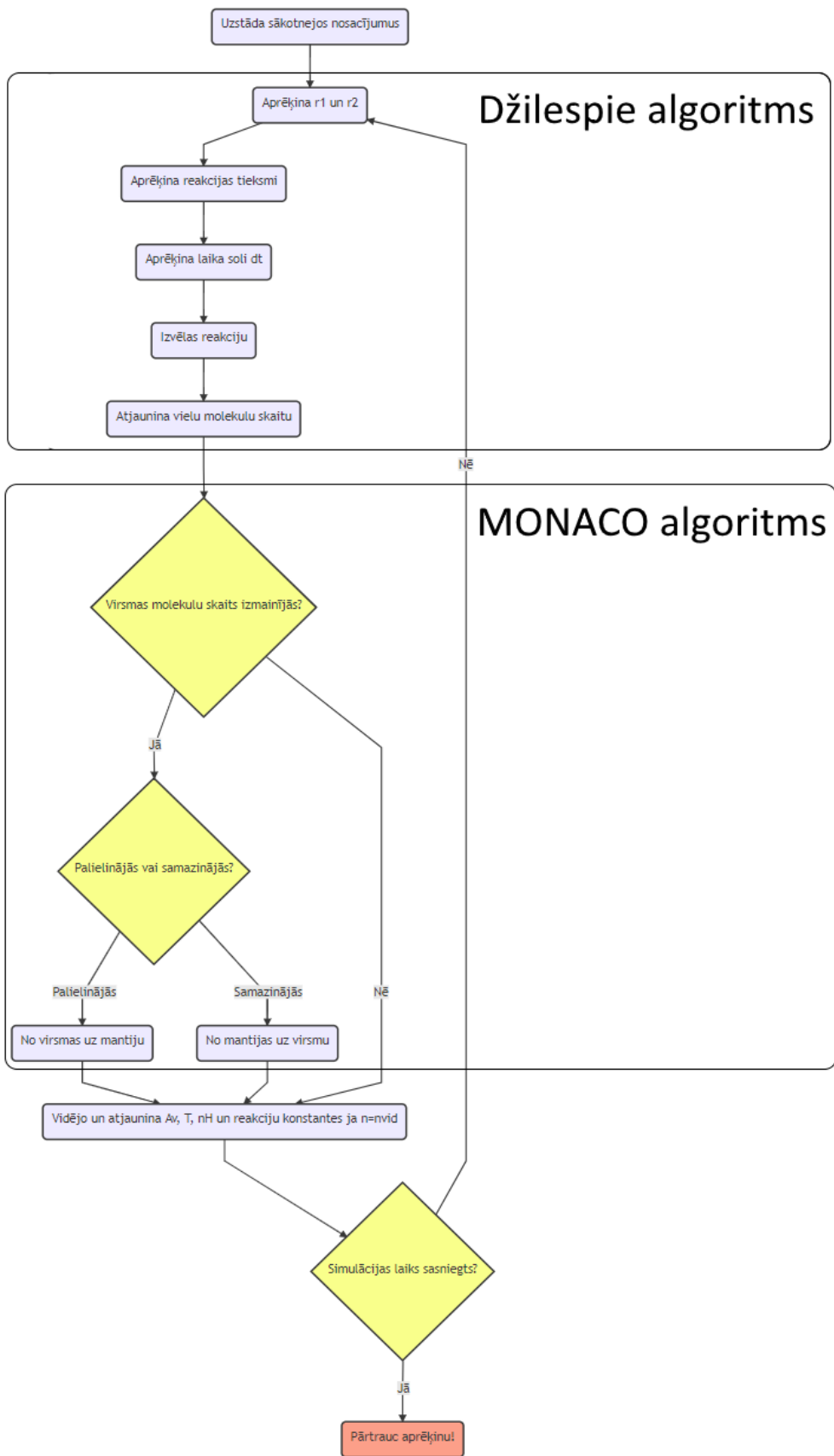
Gāze mijiedarbojas ar virsmu caur desorbcijas un akrēcijas reakcijām un virsma mijiedarbojas ar mantiju caur MONACO virsmas saglabāšanās algoritmu. Pašās sistēmās ir savas reakcijas un savi mainīgie (reaģenti). Vielu in reakciju ievades failos bez apzīmējošā burta reaģenti ir gāzei, ar burtu “g” ir virsmai un ar burtu “m” ir mantijai. Puteklis ar lādiņu arī tiek uzskatīts par mainīgo un tiek apzīmēts “G0” neitrāli lādētam puteklim, “G-” negatīvi lādētam puteklim. Putekļa skaitam ir vienmēr jābūt viens, tas nevar būt vienlaicīgi negatīvi un neitrāli lādēts, jo mēs apskatām tilpumu viena putekļa apkārtnē.



$$n(G_0) + n(G^-) = 1. \quad (36)$$



Ilustrācija 11 Matemātiskā modeļa shematiskā ilustrācija



Blokskhēma 2 Pilnā algoritma blokskhēma

3.1.7. Auksta pirmszvaigžņu mākoņa veidošanās modelis

Lai testētu modeli tiek ieviesti papildus fizikālie apstākļi. Tiek pieņemts, ka gravitatīvi saraujas caurspīdīgs molekulārs mākonis ar konstantu masu un veido aukstu tumšo mākonī (angl. *cold dark cloud*). Šis modelis ir līdzīgs darbiem [40], [38], kur apskata to kā veidojās protozvaigznes karstais kodols no molekulārā mākoņa. Tajos darbos protozvaigznes karstā kodola veidošanās ir sadalīta divās daļās

1. Molekularais mākonis sasilst un kolapsē kļūstot par aukstu pirmszvaigžņu kodolu
2. Pirmszvaigžņu kodols uzsilst un kolapsē kļūstot par protozvaigzni.

Šajā darbā tiks apskatīta tikai pirmā daļa. Vienādojums, kas apraksta ūdeņraža kodolu koncentrāciju saraušanās laikā ir [41]

$$\frac{dn_H}{dt} = \left(\frac{n_H}{n_0}\right)^{\frac{1}{3}} \left(24\pi G m_H n_0 \left[\left(\frac{n_H}{n_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right]\right)^{\frac{1}{2}}, n > n_0, \quad (37)$$

kur n_0 ir sākotnējā ūdeņraža kodolu koncentrācija, m_H ir ūdeņraža masa, G ir gravitācijas konstante. Zināms, ka attiecība starp starpzvaigžņu ekstinkciju un ūdeņražu kodolu koncentrāciju ir

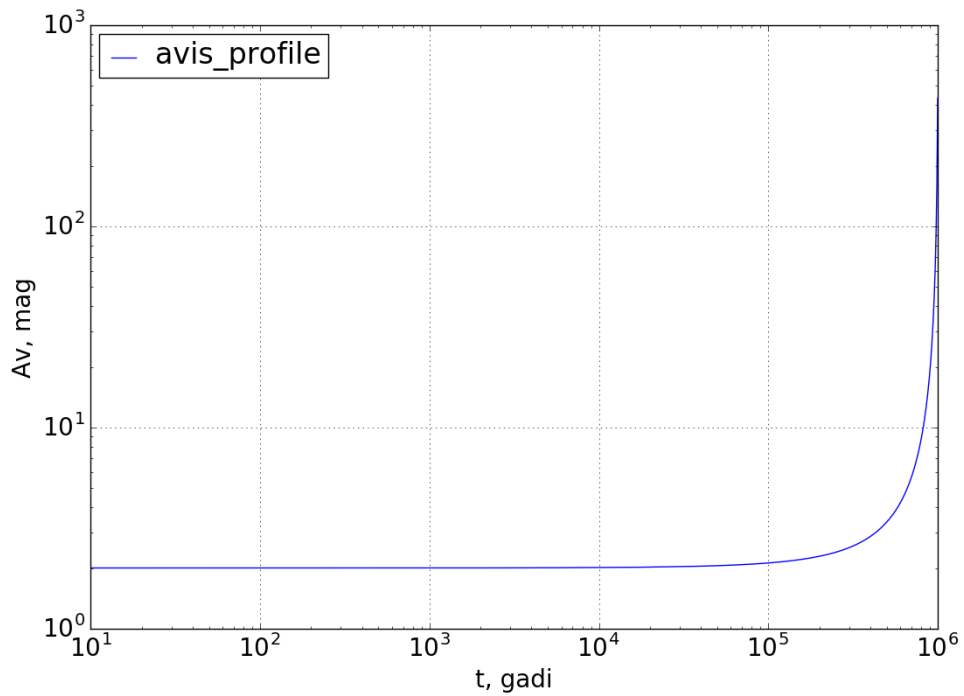
$$\frac{n_H r}{A_V} = 2 \cdot 10^{21} (cm^{-2}), \quad (38)$$

kur r ir mākoņa rādiuss. No šīs sakarības var sarēķināt starpzvaigžņu ekstinkciju.

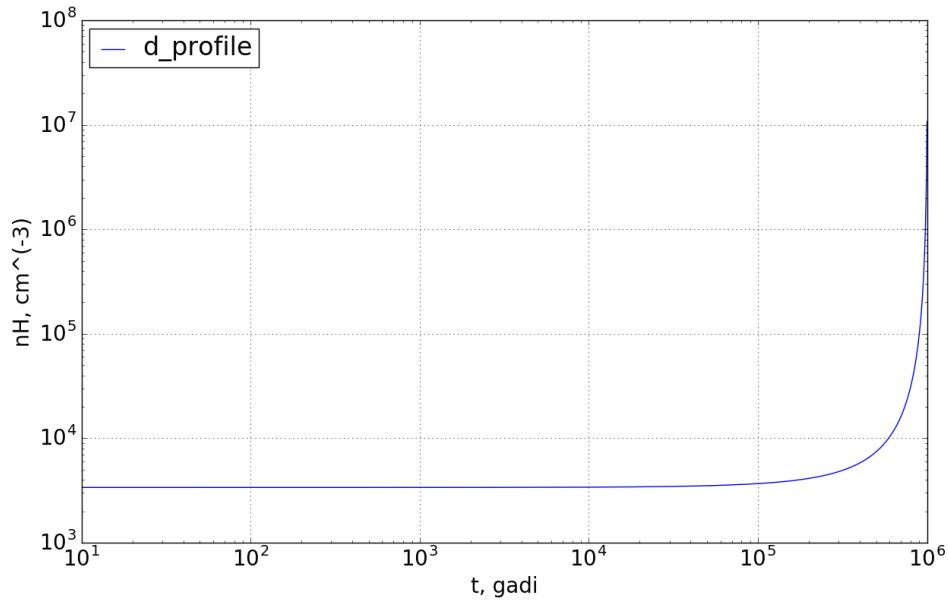
Tiek pieņemts, ka putekļa temperatūra ir vienāda ar gāzes temperatūru un ka temperatūra gāzei samazinās lineāri laikā no 22 K līdz 10 K (skat. 3. Grafiku). Sākumā ekstinkcija ir 2 mag. un pie simulācijas beigām tā strauji pieaug līdz $4.3272 \cdot 10^2$ mag (skat 1. Grafiku). Līdzīgi ūdeņraža kodolu koncentrācijai, sākas ap $3.375 \cdot 10^3 (cm^{-3})$ un beigās ir $1.0741 \cdot 10^7 (cm^{-3})$. Mākoņa sākotnējie nosacījumi doti 2.tabulā.

Tabula 2 Sākotnējie nosacījumi molekulārajam mākonim

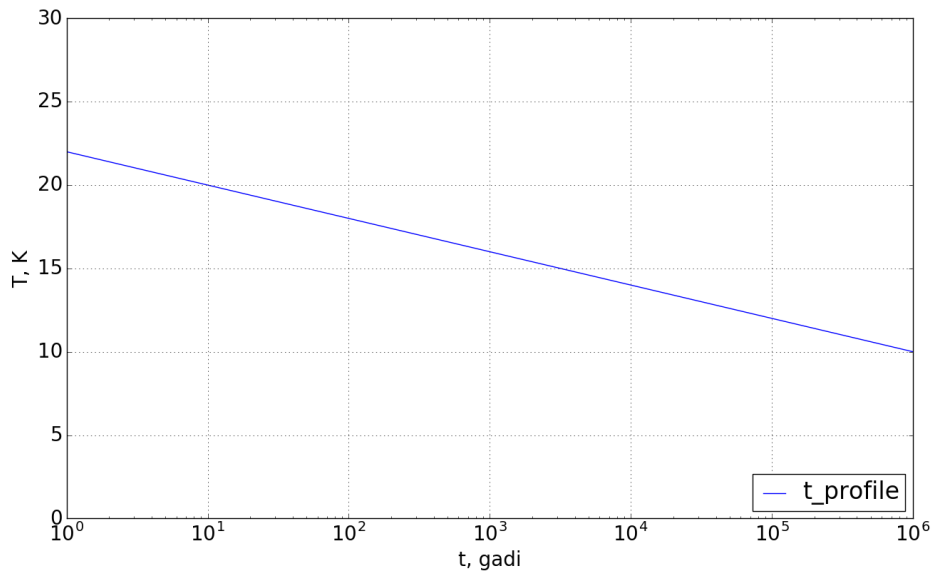
Viela	$n(X)/nH$
H_2	$4.995 \cdot 10^{-1}$
H	$1.000 \cdot 10^{-3}$
He	$9.000 \cdot 10^{-2}$
N	$7.600 \cdot 10^{-5}$
O	$2.560 \cdot 10^{-4}$
C^+	$1.200 \cdot 10^{-4}$
S^+	$8.000 \cdot 10^{-8}$
Si^+	$8.000 \cdot 10^{-9}$
Fe^+	$3.000 \cdot 10^{-9}$
Na^+	$2.000 \cdot 10^{-9}$
Mg^+	$7.000 \cdot 10^{-9}$
Cl^+	$1.000 \cdot 10^{-9}$
P^+	$2.000 \cdot 10^{-10}$
F^+	$6.680 \cdot 10^{-9}$
e^-	$1.201 \cdot 10^{-4}$



Grafiks 1 Ekstinkcija atkarībā no laika, x un y ass ir logaritmiskajā skalā



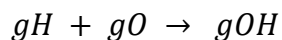
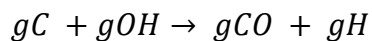
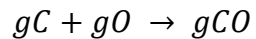
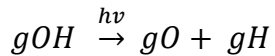
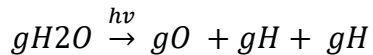
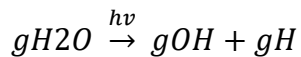
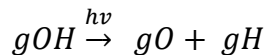
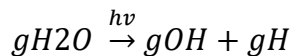
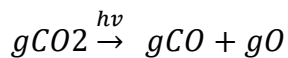
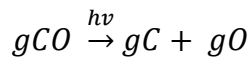
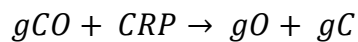
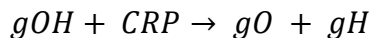
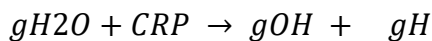
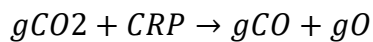
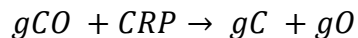
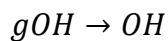
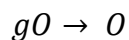
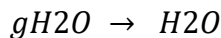
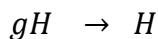
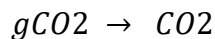
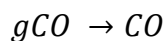
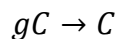
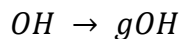
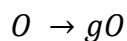
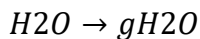
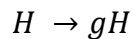
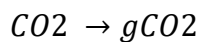
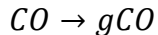
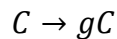
Grafiks 2 Ūdeņraža kodolu koncentrācija atkarībā no laika, x un y ass ir logaritmiskajā skalā

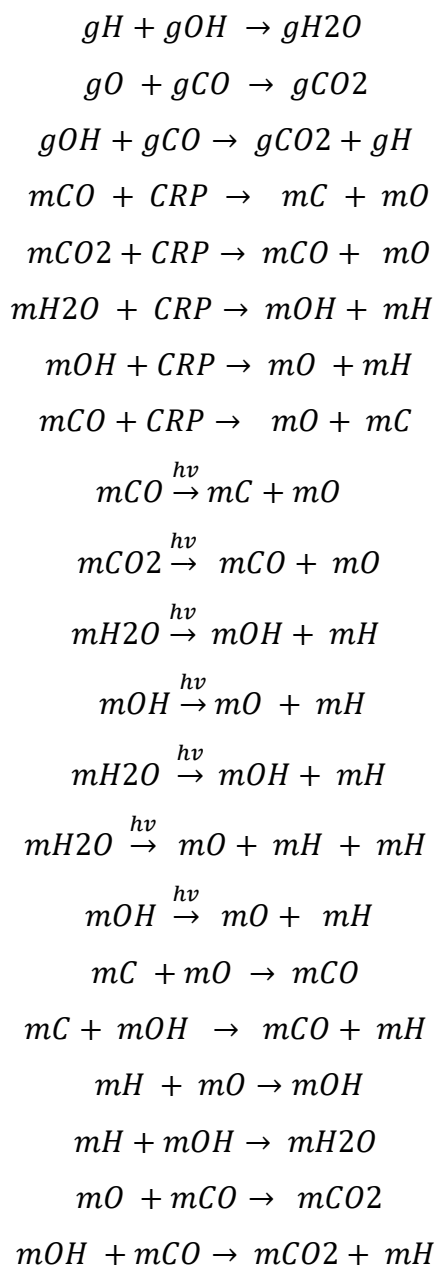


Grafiks 3 Temperatūra atkarībā no laika, x ass ir logaritmiskajā skalā

Aprēķinā iekļauto vielu skaits ir 481 (skat. 3. pielikumā), ieskaitot fiktīvās mantijas un virsmas vielas, kuras nepieciešamas aprēķinam. Tiek atlasītas no KIDA reakciju tīkla visas gāzes fāzes reakcijas, kas saistās ar šīm vielām. Tiek pieņemts, ka virsma un mantija sastāv tikai no H , C , O , OH , H_2O , CO , CO_2 (galvenās putekļa sastāvdaļas un vielas kuras iesaistītas galvenajās šo vielu veidošanās reakcijās).

Lai pētītu mantijas difūziju un virsmu tiek ieviestas reakcijas :



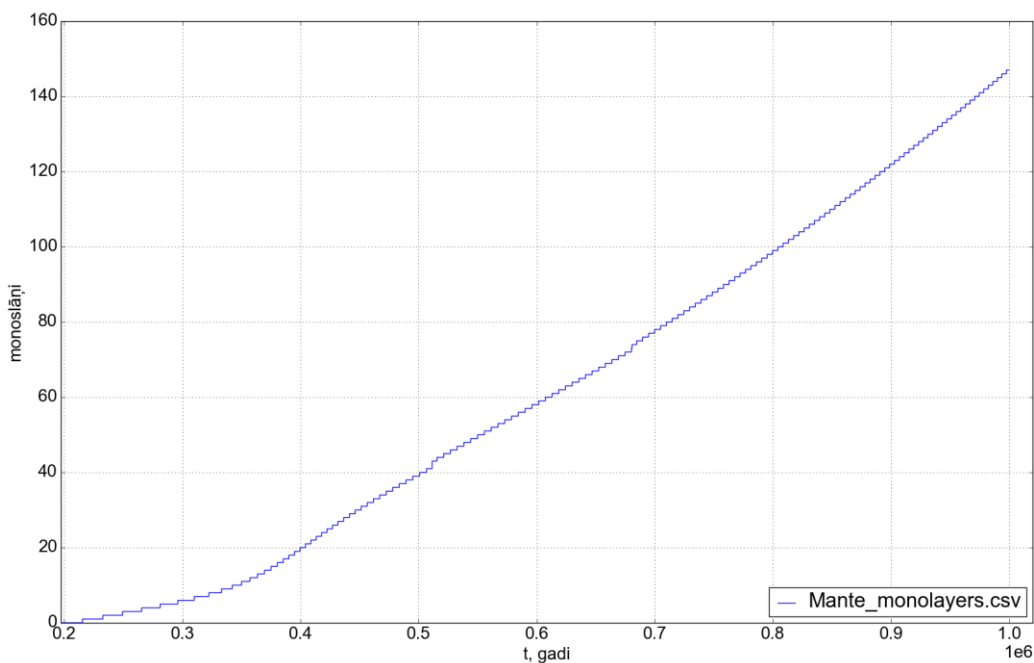
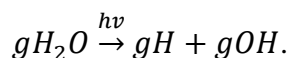


Fotodisociācijai mantijā tiek ņemta tā pati reakcijas konstante kā gāzes fāzes reakcijām (6). Kopumā ir 4471 reakcijas, tās netiek ieliktas pielikumā, jo tās aizņemtu pārāk daudz vietas.

3.2. Rezultāti

3.2.1. Virsmas un mantijas augšana

Pēc aprēķina virsma beidz augt un sāk augt mantija ap $\sim 1.97 \cdot 10^5$ gadiem. Rezultāti tiek vidējoti ik pēc 10^6 soļiem. Mantijas molekulu skaits aug eksponenciāli atkarībā no laika, kas ir sagaidāms un sakrīt ar rezultātiem, kas ir iegūti [38]. Bieži vien pieņem, ka vienā putekļa monoslānī ir ap 10^6 molekulu var izdalīt mantijas molekulu skaitu ar viena monoslāņa molekulu skaitu un apskatīt, cik ātri aug puteklis atkarībā no laika kā arī apskatīties cik ir beigās monoslāņu (skat. 4.grafīku). Beigās putekļa mantijai ir izauguši 147 monoslāņi, kas ir ļoti tuvu [38] iegūtai vērtībai 150. Sākumā monoslāņi aug lēnāk, jo ekstinkcija ir zema un molekulu fotodisociācija uz virsmas notiek bieži, šis rezultāts neietekmē virsmas ķīmisko uzbūvi, jo eksistē divas reakcijas kuras darbojas viena otrai pretī $gH + gOH \rightarrow gH_2O$ un



Grafiks 4 Mantijas augšana pa monoslāņiem

3.2.2. Reakciju biežums

Viena no Džilespie algoritma priekšrocībām ir tāda, ka var uzskatāmi redzēt cik reizes izvēlēta reakcija ir notikusi. Ar reakciju ātrumu pieeju reakciju (procesu) biežumu var salīdzināt tikai aptuveni. Zemāk (3. Tabulā) ir apkopoti dati no programmas par reakciju biežumu jaunajām reakcijām un lai vēl vienu reizi ilustrētu virsmas nozīmīgumu tiek ieliktas arī divas visbiežāk izsauktās reakcijas. Kopumā no 4471 reakcijām vismaz vienu reizi tika izpildītas 2423 reakcijas. Tas, ka aptuveni puse no visām reakcijām ir izpildījusies aprēķinā ir vēl viena būtiska priekšrocība šai metodei salīdzinot ar reakciju ātrumu metodi, kā jau tika minēts iepriekš, risinot ar diferenciālvienādojumiem visām vielām eksistētu kaut kāda koncentrācija un visas reakcijas tiktu izpildītas, kas izraisītu augstu korelāciju vielām ar zemu koncentrāciju. No 3. tabulas var redzēt, ka visbiežāk izsauktā mantijas reakcija ir ūdens molekulas disociācija, kas ir sagaidāms rezultāts, jo formula priekš disociācijas konstantes netika izmainīta un mantijā ir pieejams liels skaits ūdens molekulu. Tas, ka 5. un 42. vietā ierindojās ieviestās mantijas reakcijas ar difūziju parāda to, ka šīs reakcijas ir būtiskas un to ietekme ir vērā ņemama sistēmai.

Tabula 3 Mantijas reakciju un ūdeņraža desorbcijas, akrēcijas biežums aprēķina beigās

	Ķīmiskā reakcija vai fizikāls process	Reizes izvēlēta reakcija/process	% no visiem izsaukumiem
1.vieta	$H \rightarrow gH$ (akrēcija)	3426465939	47.29%
2.vieta	$gH \rightarrow H$ (desorbcija)	3389326965	46.78%
4.vieta	$mH_2O \xrightarrow{hv} mOH + mH$	72743681	1.00%
5.vieta	$mH + mOH \rightarrow mH_2O$	55535369	0.77%
42.vieta	$mH + mO \rightarrow mOH$	846501	0.012%
47.vieta	$mCO_2 \xrightarrow{hv} mCO + mO$	552815	0.008%
60.vieta	$mOH \xrightarrow{hv} mO + mH$	289792	0.00400%
82.vieta	$mCO \xrightarrow{hv} mC + mO$	191658	0.00300%
306.vieta	$mH_2O \xrightarrow{hv} mO + mH + mH$	10375	0.00014%
463.vieta	$mH_2O \xrightarrow{hv} mOH + mH$	2979	0.00004%
1665.vieta	$mOH \xrightarrow{hv} mO + mH$	12	0.0000017%

3.2.3. Putekļa termālā stabilitāte

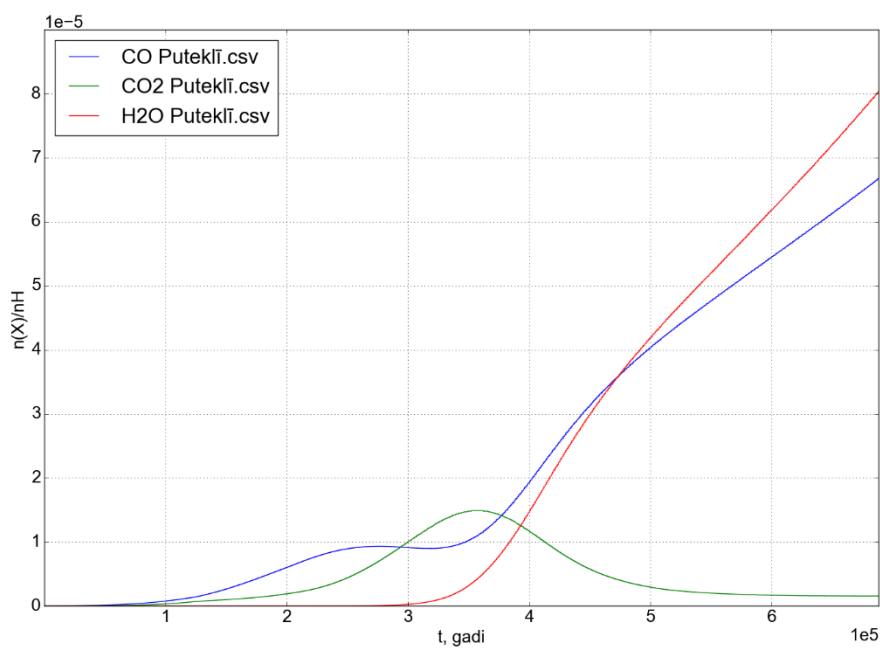
Rakstā [42] tiek ieviests kritērijs putekļu termālai stabilitātei (vērtība virs kuras brīvie radikāļi uzspridinātu putekli), tas ir

$$\phi_A \cdot \phi_B \leq \sim 3 \cdot 10^{-3},$$

kur ϕ_A un ϕ_B ir divu radikāļu A un B koncentrācija puteklī pret pilno putekļa vielu koncentrāciju. Visā simulācijas laikā putekļa radikāļu koncentrācija (H, C, O, OH) netika pārsniegta šī vērtība

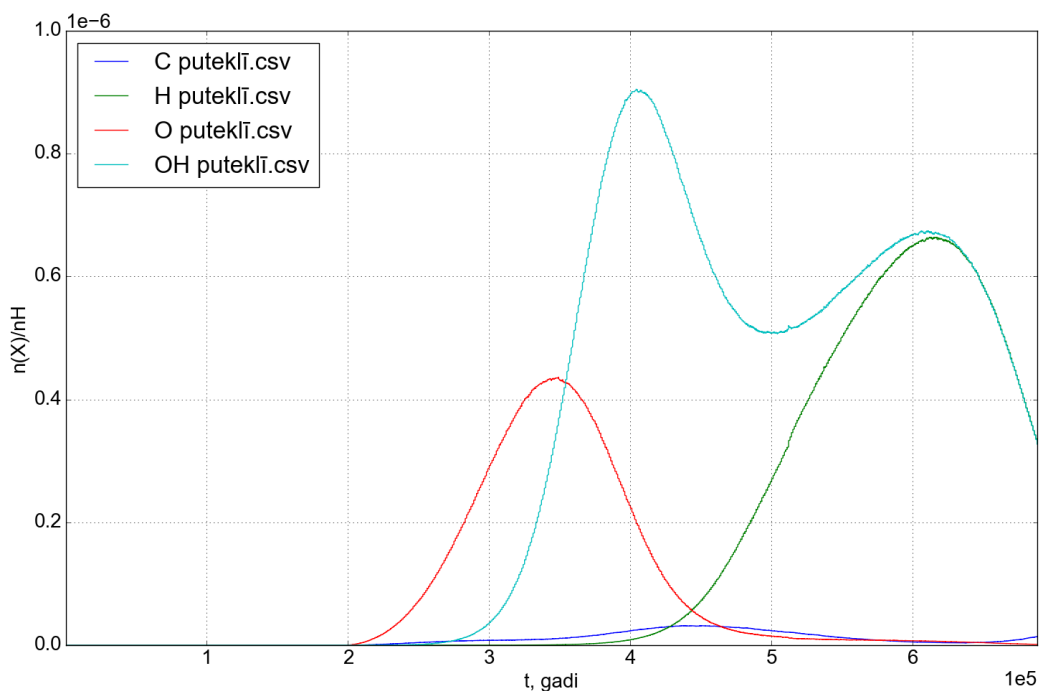
3.2.4. Putekļa vielu koncentrācijas

Tiek apskatīta putekļa galveno sastāvdaļu CO , CO_2 un H_2O summārā (mantijas un virsmas) koncentrācija. Pēc rezultātiem redzams (skat. 4. grafiku), ka CO_2 koncentrācija dominē pie agrīnā posma. Šis rezultāts nāk no $\frac{E_b}{E_{sasaistes}} \approx 0.5$ izvēles. Agrīnajā stadijā ($\sim 3.5 \cdot 10^5$ gadi) ir liela konkurence starp CO_2 un H_2O , abas molekulas veidojās uz virsmas caur reakcijām $gOH + gCO \rightarrow gCO_2 + gH$ (255. vieta) un $gOH + gH \rightarrow gH_2O$ (6. populārākā reakcija). Pie $\frac{E_b}{E_{sasaistes}} \approx 0.5$ šo konkurenci uzvar CO_2 sākuma stadijā, jo lielākā daļa H atomu desorbē no putekļa virsmas atpakaļ gāzē pirms tie spēj reaģēt ar OH molekulām. Zemā temperatūra un augstais CO kustīgums pie zemas temperatūras padara reakciju $gOH + gCO \rightarrow gCO_2 + gH$ par galveno CO veidošanās mehānismu, šis rezultāts sakrīt ar [38].



Grafiks 5 Putekļa galveno sastāvdaļas CO , CO_2 un H_2O (mantija + virsma)

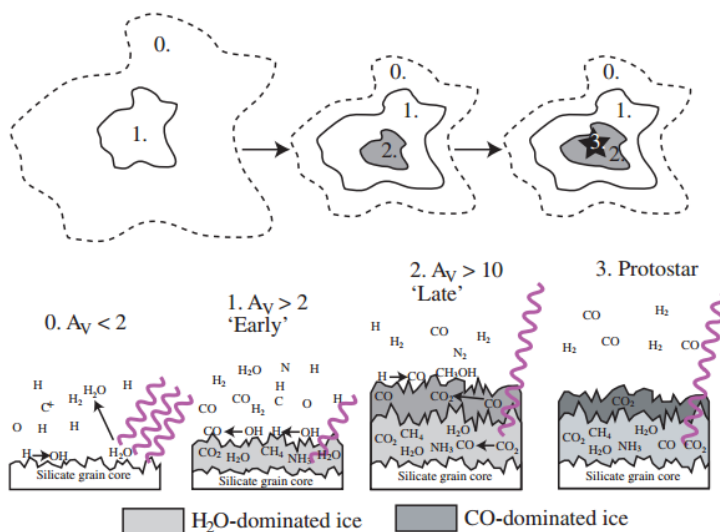
Apskatot vielas kuras sastāda mazāko daļu no putekļa sastāva (skat. 5. Grafiku), redzams, ka O atomam ir maksimums tur pat, kur CO_2 molekulai, tas ir skaidrojams ar disociācijas reakciju $mCO_2 \xrightarrow{h\nu} mCO + mO$, kā redzams pēc 3.tabulas tā ir 4.populārākā no mantijas reakcijām un tā parāda O atkarību no CO_2 puteklī. Kad sāk samazināties CO_2 tad arī smazinās O . Līdzīgi sakrīt maksimumi priekš H un OH (pie $\sim 6 \cdot 10^5$ gadiem), jo tie veidojās caur $mH_2O \xrightarrow{h\nu} mOH + mH$ un tālāk sāk kristies, jo starpzvaigžņu ekstinkcija sāk strauji pieaugt ap to punktu (skat 1.grafiku). Kritums pie pirmā OH maksimuma (pie $\sim 4 \cdot 10^5$ gadiem) ir jau pirms tam pieminētās reakcijas $gOH + gH \rightarrow gH_2O$ un $mOH + mH \rightarrow mH_2O$ reakcijas dēļ.



Grafiks 6 Vielas, kuras sastāda mazu daļu no putekļa (mantija + virsma)

3.2.5. Salīdzinājums ar novērojumiem

Protozvaigznes agrīnā stadija (skat. 1 grafiku), kas ir starp $2 < A_V < 10$. Pēc 1. grafika šī stadija beidzas pie $\sim 8.22 \cdot 10^5$ gadiem. Rezultāti no 4. grafika sakrīt ar novērojumiem [43], ka starp agrīnās stadijas sākumu un vēlās stadijas sākumu ledū būs pārsvarā H_2O , sākotnējo grafika daļu, kur dominē CO_2 un CO var neņemt vērā, jo tas kā aug ledus uz tīras putekļa virsmas stipri ietekmē aprēķina rezultātu sākumā. Ar virsmu saistītās konstantes ($E_{sasaistes}$ un E_b) nav tik labi nomērītas kā gāzes fāzes reakcijām [24] kā arī pieņemtā saistība mantijas apmaiņas enerģijai E_{ap} ar $E_{sasaistes}$. Rakstā [43] minēta agrīnās stadijas mērījumu mediānas attiecība $H_2O:CO:CO_2 = 100:31:38$, šajā darbā sanāk attiecība $H_2O:CO:CO_2 = 100:83:2$, kas nesakrīt ar novērojumiem un [38] rezultātiem. Pie vainas visdrīzāk ir fotodisociācijas reakcija $mCO_2 \xrightarrow{h\nu} mCO + mO$, kuras ātrums ir pārāk augstu novērtēts.



Ilustrācija 12 Protozvaigznes veidošanās stadijas. Ņemts no raksta [43].

SECINĀJUMI

1. Sekmīgi izveidots algoritms, kurš reakciju kinētikai iekļauj putekļu mantijas difūzijas un fotodisociācijas efektus. Ar algoritmu rēķinātās putekļa radikāļu koncentrācijas ir termāli stabīlas, kas nozīmē to, ka tās ir realistiskas. Šī modeļa rezultāti vienkāršai virsmas un mantijas reakciju sistēmai pārsvarā sakrīt ar [38] modeli agrīnajā virsmas veidošanās stadijā, bet CO_2 koncentrācija ir pārāk maza tuvu pie mākoņa vēlās stadijas un nesakrīt ar novērojumiem [43].
2. Daļai no ieviestajām mantijas un fotodisociācijas reakcijām ir būtiska ietekme reakciju sistēmai. Tas ir redzams pēc šo reakciju izsaušanas biežuma relatīvi pret pārējām reakcijām. Liela daļa no ieviestajām reakcijām netika izvēlētas nevienu reizi aprēķina gaitā (visas kosmisko staru protona reakcijas un 4 mantijas reakcijas) un tas ir jāņem vērā turpmāk apskatot reakciju sistēmu.
3. Mantijas fotodisociācijas reakciju ātruma konstantes ir pārāk lielas un tās dod pārāk lielu ietekmi mantijas ķīmiskajam sastāvam. No citiem darbiem ir zināms [4] [24], ka fotodisociācijas reakcijas notiek tikai dažos pirmajos mantijas slāņos tādēļ vajadzētu dot zemāku novērtējumu šo reakciju ātruma konstantei.

AUTORA IEGULDĪJUMS

Šī darba izstrādāšanai un Ventspils Starptautiskā radioastronomijas centra projekta "ASTRA" ietvaros darba autoram tika iedota A.I. Vasyunin izveidota programma priekš raksta [38], kura ir rakstīta FORTRAN vidē. Darbā izmantotā programma nav pielikumā, jo tā ir pārāk liela. Darba autors apguva programmēšanu FORTRAN vidē un pamainīja programmu, lai tā atbilstu darba algoritmam. Autors sākotnēji izveidoja savu algoritmu ar vairākiem mantijas slāņiem, bet tas tika novērtēts par pārāk sarežģītu, lai iegūtu relatīvi ātrus rezultātus tādēļ tika izveidots vienkāršāks algoritms ar J.Kalniņa un A.I. Vasyunin palīdzību. Šis algoritms būs noderīgs nākotnē un tiks uzlabots. Padomus rezultātu interpretācijai un literatūras meklējumiem deva kolēģis Juris Kalvāns.

TURPMĀKIE PĒTĪJUMU VIRZIENI

Šī darba iegūtajam algoritmam ir jāveic daži uzlabojumi, lai tas labāk atbilstu mērījumiem un sagaidāmajam rezultātam. Pirmkārt, vajag labāku novērtējumu mantijas fotodisociācijas reakciju ātruma konstantēm. Otrkārt, vajag iekļaut mantijas aprēķinā kosmisko staru fotonu reakcijas. Lai tālāk testētu šo modeli ir jāveic aprēķini pie dažādām $\frac{E_b}{E_{sasaistes}}$ vērtībām un ar stipri lielāku reakciju tīklu, kas iekļauj kompleksas molekulas, lai varētu pētīt komplekso molekulu veidošanos molekulārajos mākoņos. Projekta "ASTRA" ietvaros ir plānots rezultējošo programmu padarīt par brīvi pieejamu internetā.

PATEICĪBAS

Darba autors vēlās pateikties darba vadītājam Dr. habil. phys. Jurim Robertam Kalniņam par palīdzību ar Montekarlo modelēšanas metodēm un gadījumu procesu teoriju kā arī pretīmnākošo attieksmi. Liels paldies darba kolēģim Dr. phys. Jurim Kalvānam ar palīdzību astroķīmijas jautājumos un paldies A.I. Vasyunin par palīdzību algoritma izstrādei. Paldies arī kursabiedriem, saprotošajiem vecākiem un draugiem.

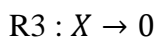
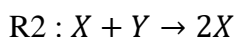
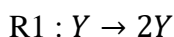
PIELIKUMI

1. Deterministiskā reakciju kinētika

Ja interesējas tikai par gāzes fāzes ķīmiju tad saraksta visām vielām diferenciālvienādojumus pēc atbilstošā reakciju tīkla reakcijas konstantēm. Šajā darbā par deterministisko kinētiku tiek saukta parastā molekulu koncentrācijas metode, kas balstās uz diferenciālvienādojumu risināšanu bez gadījuma procesiem šo sistēmu parasti risina ar Gīra metodi (angl. *Gear method*) [44], jo šie vienādojumi bieži vien ir nelineāri. Šie diferenciālvienādojumi idejiski izskatās šādi

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum \text{saražotais} - \sum \text{iznīcinātais}, \quad (39)$$

kur n_i vielas i koncentrācija (cm^{-3}). Ar ražošanas un iznīcināšanas locekļiem tiek domāti ķīmiskie un fizikālie procesi, kas palielina vai samazina vielas daudzumu, piemēram, var iztēloties šādu abstraktu reakciju sistēmu



Tad šādai reakciju sistēmai būs vienādojumi

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = R1(x, y) - R2(x, y) \\ \frac{dx}{dt} = R2(x, y) - R3(x, y) \end{cases} \quad (40)$$

Kur y ir vielas Y koncentrācija un x ir vielas X koncentrācija. Redzams, ka vielas Y daudzums ir atkarīgs no reakcijas $R1$, jo tajā tas tiek saražots un to samazina reakcija $R2$, jo tajā kā reaģents ieiet Y . Ar līdzīgu domu gaitu tiek uzrakstīts vienādojums vielai X . Ja mēs piešķirsim reakcijām $R1$, $R2$ un $R3$ reakcijas konstantes $c1$, $c2$, $c3$ tad vienādojumi būs formā

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = c_1 y - c_2 xy \\ \frac{dx}{dt} = c_2 xy - c_3 x \end{cases} \quad (41)$$

2. Džilespie algoritma ietekme uz dinamiskām sistēmām

Šajā apakšnodaļā tiks apskatīts kā stohastiskie efekti ietekmē reakciju deterministisko modeli. Sākumā tiks uzrakstīta diferenciālvienādojumu sistēma reakcijām un tad tiks salīdzināti deterministiskā modeļa (diferenciālvienādojuma) rezultāti ar Džilespie algoritma rezultātiem.

Lai ilustrētu Džilespie algoritma ietekmi uz dinamiskām sistēmām tiks apskatīta slavenā Lotka-Voltera (*Lotka-Volterra*) populāciju dinamikas vienādojumu sistēma jeb tā sauktais vilku-zaķīšu modelis. Šis modelis tika izvēlēts salīdzināšanai, jo tas ir viegli interpretējams un ar netriviālu dinamiku. Ilustrācijai varēja izvēlēties Autokatalītiskās ķīmiskās reakcijas kam arī ir zināma nelineāra dinamika [45], bet tās ir sarežģītākas un grūtāk interpretējamās ar līdzīgu dinamisko raksturu kā Lotka-Voltera modelim.

Modelī tiek pieņemts, ka

1. Zaķīšu populācija ir bezgalīgi daudz pārtikas, lai spētu vairoties.
2. Vilku populācijas vienīgais iztikas avots ir zaķīšu populācija.
3. Populācijas izmaiņas ātrums ir proporcionāls tā izmēram.
4. Nenotiek sugu ģenētiska adaptācija.
5. Vilkiem ir bezgalīgi liela apetīte.

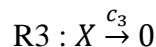
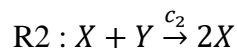
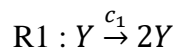
Mēs apzīmējam zaķīšu populāciju ar y un vilku populāciju ar x un iegūstam no šiem nosacījumiem vienādojumu sistēmu abām populācijām.

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = c_1 y - c_2 xy \\ \frac{dx}{dt} = c_2 xy - c_3 x \end{cases}$$

,kur $c_1, c_2, c_3 > 0$ ir parametri, kas raksturo abu populāciju mijiedarbību.

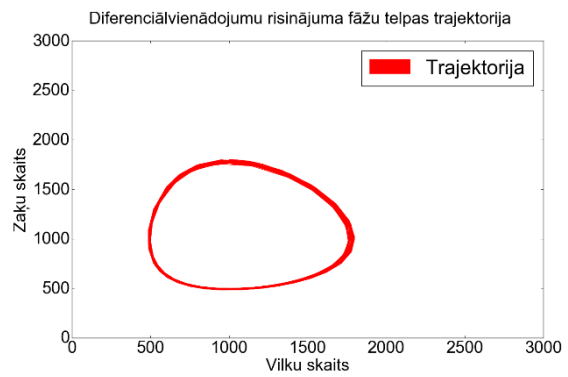
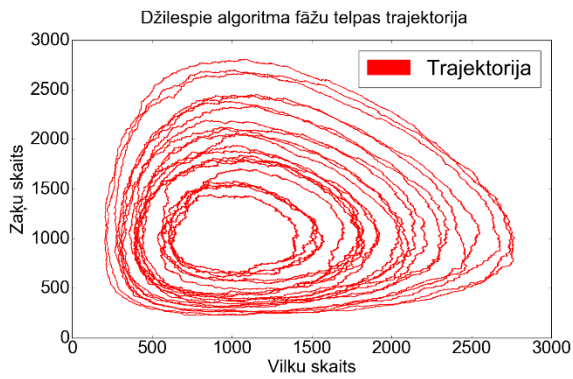
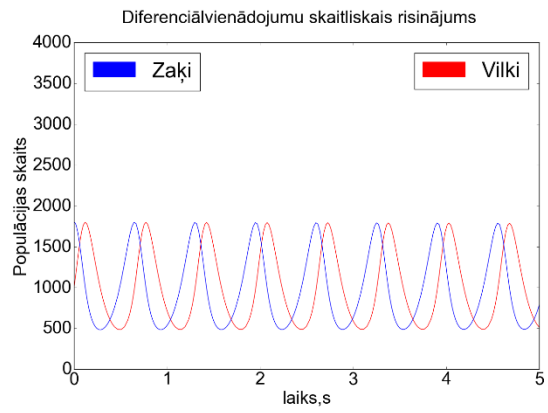
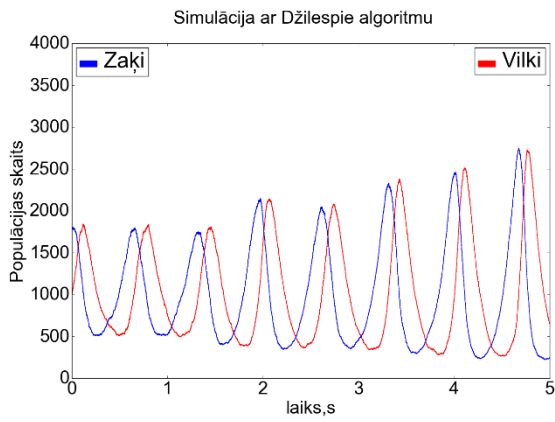
Vienādojumu sistēmai ir zināms, ka tajā parādas oscilācijas zaķīšu un vilku populācijai. Vilku populācija uzplaukst, kad ir pietiekami daudz zaķīšu, bet galu galā tā apēd pārāk daudz zaķus un sāk kristies. Kamēr vilku skaits ir maz, zaķu skaits plaukst un cikls atkārtojas (7. grafiku apkopojuma).

Šo modeli var pārrakstīt reakciju veidā (pieņemot, ka reakcijas ir vienkāršas reakcijas ar vienu soli):

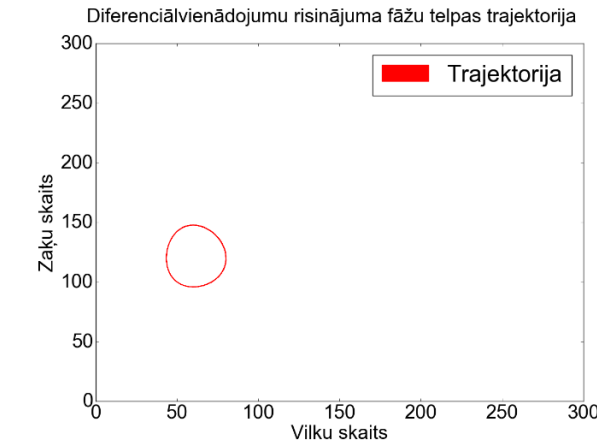
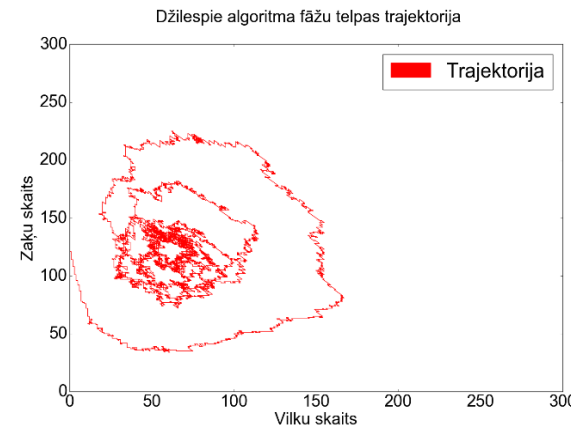
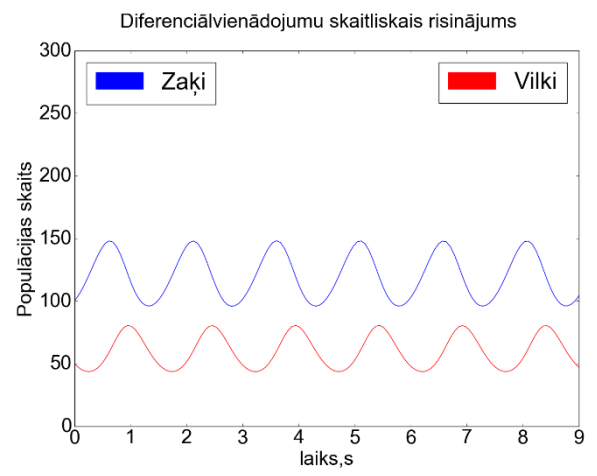
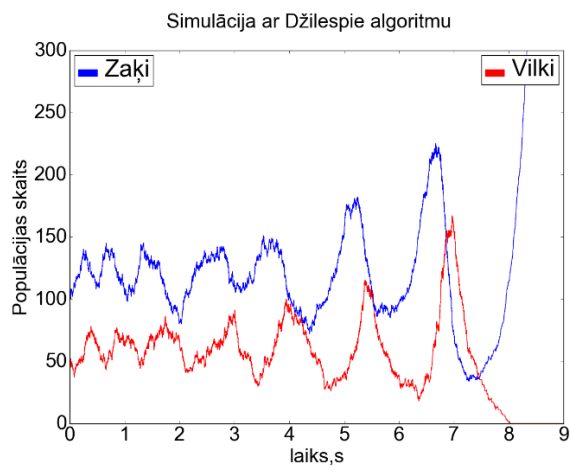


Pirmā reakcija raksturo zaķīšu vairošanos ar savu reakcijas konstanti (reakcijas rezultātā zaķīšu populācija palielinās par 1). Otrā reakcija parāda to, ka vilks apēd zaķi un rada pēcnācēju (reakcijas rezultātā zaķīšu populācija samazinās par 1 un vilku populācija palielinās par 1). Trešā reakcija raksturo vilku izmiršanu (reakcijas rezultātā populācija samazinās par 1). Ja mums ir vienādojumu sistēma pārrakstīta reakciju formā mēs varam to simulēt ar Džilespie algoritmu.

Sākumā apskatām gadījumu, kad zaķīšu un vilku skaits ir relatīvi daudz. Mēs sagaidītu, ka šajā gadījumā fluktuācijām nevajadzētu daudz ietekmēt rezultātu un uzvedībai būtu jābūt kvalitatīvi līdzīgai. Kā redzams pēc (7. grafiku apkopojuma), tad stohastiskās simulācijas līknei ir stabila fāzu starpība starp populācijām un frekvence, bet amplitūda ir nestabila. To vislabāk ilustrē atšķirības fāžu telpas trajektorijās. Ja mēs paņemsim mazu skaitu abām populācijām tad var redzēt, ka ir nenulles iespēja visiem vilkiem nomirt un zaķīšu populācijai tiekties uz bezgalību (skat. 8. grafiku apkopojumu). Šis piemērs labi ilustrē to kā mainās dinamiskā sistēma fluktuāciju ietekmē.



Grafiks 7 Aprēķins pie liela skaita vilku un zaķu. Reakciju konstantes ir $c_1=10 (s^{-1})$, $c_2=0.01 (s^{-1})$, $c_3= 10 (s^{-1})$. Zaķu skaits sākumā ir 1800 un vilku skaits sākumā ir 1000



Grafiks 8 Aprēķins pie maza populāciju skaita. Reakciju konstantes ir $c_1=3 (s^{-1})$, $c_2=0.05 (s^{-1})$, $c_3=6.0 (s^{-1})$. Zaķu skaits sākumā ir 100 un vilku skaits sākumā ir 50

3. Darbā iekļautās vielas

Gāzes vielas I									
C	CN	SiN	HNSi	C3S	C4H4	C3H3	HCOOCH3	Fe+	HS+
Cl	CO	SiO	HPO	C4	C4N	C4H2	C2H5OH	H+	N2+
Fe	CP	SiS	HS2	CH3	C4P	C5H	C7H2	He+	NH+
H	CS	SO	N2O	H2CN	C4S	C5N	C8H	Mg+	NO+
He	H2	C2H	NaOH	H2CO	C5	C6	C9	N+	NS+
Mg	HCl	C2N	NH2	H2CS	CH2O2	CH4O	CH3C4H	Na+	O2+
N	HS	C2S	NO2	H2O2	CH2PH	NH2CHO	CH3OCH3	O+	OH+
Na	MgH	C3	O2H	H2S2	CH3N	C2H4O	HC7N	P+	PH+
O	N2	CCO	OCN	H2SiO	CH4	C2H5	C2H6CO	S+	PN+
P	NaH	CCP	OCS	HCCP	HCNC2	C3H3N	C8H2	Si+	PO+
S	NH	CH2	PH2	NH3	HC2NC	C4H3	C9H	C2+	S2+
Si	NO	CO2	SiC2	SiC2H	HC3N	C5H2	C10	CCl+	SiC+
F	NS	H2O	SiH2	SiC3	HNC3	C6H	C9N	CH+	SiH+
HF	O2	H2S	SiNC	SiCH2	NH2CN	C7	CH3C5N	ClO+	SiN+
F+	OH	HCN	SiO2	SiH3	SiC2H2	CH5N	C9H2	CN+	SiO+
CF+	PH	HCO	SO2	C2H2N	SiC3H	HC5N	CH3C6H	CO+	SiS+
HF+	PN	HCP	C2H2	C2H2O	SiC4	C6H2	HC9N	CP+	SO+
C2	PO	HCS	C3H	C2H3	SiCH3	C7H	CH3C7N	CS+	C2H+
CCl	S2	HCSi	C3N	C3H2	SiH4	C7N	C6H6	H2+	C2N+
CH	SiC	HNC	C3O	C3H4	C2H3N	C8	C+	HCl+	C2O+
ClO	SiH	HNO	C3P	C4H	C2H4	CH3C3N	Cl+	HeH+	C2S+

Gāzes vielas II

C3+	NO2+	HCO2+	H3S2+	HC4N+	C2H6+	C5H4N+	C-
CCP+	O2H+	HNCO+	H3SiO+	HC4O+	C3H4N+	C5H5+	H-
CH2+	OCS+	HOCS+	HC3O+	HC4S+	C3H5+	C6H4+	O-
CHSi+	SiC2+	HSiO2+	HC3S+	NH2CNH+	C4H4+	C7H2N+	S-
CNC+	SiH2+	HSO2+	NH4+	PC2H3+	C5H2N+	C7H3+	CN-
CO2+	SiNC+	NaH2O+	H2OCS+	PC4H+	C5H3+	C8H2+	OH-
H2Cl+	SO2+	NH3+	PC2H2+	PCH4+	C6H2+	C9H+	O3
H2O+	C2H2+	PC2H+	PC3H+	SiC2H3+	C7H+	C9N+	FeH
H2S+	C2HO+	PCH2+	PCH3+	SiC3H2+	C7N+	CH3OCH4+	HNCO
H3+	C2N2+	PH3+	PNH3+	SiC4H+	C8+	C3H6OH+	HC2O
HCN+	C2NH+	PNH2+	SiC2H2+	SiCH4+	CH6N+	C4H7+	HCCN
HCO+	C3H+	SiC2H+	SiC3H+	SiH5+	COOCH4+	C6H4N+	HC3O
HCP+	C3N+	SiC3+	SiC4+	C2H4N+	H3C4N+	C6H5+	MgH2
HCS+	C3O+	SiH3+	SiCH3+	C2H4O+	C2H5OH+	C7H3N+	N2H2
HNC+	C3S+	SiNCH+	SiH4+	C2H5+	C4H4N+	C7H4+	CHNH
HNO+	C4+	SiNH2+	C2H3N+	C3H3N+	C4H5+	C8H3+	H2C3O
HNS+	CH2Si+	C2H2N+	C2H3O+	C3H4+	C5H3N+	C9H2+	H2C3N
HNSi+	CH3+	C2H2O+	C2H4+	C4H3+	C5H4+	C9HN+	H2C5N
HOC+	H2CCl+	C2H3+	C3H2N+	C5H2+	C6H3+	C7H5+	H2C7N
HPN+	HCNH+	C3H2+	C3H3+	C5HN+	C7H2+	C8H4+	H2C9N
HPO+	H2CO+	C3HN+	C4H2+	C6H+	C7HN+	C9H2N+	NH2OH
HSiO+	H2CS+	C4H+	C5H+	C7+	C8H+	C9H3+	CH2OH
HSiS+	H2NC+	C4N+	C5N+	CH5N+	C9+	C6H7+	C5H3
HSO+	H2NO+	C4P+	C6+	CH5O+	CH3OCH3+	C8H4N+	H3C5N
N2H+	H2PO+	C4S+	CH3O2+	H2C4N+	H5C2O2+	C8H5+	C6H3
NaH2+	H2S2+	C5+	CH4N+	H3C3O+	C10+	C9H3N+	C7H3
NCO+	H2SiO+	CH2O2+	CH4O+	NH2CH2O+	C10H+	C9H4+	H3C7N
NH2+	H3O+	CH4+	CH5+	PC2H4+	C10H2+	C9H5+	C8H3
PH2+	H3S+	H3CO+	H2C3O+	PC4H2+	C2H5OH2+	H3C3+	C9H3
S2H+	HC2S+	H3CS+	HC2NCH+	C2H5O+	C2H6CO+	H2C3+	H3C9N
H4C3N	C6H4	C8H4	H5C3N	H7C2O2+		H2COHOCH	CH2NH2
C5H4	C7H4	C9H4	C2H6			2+	CH3NH

Virsmas vielas	
gH	gH ₂ O
gC	gCO
gO	gCO ₂
gOH	

Mantijas vielas	
mH	mH ₂ O
mC	mCO
mO	mCO ₂
mOH	

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] A. S. Eddington, “Bakerian Lecture. Diffuse Matter in Interstellar Space,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 111, no. 759, pp. 424–456, 1926.
- [2] K. I. Öberg, “Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 17. pp. 9631–9663, 2016.
- [3] T. Henning and D. Semenov, “Chemistry in protoplanetary disks,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 12. pp. 9016–9042, 2013.
- [4] Q. Chang and E. Herbst, “Interstellar simulations using a unified microscopic-macroscopic Monte carlo model with a full gas-grain network including bulk diffusion in ice mantles,” *Astrophys. J.*, vol. 787, no. 2, 2014.
- [5] R. T. Garrod, “Three-dimensional, off-lattice Monte Carlo kinetics simulations of interstellar grain chemistry and ice structure,” *Astrophys. J.*, vol. 778, no. 2, 2013.
- [6] O. Biham, I. Furman, V. Pirronello, and G. Vidali, “MASTER EQUATION FOR HYDROGEN RECOMBINATION ON GRAIN SURFACES,” *Astrophys. J.*, vol. 553, p. 595, 2001.
- [7] A. ~G. ~G. ~M. Tielens, “The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium,” *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*, by A.~G.~G.~M.~Tielens, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010. 2010.
- [8] D. McElroy, C. Walsh, A. J. Markwick, M. A. Cordiner, K. Smith, and T. J. Millar, “The UMIST database for astrochemistry 2012,” *Astron. Astrophys.*, vol. 550, p. A36, Feb. 2013.
- [9] V. Wakelam *et al.*, “A KINETIC DATABASE FOR ASTROCHEMISTRY (KIDA),” *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, vol. 199, no. 1, p. 21, Mar. 2012.
- [10] R. Gredel, S. Lepp, A. Dalgarno, and E. Herbst, “Cosmic-ray-induced photodissociation and photoionization rates of interstellar molecules,” *Astrophys. J.*, vol. 347, p. 289, 1989.
- [11] B. T. Draine, “Interstellar Dust Grains,” *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 41, no. 1, pp. 241–289, 2003.
- [12] J. S. Mathis, W. Rumpl, and K. H. Nordsieck, “The size distribution of interstellar grains,” *Astrophys. J.*, vol. 217, p. 425, 1977.
- [13] T. Stantcheva and E. Herbst, “Models of gas-grain chemistry in interstellar cloud cores with a stochastic approach to surface chemistry,” *Astron. Astrophys.*, vol. 423, no. 1, pp.

241–251, 2004.

- [14] E. M. Purcell, “Temperature fluctuations in very small interstellar grains,” *Astrophys. J.*, vol. 206, p. 685, 1976.
- [15] W. W. Duley and D. A. Williams, “The formation of H₂ on interstellar dust,” *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 260, pp. 37–42, 1993.
- [16] K. Kvenvolden *et al.*, “Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the murchison meteorite,” *Nature*, vol. 228, no. 5275. pp. 923–926, 1970.
- [17] P. Ehrenfreund and S. B. Charnley, “Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth,” *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, vol. 38, no. 1, pp. 427–483, 2000.
- [18] J. E. Elsila, D. P. Glavin, and J. P. Dworkin, “Cometary glycine detected in samples returned by Stardust,” *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 44, no. 9, pp. 1323–1330, 2009.
- [19] D. C. B. Whittet, *Dust in the galactic environment*, vol. 1. 2003.
- [20] P. Atkins and J. De Paula, *Atkins’ physical chemistry*. 2009.
- [21] E. Herbst and V. I. Shematovich, “New approaches to the modelling of surface chemistry on interstellar grains,” *Astrophys. Space Sci.*, vol. 285, pp. 725–735, 2003.
- [22] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [23] T. I. Hasegawa, E. Herbst, and C. M. Leung, “Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules,” *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, vol. 82, p. 167, 1992.
- [24] H. M. Cuppen *et al.*, “Grain Surface Models and Data for Astrochemistry,” *Space Sci. Rev.*, vol. 212, no. 1–2, 2017.
- [25] H. Chaabouni *et al.*, “Water formation through O₂+ D pathway on cold silicate and amorphous water ice surfaces of interstellar interest,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 23, 2012.
- [26] A. ~G. ~G. ~M. Tielens and L. ~J. Allamandola, “Composition, structure, and chemistry of interstellar dust,” in *Interstellar Processes*, 1987, vol. 134, pp. 397–469.
- [27] A. Boogert, P. Gerakines, and D. Whittet, “Observations of the Icy Universe,” *Astron. Astrophys.*, 2015.
- [28] J. Kalvāns and I. Shmeld, “Modeling the processing of interstellar ices by energetic particles,” *Astron. Astrophys.*, vol. 554, p. A111, 2013.

- [29] H. M. Cuppen and E. Herbst, “Simulation of the Formation and Morphology of Ice Mantles on Interstellar Grains,” *Astrophys. J.*, vol. 668, no. 1, pp. 294–309, 2007.
- [30] S. B. Charnley, A. G. G. M. Tielens, and S. D. Rodgers, “Deuterated Methanol in the Orion Compact Ridge,” *Astrophys. J. Lett.*, vol. 482, pp. L203–L206, 1997.
- [31] a G. Tielens and S. B. Charnley, “Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules,” *Orig. Life Evol. Biosph.*, vol. 27, no. 1–3, pp. 23–51, 1997.
- [32] J. Le Bourlot, G. Pineau Des Forets, E. Roueff, and P. Schilke, “Bistability in Dark Cloud Chemistry,” *Astrophys. J.*, vol. 416, p. L87, 1993.
- [33] C. Gardiner, “Handbook of stochastic methods: for physics, chemistry & the natural sciences,” *Ser. Synerg. Vol. 13*, 2004.
- [34] D. T. Gillespie, “Stochastic Simulation of Chemical Kinetics,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 35–55, 2007.
- [35] D. T. Gillespie, “A rigorous derivation of the chemical master equation,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 188, no. 1–3, pp. 404–425, 1992.
- [36] S. B. Charnley, “Stochastic Astrochemical Kinetics,” *Astrophys. J.*, vol. 509, no. 2, pp. L121–L124, 1998.
- [37] A. I. Vasyunin, D. A. Semenov, D. S. Wiebe, and T. Henning, “A unified Monte Carlo treatment of gas-grain chemistry for large reaction networks. I. Testing validity of rate equations in molecular clouds,” *Astrophys. J.*, vol. 691, no. 2, pp. 1459–1469, 2009.
- [38] A. I. Vasyunin and E. Herbst, “A unified monte carlo treatment of gas-grain chemistry for large reaction networks. II. A multiphase gas-surface-layered bulk model,” *Astrophys. J.*, vol. 762, no. 2, 2013.
- [39] R. T. Garrod, “A three-phase chemical model of hot cores: The formation of glycine,” *Astrophys. J.*, vol. 765, no. 1, 2013.
- [40] R. T. Garrod and E. Herbst, “Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores,” *Astron. Astrophys.*, vol. 457, no. 3, pp. 927–936, 2006.
- [41] L. A. M. Nejad, D. A. Williams, and S. B. Charnley, “Dynamical Models of Molecular Clouds - Nitrogen Chemistry,” *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 246, p. 183, 1990.
- [42] A. V. Ivlev, T. B. Röcker, A. Vasyunin, and P. Caselli, “IMPULSIVE SPOT HEATING AND THERMAL EXPLOSION OF INTERSTELLAR GRAINS REVISITED,” *Astrophys. J.*, vol. 805, no. 1, 2015.

- [43] K. I. Öberg *et al.*, “The Spitzer ice legacy: Ice evolution from cores to protostars,” *Astrophys. J.*, vol. 740, no. 2, 2011.
- [44] W. H. Press, S. a Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in Fortran 90*, vol. 17, no. 4. 1994.
- [45] R. J. Field and R. M. Noyes, “Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 5, pp. 1877–1884, 1974.

DALĪBA KONFERENCĒS

15. ISMA starptautiskā zinātniskā konference, sekcija “Computer modelling and Information Technologies”, 2017, Rīga

J.R.Kalniņš, R.Narņickis

“Simulation of a stochastic predator-prey model with external fluctuations”

Maģistra darbs „**Starpzvaigžņu putekļu virsmas un mantijas ķīmisko procesu makroskopiskā Montekarlo modelēšana**” izstrādāts Ventspils Starptautiskajā radioastronomijas centrā (VSRC).

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ Raimonds Narņickis

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs: profesors Dr. habil. phys. Juris Roberts Kalniņš _____

Recenzents: docents Dr.phys. Ģirts Barinovs _____

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā 1.06.2018

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē __.06.2018

protokols _____

Komisijas sekretārs: _____