

Astrochemie

III. Moleküle in Sternatmosphären

H.-P. GAIL

Institut für Theoretische Astrophysik, Heidelberg

WS 2010/11

Teil III. Moleküle in Sternatmosphären

Im folgenden wird die molekulare Zusammensetzung der Materie in der kosmischen Elementmischung betrachtet. Kondensierte Phasen werden in einem späteren Teil behandelt.

Die Konzepte der chemischen Thermodynamik können auf eine Reihe von Objekten im Kosmos angewendet werden, in denen die Dichten und Temperaturen hoch genug sind, daß sich dort ein thermodynamischer und chemischer Gleichgewichtszustand einstellen kann:

- Sternatmosphären. Es kommen aber nur die kühlestern Sterne in Betracht. Die meisten Sterne sind zu heiß für die Bildung von Molekülen.
- Planetenatmosphären. Hier kommt das ganze Spektrum von heißen Atmosphären, wie bei der Venus, bis zu sehr kalten und dichten Atmosphären wie bei den großen Gasplaneten oder Monden wie Titan in Frage.
- Die inneren Teile protoplanetarer Akkretionsscheiben. Im Bereich, in dem die Bildung terrestrischer Planeten möglich ist, liegen Bedingungen vor, unter denen sich chemische Gleichgewichte einstellen.
- Innere Teile von Staubhüllen bei Roten Riesen (nur bedingt).

3.1 Elementhäufigkeiten

Die Elementmischung, die ein normaler Stern bei seiner Entstehung mitbekommt ist die kosmische Häufigkeit der Elemente, die sich durch die Prozesse der Elementsynthese in den Sternen und den galaktischen Kreislauf der Materie eingestellt hat. Sie läßt sich aus der Analyse der Sternspektren ableiten und ist für alle Hauptreihensterne innerhalb geringer Bandbreiten immer die gleiche. Die Häufigkeitsverteilung der wichtigsten Elemente ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Die kosmische Häufigkeit der Elemente zeigt eine ausgeprägte Hierarchie der einzelnen Häufigkeiten:

- Die häufigsten Elemente sind H und He. Sie machen zusammen ca. 99% der Massendichte aus.
- Alle schweren Elemente zusammen machen die restlichen $\approx 1\%$ Massendichte aus.

Für die Chemie ist von den beiden häufigsten Elementen nur H interessant, da He keine Verbindungen eingeht (ausgenommen bei extrem tiefen Temperaturen auf Grund elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Multipolmomenten).

Elementhäufigkeiten

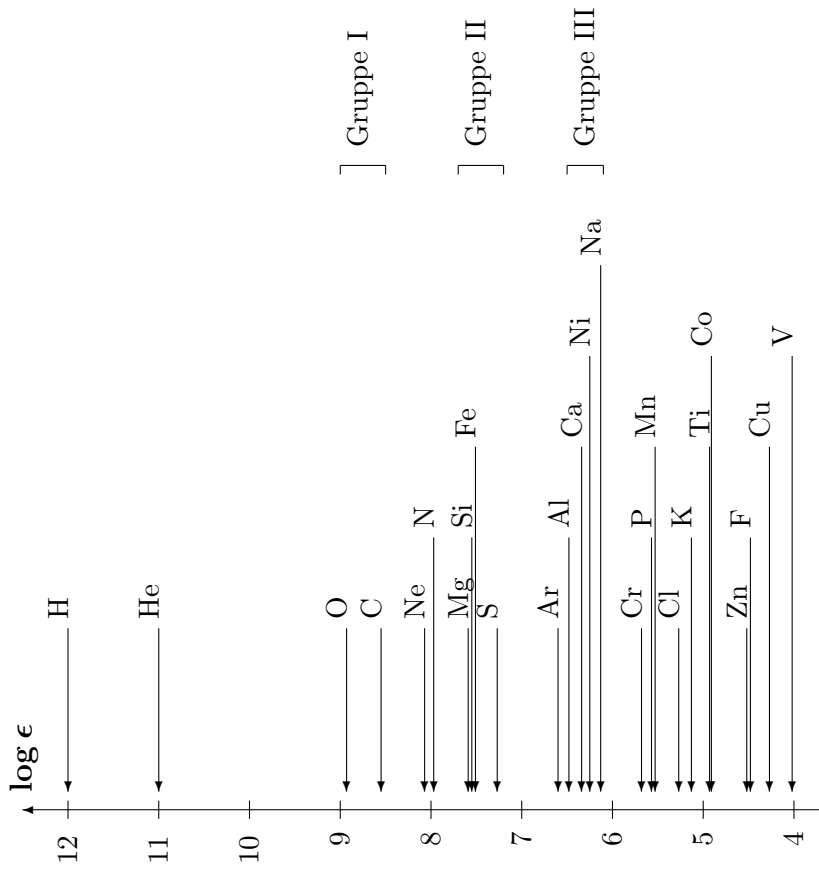


Abbildung 3.1: Kosmische Häufigkeit der Elemente. Es das in der Astrophysik vielfach verwendete Maß $\log n_{\text{el}}/n_{\text{H}} + 12$ für die Häufigkeit der Elemente verwendet.

Elementhäufigkeiten

Es gibt drei klar voneinander abgesetzte Hauptgruppen von Elementen:

1. Von den schweren Elemente bilden O und C – und auch noch N – eine Gruppe, deren Häufigkeit ca. 10^{-3} (nach Teilchenzahl) geringer ist als die von H.
2. Die Elemente Fe, Si, Mg, S bilden eine Gruppe, deren Häufigkeit ca. $3 \cdot 10^{-5}$ geringer ist als die von H.
3. Die Elemente Al, Ca, Ni, Na bilden eine Gruppe, deren Häufigkeit ca. $2 \cdot 10^{-6}$ geringer ist als die von H.

Elementhäufigkeiten

Diese Hierarchie der Häufigkeiten bedingt, daß nur Verbindungen ganz weniger Elemente mit nennenswerter Häufigkeit im Kosmos vorkommen können.

- Das absolut häufigste Molekül ist natürlich H_2 , sofern die Bedingungen für seine Bildung günstig sind.
- Von den Elementen O, C, N werden Verbindungen untereinander und mit H, sofern sie möglich sind, die häufigsten Moleküle sein.
- Von den Elementen Fe, Si, Mg, S werden Verbindungen mit H sowie mit O, C, N sowie untereinander, sofern sie möglich sind, die häufigsten Moleküle sein.
- Von den Elementen Al, Ni, Ca, Na werden Verbindungen mit den vorangehenden Elementen sowie untereinander, sofern sie möglich sind, die häufigsten Moleküle sein.

Weitere Elemente haben viel zu geringe Häufigkeiten, als daß sie, außer beim Vorliegen besonderer Umstände, für die Chemie im Kosmos wichtig sein könnten. Man kann diese meistens aus chemischen Betrachtungen ausklammern.

Elementhäufigkeiten

Die Hierarchie der Elementhäufigkeiten legt bereits fest, was als häufig vorkommende Moleküle überhaupt möglich ist. Welche der prinzipiell aus den häufigen Elementen aufzubauenden Moleküle dann auch tatsächlich auftreten, hängt davon ab, welche Bildungsmechanismen unter den gegebenen Bedingungen von Druck, Temperatur, und ionisierender und dissoziierender Strahlung tatsächlich ablaufen können. Wenn das System sich in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts entwickeln kann, dann ist die Zusammensetzung in diesem Zustand vollständig durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt.

Elementhäufigkeiten

Erst in späten Phasen der Sternentwicklung kann es zu beträchtlichen Verschiebungen der relativen Häufigkeit einzelner Elemente in Sternatmosphären kommen, wenn konvektive Durchmischungsvorgänge von den Brennzonen im Inneren des Sterns bis in die Atmosphären reichen und „angebranntes“ Material den Atmosphärenschichten beimischen. In späten Phasen der Sternentwicklung treten dann Exoten bezüglich der Elementhäufigkeit auf.

Am interessantesten sind davon im Zusammenhang mit dem gleichzeitigen Auftreten von zirkumstellaren Staubhüllen in dieser Phase der Sternentwicklung die **Kohlenstoffsterne**. Bei bei diesen sind die Elementhäufigkeiten der häufigeren Elemente in der Sternatmosphäre nicht wesentlich verändert, mit der wichtigen Ausnahme der beiden Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff; Kohlenstoff ist dort häufiger als Sauerstoff. Bei diesen Sternen ist Kohlenstoff, der im 3α -Prozess aus Helium gebildet wurde, bis in die äußere Atmosphäre hochgemischt. Die Umkehrung der relativen Häufigkeiten von C und O hat dramatische Konsequenzen für die Chemie der Sternatmosphären und der zirkumstellaren Molekül- und Staubhüllen, wie wir später sehen werden.

3.2 Einige Grundprinzipien der Molekülbildung

Wir diskutieren jetzt einige elementare Prinzipien, welche die relative Häufigkeit der möglichen Moleküle bestimmen.

3.2.1 Bildung zweiatomiger Moleküle

Als einfachsten Fall betrachten wir die Bildung zweiatomiger Moleküle, z.B. in der Reaktion



aus zwei Atomen der Sorte A und B.

Für die Partialdrücke im chemischen Gleichgewicht gilt

$$\frac{p_{AB}}{p_A p_B} = e^{-\Delta G/RT} . \quad (104)$$

Sei A die Atomsorte im Gemisch mit der geringeren Häufigkeit. Wir definieren durch

$$p_{AB} = p_A$$

eine Gleichgewichtskurve in der p - T -Ebene, längs derer ebensoviele Atome von A im Molekül AB gebunden sind, wie als freie Atome vorliegen. Diese Kurve trennt in der p - T -Ebene das Gebiet, in dem A vorwiegend als freies Atom vorliegt, von dem Gebiet, in dem A vorwiegend im Molekül AB gebunden ist.

Bildung zweiatomiger Moleküle

Aus (104) folgt als Gleichung für die Grenzkurve

$$T = \frac{\frac{\Delta H}{R}}{\ln p_B + \frac{\Delta S}{R}}. \quad (105)$$

Je nachdem, ob bei der Bildung von AB Wärme frei wird ($\Delta H < 0$, **exotherme Reaktion**) oder verbraucht wird ($\Delta H > 0$, **endotherme Reaktion**) ergibt sich ein unterschiedlicher Verlauf der Grenzkurve:

1. Bei $\Delta H < 0$ liegt unterhalb des kritischen Partialdrucks

$$\ln p_{B,c} = \frac{-\Delta S}{R} \quad (106)$$

das Element A links und oberhalb der Grenzkurve (105) überwiegend als freies Atom vor und rechts und unterhalb dieser Grenzkurve ist es überwiegend im Molekül AB gebunden.

2. Bei $\Delta H > 0$ liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: Links und oberhalb der Grenzkurve (105) findet man A im Molekül AB und rechts und unterhalb der Grenzkurve als freies Atom.

Bildung zweiatomiger Moleküle

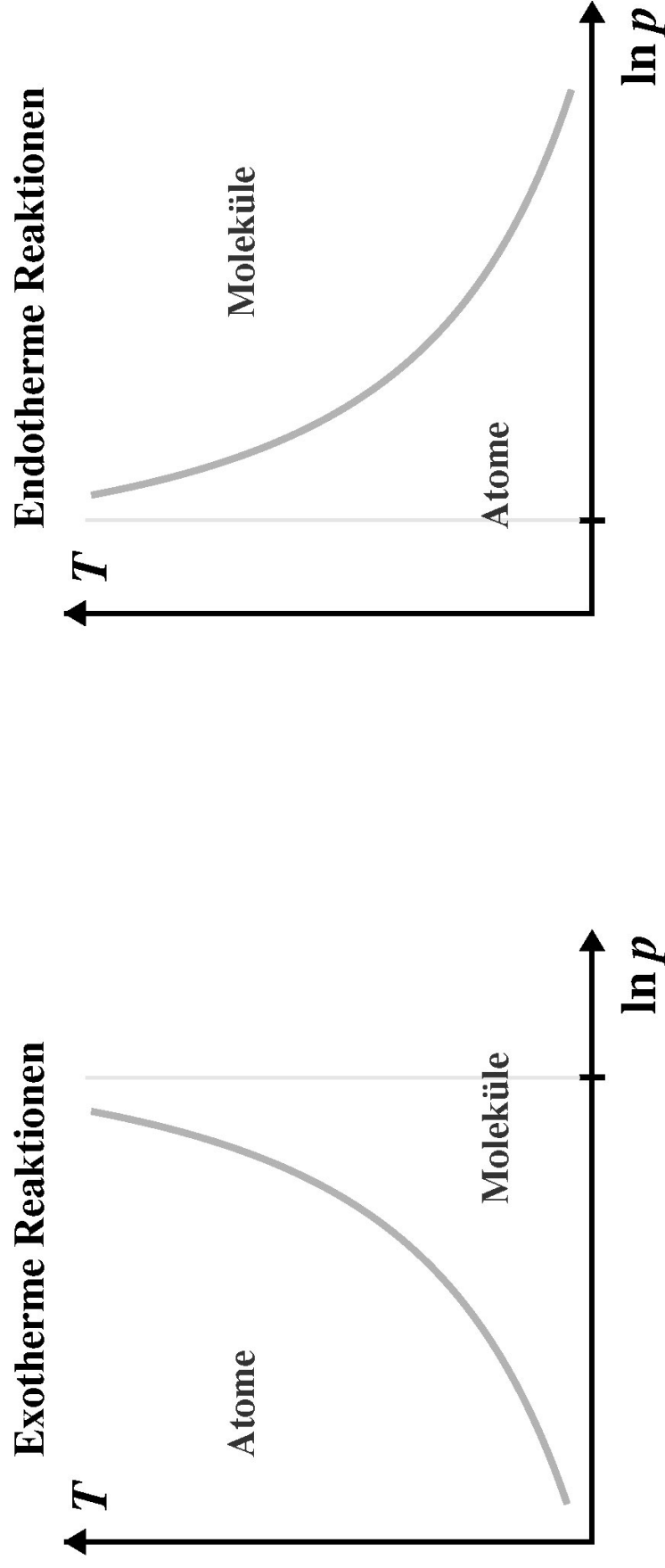


Abbildung 3.2: Grenzkurven für die Dissoziation des Moleküls AB in die freien Atome A und B bei exothermer (links) und endothermer (rechts) Bildungsenergie.

Bildung zweiatomiger Moleküle

Den prinzipiellen Verlauf der Grenzkurve für Dissoziation in den beiden Fällen exothermer und endothermer Bildung zeigt Abb. 3.2. Rein formal würden die Grenzkurven $T(p)$ für $p \rightarrow p_c$ gegen ∞ gehen. Tatsächlich setzt bei höheren Temperaturen aber vorher schon Ionisation ein.

Bildung zweiatomiger Moleküle

Wir schätzen $p_{B,c}$ ab. Es gilt $\Delta S = S(AB) - S(A) - S(B)$. Die großen Beiträge der Translationsfreiheitsgrade sind nach (86) jeweils etwa gleich $155 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$, d.h. es bleibt ein Beitrag von

$$\Delta S_{tr} \approx -155 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}.$$

Rotationsfreiheitsgrade besitzt nur AB. Hier haben wir nach (91) einen Beitrag

$$\Delta S_{rot} \approx 28.9 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}.$$

Vibrationsfreiheitsgrade besitzt ebenfalls nur AB. Dieser Beitrag zu ΔS ist im allgemeinen vernachlässigbar, wie in 2.4.4 gezeigt wurde. Also gilt $\Delta S \approx -126 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$, oder wegen $R = 8.3$

$$p_{B,c} \approx 10^6 \text{ bar}. \quad (107)$$

Bei den Drucken, wie sie in Sternatmosphären und zirkumstellaren Hüllen vorliegen, können also nur solche Moleküle gebildet werden, bei deren Bildung Wärme **freigesetzt** wird ($\Delta H < 0$). In den Atmosphären Weißer Zwerge kann das aber anders aussehen!

Bildung zweiatomiger Moleküle

Für eine exotherme Reaktion setzt man zweckmäßigerweise

$$\frac{\Delta H}{R} = -T_0. \quad (108)$$

Dann lautet (105)

$$T = \frac{T_0}{\frac{\Delta S}{R} - \ln p_B}. \quad (109)$$

Hieraus liest man ab, daß die Molekülbildung das Resultat zweier gegenläufiger Tendenzen ist

1. Je größer T_0 , bei desto höherer Temperatur liegt die Grenzkurve in der p - T -Ebene. Je größer also die Bildungswärme ist, bei um so höherer Temperatur bildet sich das Molekül.
2. Je größer ΔS , bei um so tieferer Temperatur liegt die Grenzkurve in der p - T -Ebene. Die Bildung des statistisch unwahrscheinlicheren Zustands ($\Delta S < 0$), in dem die Positionen der Teilchen aneinander gekoppelt sind, behindert die Molekülbildung.

3.2.2 Konkurrierende Reaktionen

Es sei jetzt der Fall betrachten, daß drei Elemente A, B und C im System vorhanden sind und daß beispielsweise A sowohl mit B zu AB wie auch mit C zu AC reagieren kann



Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt dann für die Partialdrucke der beteiligten Teilchensorten

$$\frac{p_{AB}}{p_{APB}} = e^{-\Delta G_1/RT}, \quad \frac{p_{AC}}{p_{APC}} = e^{-\Delta G_2/RT}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta H_f(AB) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(B) - T \{S(AB) - S(A) - S(B)\} \\ \Delta G_2 &= \Delta H_f(AC) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(C) - T \{S(AC) - S(A) - S(C)\}. \end{aligned}$$

Konkurrierende Reaktionen

Für die relative Häufigkeit der beiden Moleküle AB und AC ergibt sich hieraus

$$\frac{p_{AB}}{p_{AC}} = \frac{p_B}{p_C} e^{-\Delta G_3/RT}$$

mit $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$. Die Bildungswärmen

$$\begin{aligned} -D_{AB} &= \Delta H_f(AB) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(B) \\ -D_{AC} &= \Delta H_f(AC) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(C) \end{aligned}$$

der Moleküle aus dem freien Atomen sind praktisch gleich den jeweiligen Dissoziationsenergien der Moleküle in die freien Atome. In der gesamten Entropieänderung

$$S(AB) - S(A) - S(B) - S(AC) + S(A) - S(C)$$

heben sich die großen, konstanten Beiträge zu den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden weg. Die verbleibenden kleinen Beiträge können in nullter Näherung vernachlässigt werden. Dann ergibt sich näherungsweise für die Partialdrucke der beiden Molekülsorten

$$\ln \frac{p_{AB}}{p_{AC}} = \ln \frac{p_B}{p_C} + \frac{D_{AB} - D_{AC}}{RT}. \quad (110)$$

Konkurrierende Reaktionen

Dies zeigt, daß bei Konkurrenz zwischen der Bildung mehrerer verschiedener Molekülsorten im chemischen Gleichgewicht zwei gegenläufige Tendenzen vorliegen

1. Eine große Bildungsenergie, z.B. $D_{AB} \gg D_{AC}$, begünstigt die Bildung des fester gebundenen Moleküls AB,
2. aber eine größere Häufigkeit des potentiellen Bindungspartners C gegenüber B begünstigt die Bildung von AC.

Konkurrierende Reaktionen

Deswegen gilt bei der Konkurrenz zwischen mehreren möglichen Reaktionen

- Bei sehr unterschiedlichen Bindungsenergien gewinnt das Molekül mit der größeren Bindungsenergie.
- Bei etwa vergleichbaren Bindungsenergien gewinnt der Bindungspartner mit der größeren Häufigkeit.

Das alles gilt aber nur für das thermodynamische Gleichgewicht. Bei zeitabhängigen Systemen ist als wesentlicher Faktor bei derartigen Erwägungen zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit der konkurrierenden Prozesse zu berücksichtigen. Das kann zu ganz anderen Ergebnissen führen.

3.2.3 Bildung mehratomiger Moleküle

Das Problem der Bildung mehratomige Moleküle ist völlig analog zum Fall der Bildung zweiatomige Moleküle. Sei $ABC \dots$ ein Molekül, welches aus N Atomen A, B, C, \dots gebildet wird



Im thermodynamische Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{p_{ABC\dots}}{p_A p_B p_C \dots} = e^{-\Delta G/RT}$$

mit

$$\Delta G = \Delta H_f(ABC\dots) - \Delta H_f(A) - \Delta H_f(B) - \dots \\ - T \{S(ABC\dots) - S(A) - S(B) - \dots\}.$$

Bildung mehratomiger Moleküle

Die Differenz der Entropien ist hier etwa gleich $(N - 1)$ -mal der Differenz der Translationsbeiträge zur Entropie, also etwa $(N - 1) \cdot 155 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$. Sei wieder A die am wenigsten häufige Atomsorte im Gemisch. Durch $p_{ABC\dots} = p_A$ wird die Grenzkurve zwischen den Gebieten definiert, in denen A entweder überwiegend als freies Atom vorkommt oder überwiegend im Molekül gebunden ist. Diese Grenzkurve ist durch die Gleichung

$$T = \frac{T_0}{(N - 1) \frac{|\Delta S|}{R} - \ln p_B p_C \dots}$$

gegeben. Die große Entropieänderung $\approx (N - 1) \cdot 155 \text{ J/Mol}\cdot\text{K}$, die mit der Bildung eines vielatomigen Moleküls im Vergleich zur Bildung eines zweiatomigen Moleküls verknüpft ist, führt dazu, daß im allgemeinen die Grenzkurve für die Bildung komplexer Moleküle bei erheblich tieferen Temperaturen liegt als es für zweiatomige Moleküle der Fall ist. Die allgemeine Tendenz ist: **Je komplexer ein Molekül ist, bei um so niedrigerer Temperatur tritt es im thermodynamischen Gleichgewicht auf.**

3.3 Moleküle in Sternspektren

Moleküle können wegen ihrer meistens relativ geringen Bindungsenergien nur bei Sternen mit nicht allzu hoher Effektivtemperatur gebildet werden. Geringe Mengen an Molekülen werden in den äußersten Atmosphärenschichten bereits bei Sternen ab dem Spektraltyp K5 und später beobachtet, mit der Tendenz zunehmender Stärke der Moleküllinien bei abnehmender Effektivtemperatur. Bei den kühlen Sternen mit einem Spektraltyp von F5 und später werden im Spektrum der Sterne dann zahlreiche und starke Molekülbanden festgestellt. Bei den M-Sternen wird schließlich das ganze Spektrum im optischen und nahen infraroten Spektralbereich von den Linien der Moleküle beherrscht, hauptsächlich von den zahlreichen Banden des TiO. Bei den kühlen C-Sternen wird das ganze Spektrum in diesem Bereich hauptsächlich durch die starken Banden des C₂-Moleküls beherrscht. Die auffälligsten Molekülbanden in Sternspektren sind in Tab. 3.1 angegeben.

Moleküle in Sternspektren

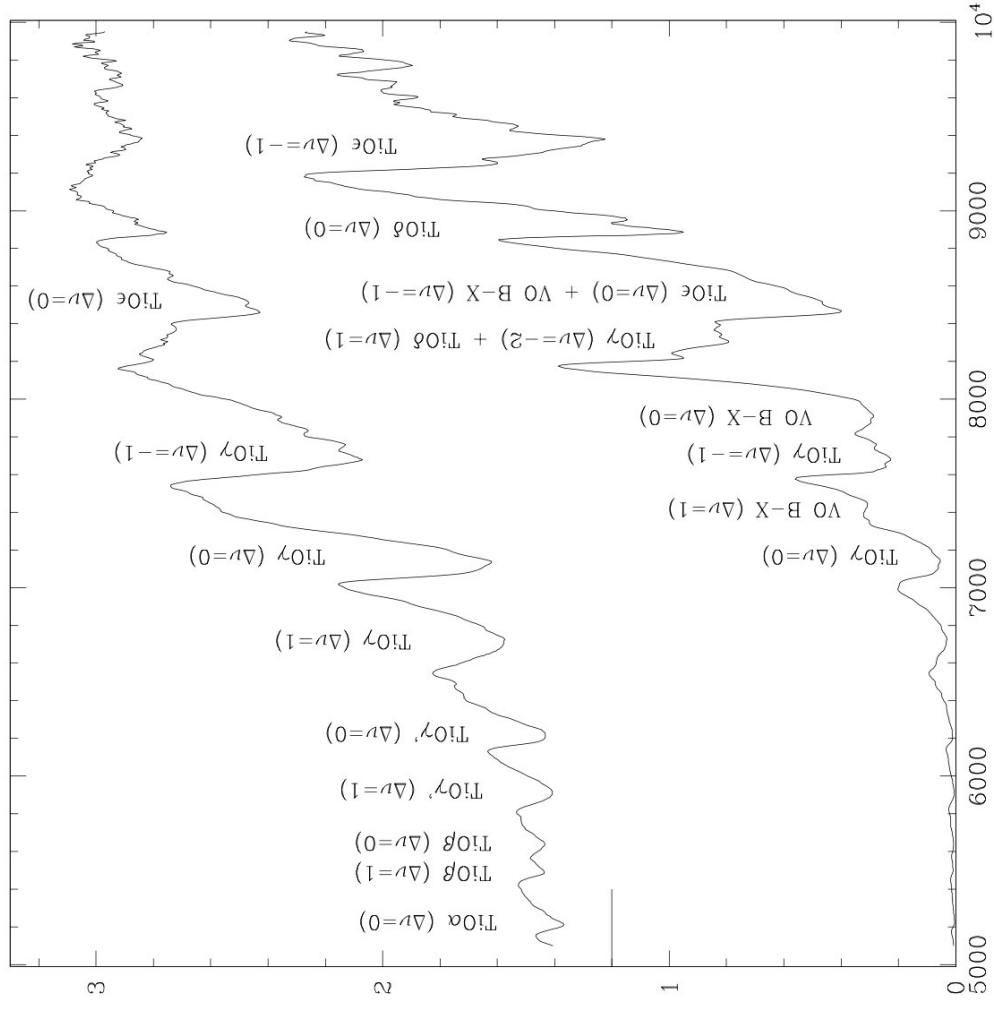


Abbildung 3.3: Spektrum von M-Sternen im sichtbaren und nahen infraroten Bereich. Das Spektrum wird von den zahlreichen TiO-Banden dominiert.

Moleküle in Sternspektren

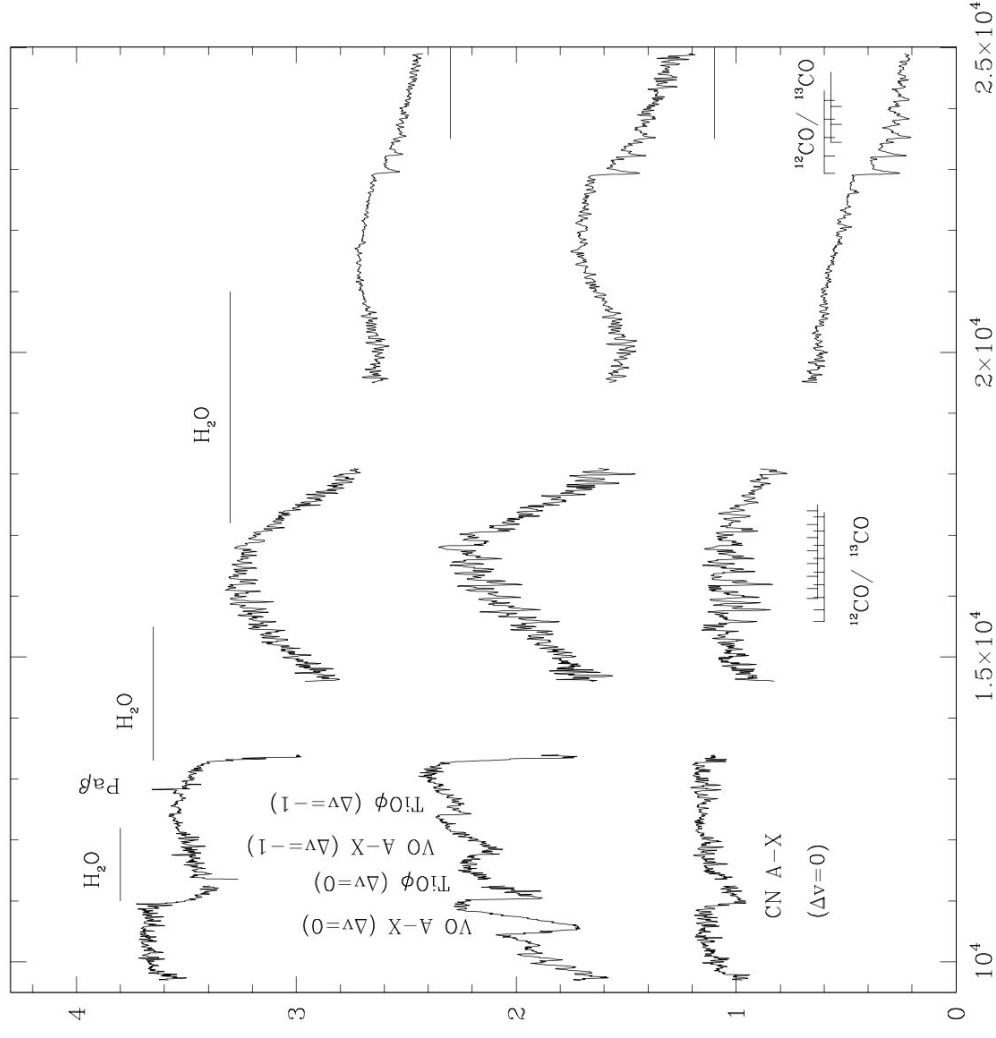


Abbildung 3.4: Spektrum von M-Sternen im infraroten Bereich mit starken H₂O und VO-Banden.

Moleküle in Sternspektren

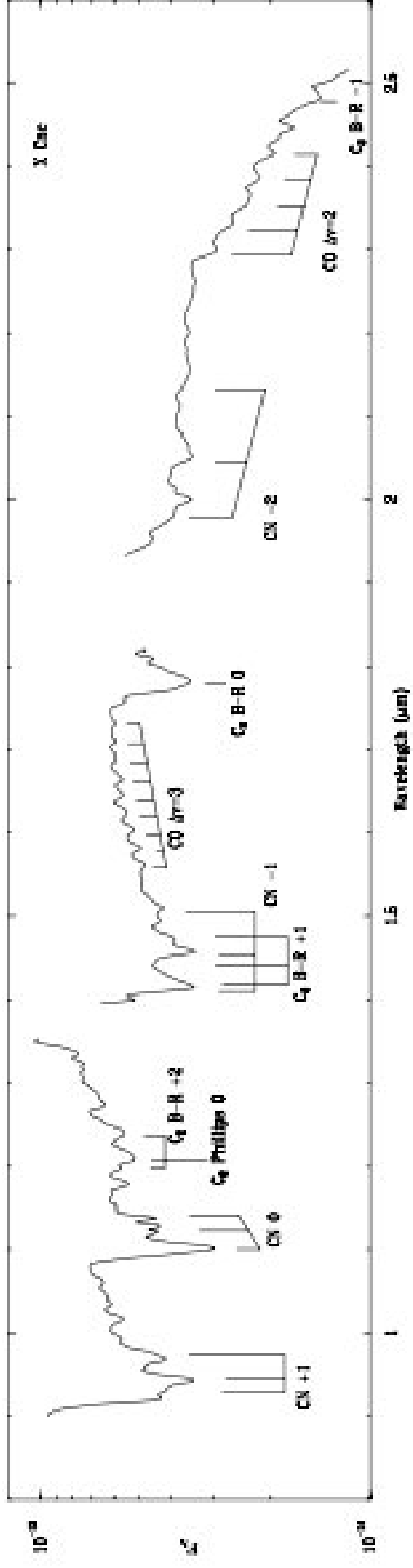


Abbildung 3.5: Spektrum von C-Sternen im optischen bis infraroten Bereich mit starken C_2 und CN-Banden.

Moleküle in Sternspektren

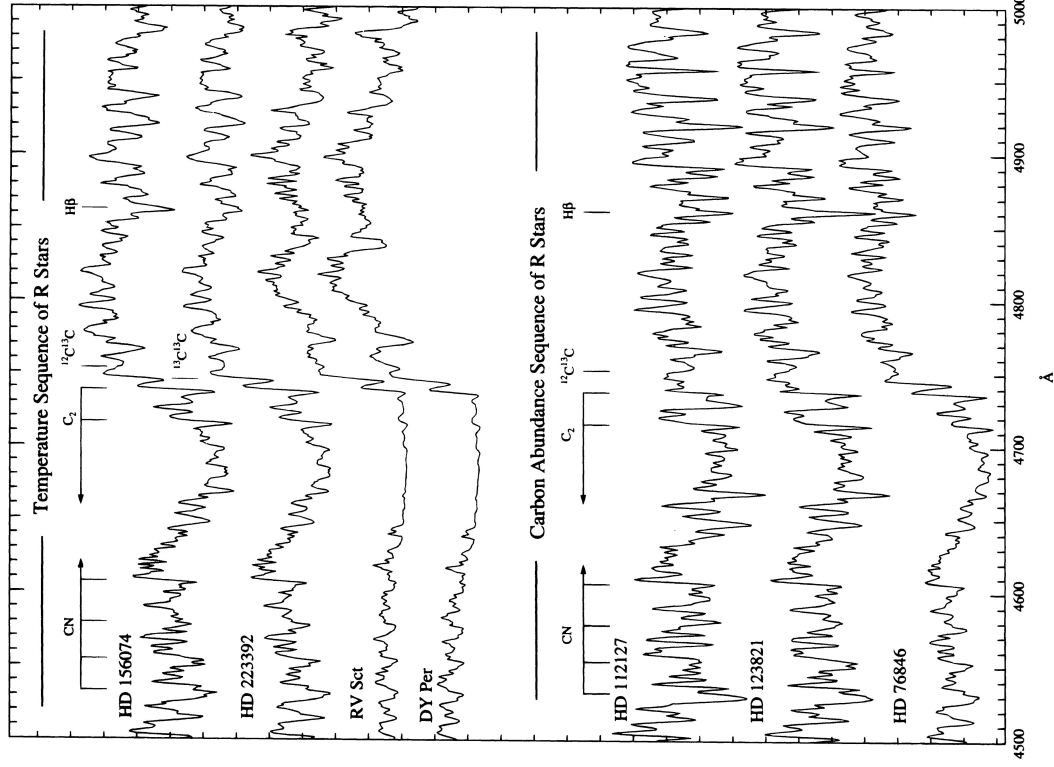


Abbildung 3.6: Spektrum von C-Sternen im optischen bis nahen infraroten Bereich mit starken C₂ und CN-Banden.

Tabelle 3.1: Charakteristische Moleküle in den Spektren später Sterne.

Molekül	λ	λ	Bemerkungen
CH	4295	4315	Sichtbar in späten F bis zu späten K Typen, Maximum um G8 III oder G5
	4216	3883	Variiert mit Leuchtkraft; sichtbar von späten F bis zu späten K Typen
TiO	4954	4761	Sichtbar von K5 bis zu späten M-Typen, mit Sättigung um M3 herum
	4626	4584	
	4422		
	7045	7088	Im nahen Infrarot
	7126	7589	
	8432		
VO	7400	7900	Sichtbar in späten M-Sternen
C ₂	4395	4697	In C-Sternen
	4737		
C ₃	4053		In C-Sternen
SiC ₂	4868	4979	In C-Sternen
ZrO	4641	4620	In S Sternen
LaO	7910	7404	In S Sternen
CO	1.56-2.35 μ		

3.3.1 Moleküle in Sternatmosphären

Die molekulare Zusammensetzung der Materie in einer Sternatmosphäre wird durch die Häufigkeit der chemischen Elemente, und die Bindungsenergien der Moleküle bestimmt, die aus den vorhandenen Elementen gebildet werden können. Nur die Moleküle mit den höchsten Bindungsenergien können bei den hohen Temperaturen von mehreren 1000 K, die selbst in den kühleren Sternatmosphären herrschen, trotz der dissoziierenden Wirkung der hohen Temperatur existieren. Aus diesem Grund kommen nur relativ wenige und einfach gebaute Moleküle in Sternatmosphären vor. Wir werden kurz diskutieren, welche Moleküle zu erwarten sind.

Moleküle in Sternatmosphären

Zunächst ist festzustellen, daß die Edelgase, also hauptsächlich He und Ne, keine chemischen Verbindungen eingehen. Die große Häufigkeit von Wasserstoff (vergl Abb. 3.1) hat zur Folge, daß für den Wasserstoff nur die Bindung mit sich selbst, also das H_2 Molekül, als Wasserstoffverbindung wichtig ist. Alle anderen H-Verbindungen können wegen der geringen Häufigkeit der anderen Elemente nur einen völlig zu vernachlässigenden Teil des Wasserstoffs binden. Das mit Abstand häufigste Molekül in einer Sternatmosphäre ist das H_2 Molekül, vorausgesetzt die Temperatur ist niedrig genug, daß es wirklich gebildet werden kann.

Moleküle in Sternatmosphären

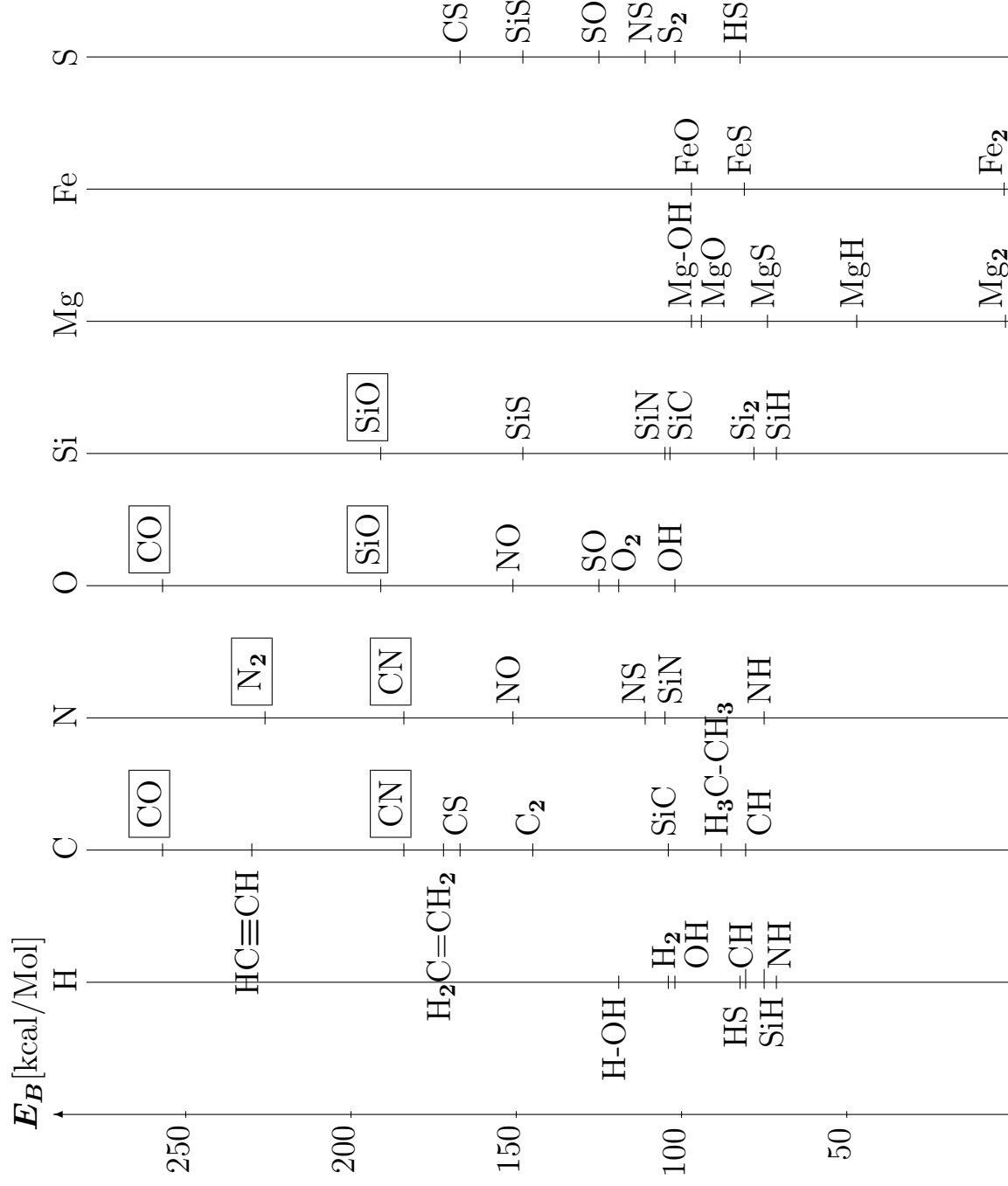


Abbildung 3.7: Bindungsenergien zweiatomiger Moleküle der häufigsten Elemente und einiger Radikal-Bindungsenergien. Besonders zu beachten sind die außergewöhnlich hohen Bindungsenergien von CO, N₂, SiO und CN. (Daten aus CRC-Handbuch, Lide et al. [2])

3.3.2 Die Schalterfunktion des CO-Moleküls

Bei der Gruppe der Elemente O, C, N, ist das Molekül mit der höchsten Bindungsenergie CO (siehe Abb. 3.7). Dieses Molekül hat unter allen zweiatomigen Molekülen in der Natur die höchste Bindungsenergie. Deswegen spielt es in der Chemie der kosmischen Objekte eine Schlüsselrolle. Die Bindungsenergie sowohl von O als auch von C an H ist jeweils sehr viel geringer. Auch eine mögliche Bindung von C oder O an N hat eine deutlich geringere Bindungsenergie und zusätzlich hat N auch noch eine geringere Häufigkeit als C und O. Nach unseren obigen Feststellungen über konkurrierende Molekülbildungen gilt dann:

Das seltenere der beiden Elemente C und O verbindet sich vollständig mit dem anderen Element zum CO und nur der Überschuss des häufigeren Elements steht für weitere chemische Verbindungen zur Verfügung.

Die extrem hohe Bindungsenergie des CO-Moleküls führt zu einer Art Schalterfunktion für die Chemie: Man beobachtet zwei ganz verschiedene Typen der chemischen Zusammensetzung der Materie:

Die Schalterfunktion des CO-Moleküls

1. Sauerstoffreiche Elementmischung. In der sauerstoffreichen Elementmischung, die fast überall im Kosmos vorliegt, ist der Kohlenstoff praktisch vollständig im CO gebunden. Der überschüssige Sauerstoff kann dann weitere Verbindungen eingehen. In diesen Fall existieren Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, die sich in den Spektren solcher Objekte durch Banden von Metalloxiden bemerkbar machen. Andere Verbindungen des Kohlenstoffs als das CO-Molekül kommen praktisch nicht vor.

2. Kohlenstoffreiche Elementmischung. In C-Sternen, in denen der Kohlenstoff häufiger als der Sauerstoff ist, ist umgekehrt der Sauerstoff praktisch vollständig im CO gebunden, und der überschüssige Kohlenstoff kann weitere Verbindungen eingehen. In diesen Sternen existieren Verbindungen des Kohlenstoffs mit sich selbst und anderen Elementen, die sich in den Spektren dieser Sterne insbesondere durch die starken Banden des C₂ und CN bemerkbar machen. Andere Verbindungen des Sauerstoffs als das CO Molekül kommen in diesem Fall praktisch nicht vor.

Die Schalterfunktion des CO-Moleküls

Man hat es wegen der besonderen Rolle, die das CO Molekül spielt, und weil C und O zu den häufigsten Elementen gehören, in der Chemie im Kosmos praktisch mit zwei völlig verschiedenen chemischen Welten zu tun: Auf der einen Seite die normale sauerstoffreiche Elementmischung mit der mageren Gasphasenchemie, welche die Anorganik zu bieten hat und dementsprechend einer nur geringen Zahl beobachteter Molekülsorten, aber einer sehr großen Zahl von mineralischen Verbindungen der Elemente Mg, Fe, Si, Al, Na und Ni, andererseits die kohlenstoffreiche Mischung bei den C-Sternen mit der reichhaltigen Gasphasenchemie der Organik und einer Fülle von beobachteten Molekülen in den zirkumstellaren Hüllen, aber nur einer kleinen Zahl von Kondensaten, die in dieser Mischung gebildet werden.

3.3.3 Qualitative Bestimmung der Zusammensetzung

Mit den Prinzipien aus 3.2 können wir qualitativ bestimmen, welche Moleküle als häufigste Moleküle zu erwarten sind.

Der Wasserstoff bildet natürlich H_2 . Wegen der geringen Häufigkeit aller anderen Elemente spielen sonstige Bindungsmöglichkeiten von H an andere Elemente für den Wasserstoff selbst keine Rolle (aber selbstverständlich für die anderen Elemente).

Das zweithäufigste Element He ist ein Edelgas und spielt deswegen für die Chemie keine Rolle.

Bezüglich der weiteren Elemente muß zwischen der sauerstoffreichen und der kohlenstoffreichen Mischung unterschieden werden.

Qualitative Bestimmung der Zusammensetzung

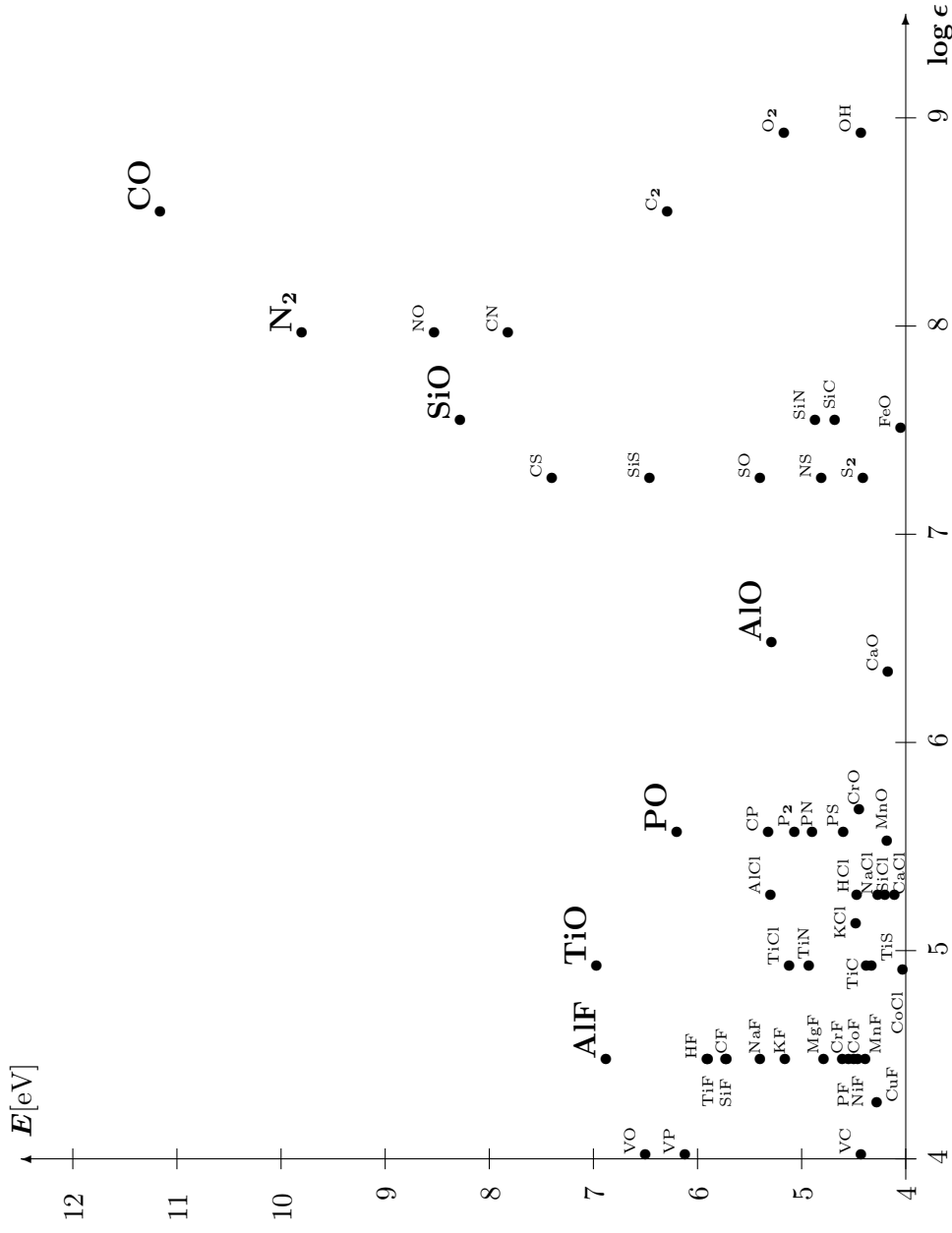


Abbildung 3.8: Bindungsenergien der am stärksten gebundenen, zweiatomigen Moleküle der häufigsten Elemente, aufgetragen gegen die Häufigkeit des weniger häufigen der beiden beteiligten Elemente (Bindungsenergien aus Lide [2]). Die hervorgehobenen Moleküle blockieren das weniger häufige der beiden darin enthaltenen Elemente.

3.3.4 Die sauerstoffreiche Elementmischung

Sauerstoff: Der überschüssige Sauerstoff könnte sich natürlich auch mit dem CO zu CO_2 verbinden. Konkurrierende Bindungsmöglichkeiten sind aber OH, ON und Verbindungen mit den selteneren Elementen Si, Mg, Fe, Wegen der geringen Bindungsenergie des zweiten O-Atoms am C gewinnt wegen der sehr viel größeren H-Häufigkeit und etwa gleicher Bindungsenergie das OH. Da noch ein weiteres H Atom an OH zum H_2O gebunden werden kann, und da dieses zweite H Atom sogar etwas fester gebunden ist als das erste, verbindet sich also bei tieferen Temperaturen der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zum H_2O . Dieser Wasserdampf – neben seinem Dissoziationsprodukt OH – wird dann auch als sehr häufiges Molekül beobachtet. Das Auftreten von H_2O ist derart charakteristisch für eine höhere Sauerstoff- als Kohlenstoffhäufigkeit, daß der bloße Nachweis von H_2O - oder OH-Linien als Nachweis für den Fall einer höheren Sauerstoff- als Kohlenstoffhäufigkeit in dem betreffenden Objekt betrachtet wird.

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Silizium: Eine weitere Bindungsmöglichkeit für O ist das sehr viel seltenere Si. Da auch diese Bindung mit zu den stärksten existierenden Bindungen gehört (vergl. Abb. 3.7), wird sich bereits bei recht hohen Temperaturen alles Silizium mit dem Sauerstoff zum SiO verbinden. Auch in diesem Fall gilt das für CO gesagte: eine Reaktion weiter zum SiO₂ unterbleibt, da das zweite O-Atom am Si eine wesentlich kleinere Bindungsenergie hat und es dann für das O-Atom günstiger ist, sich mit dem H zu verbinden.

Anders als das CO kann sich SiO mit den Metallen und weiterem Wasserdampf bei mäßig hohen Temperaturen zu festen Silikatmineralien verbinden, die z.B. in den zirkumstellaren Hüllen um M-Sterne und in protoplanetaren Akkretionsscheiben auch tatsächlich als Staubteilchen beobachtet werden. Die Bildung des Staubs verbraucht das ursprünglich gebildete SiO praktisch vollständig, sodaß dieses Molekül nur in Zonen vorkommt, die zu heiß für Staubbildung sind. Bei den meisten M-Sternen wird SiO als eines der häufigsten Moleküle gefunden.

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Stickstoff: Die Bindung von Stickstoff mit sich selbst ist ebenfalls eine der stärksten der in der Natur vorkommenden Bindungen (vergl. Abb. 3.7). Der Stickstoff bildet deswegen in allererster Linie das Molekül N_2 . Alternative Bindungsmöglichkeiten für den Stickstoff wären CN oder NO, die aber geringere Bindungsenergie haben (vor allem NO). Immerhin sollten aber gewisse Mengen vor allem des CN-Moleküls vorhanden sein, da auch für den Kohlenstoff die Bindung an CN energetisch einigermaßen günstig ist. Und da sich CN bei mäßig hohen Temperaturen leicht mit dem reichlich vorhandenen Wasserstoff zu HCN verbindet, sollte Blausäure ebenfalls ein häufiges Molekül sein. Beides wird auch wirklich gefunden, CN in Sternspektren und HCN in den Mikrowellenspektren zirkumstellarer Hüllen.

Sonstige Verbindungen von N sind in nennenswerter Häufigkeit bei höheren Temperaturen nicht zu erwarten. Wegen der hohen Wasserstoffhäufigkeit könnte der Stickstoff auch NH_3 bilden. Die Bildung von Ammoniak aus N_2 ist aber wegen der großen damit verknüpften Entropieänderung nur bei sehr niedriger Temperatur und sehr hohem Druck thermodynamisch günstig^a (z.B. bei den Gasplaneten).

^aBekanntlich ist eine solche Reaktion aus kinetischen Gründen fast unmöglich.

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Schwefel: Das Si kann sich außer mit O zum SiO auch mit dem, allerdings deutlich selteneren, Schwefel zum SiS verbinden. Das ist für das Si energetisch auch nicht sehr viel ungünstiger als die Bindung an O, und man kann bei etwas tieferen Temperaturen für Si neben der Bildung von SiO auch die Bildung nennenswerter Mengen von SiS erwarten. Dies bindet, vor allem bei mäßig hohen Temperaturen, einen merklichen Teil des Schwefels. Dementsprechend zählt SiS auch zu den häufigen Molekülen.

Eine andere Alternative für den Schwefel besteht darin, sich mit dem Sauerstoff zum SO zu verbinden. Für den Sauerstoff ist dies energetisch günstiger als die Bildung von OH und dies wird auch nicht völlig durch die größere Häufigkeit von H aufgewogen. Die Bindungsenergien des Schwefels im SO und im SiS sind vergleichbar, sodaß hier die etwas größere Häufigkeit von Sauerstoff als von Silizium zum tragen kommt. Im Endeffekt kann man die Bildung von viel SO und geringeren, aber merklichen Mengen von SiS erwarten. Entsprechend wird SO dann auch als häufiges Molekül tatsächlich beobachtet.

Die dritte Möglichkeit für den Schwefel, nämlich sich mit Kohlenstoff zum CS zu verbinden, scheidet in der sauerstoffreichen Elementmischung weitgehend aus, da C im CO blockiert ist. Immerhin ist die C-S-Bindung aber doch so stark, daß zumindest kleine Mengen CS entstehen sollten, und tatsächlich zählt dieses Molekül auch zu den etwas häufigeren, beobachteten Molekülen.

Eine Bildung von H₂S analog zur Bildung von H₂O als häufiges Molekül in der Gasphase ist nicht zu erwarten, denn die Bindungsenergie von H an S ist nicht übermäßig hoch (vergl. Abb. 3.7) und der Schwefel wird wegen seiner geringen Häufigkeit vollständig bei der Bildung der stärker gebundenen Moleküle SiS und SO verbraucht.

Eisen und Magnesium: Für die Metalle Mg und Fe sind die interessantesten Bindungspartner, nämlich O und S, bereits anderweitig vergeben. Diese Elemente sind deswegen hauptsächlich als freie Atome in der Gasphase vorhanden. Bei niedrigen Temperaturen können diese mit dem Wasserdampf oder dem OH die Hydroxide MgOH und FeOH bilden. Sie können aber auch bei der Bildung des Staubs in das Silikatmaterial eingebaut werden und wahrscheinlich werden sie in Hüllen von M Sternen und in Akkretionsscheiben auch so gut wie vollständig bei der Staubbildung verbraucht. Alternativ könnte das Eisen auch als freies Metall kondensieren

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Tabelle 3.2: Häufige Teilchensorten der häufigen Elemente im chemischen Gleichgewicht bei M-Sternen

H	H ₂	OH	H ₂ O	CO	(CH ₄)	N ₂	CN	HCN	(NH ₃)	SiO
Si	SO	Fe	FeOH	Mg	MgOH					

Alle diese Überlegungen beziehen sich nur auf die jeweils häufigsten Moleküle eines Elements. Daneben entstehen im chemischen Gleichgewicht immer auch noch in kleineren Mengen zahlreiche weitere Moleküle mit geringeren Bindungsenergien. Deren Häufigkeit kann aber durch solche qualitativen Überlegungen kaum vorhergesagt werden; hier hilft nur eine Rechnung weiter. Allerdings sollte klar sein, daß nur die oben erwähnten Moleküle wirklich große Häufigkeit haben.

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Bei den restlichen unter den häufigeren Elementen gibt es keine weiteren Moleküle, die eine derart herausragende Bindungsenergie – verglichen mit allen anderen Molekülen – haben. Folglich gibt es auch keine weiteren ausgeprägten Blockaden von Elementen in bestimmten, wenig reaktionsfreudigen Molekülen mit hoher Bindungsenergie. Es bilden sich, im wesentlichen unterhalb von 2000 K, wegen der geringen Bindungsenergie eine Vielzahl zwei- und mehratomiger Moleküle dieser Elemente.

Zu erwähnen ist noch, daß wegen der großen Wasserstoffhäufigkeit bei sehr niedriger Temperatur und sehr hohem Druck die Umwandlung des CO bzw. CO₂ in CH₄ thermodynamisch günstig ist, entsprechend der Umwandlung von N₂ in NH₃ unter den gleichen Bedingungen. Diese Möglichkeit ist für Planetenatmosphären von Bedeutung (Jupiter).

3.3.5 Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Bei den C-Sternen ist der Sauerstoff praktisch vollständig im CO-Molekül blockiert; der Überschuss des Kohlenstoffs steht für die Bildung von chemischen Verbindungen zur Verfügung. Die häufigsten Elemente, die dann noch als Bindungspartner für den Kohlenstoff in Frage kommen, sind H und N und natürlich C selbst.

Stickstoff: Die stärkste Bindung, die Kohlenstoff nach der CO-Bindung eingehen kann, ist die an N im CN bzw., da wir eine wasserstoffreiche Umgebung haben, im HCN. Allerdings ist das für den Stickstoff nicht seine energetisch günstigste Bindungsmöglichkeit – die ist allemal das N₂. Der Stickstoff verbindet sich in allererster Linie mit sich selbst und nur ein Teil bildet mit Kohlenstoff eine C-N-Bindung. Da allerdings die Bildung der N-N- gegenüber der C-N-Bindung energetisch auch nicht *sehr* stark begünstigt ist, ist eine merkliche Häufigkeit des CN bzw. HCN zu erwarten. Entsprechend zeigen die Beobachtungen auch, daß beides häufige Moleküle sind. Andere Moleküle sind für N in C-reichen Objekten praktisch nicht zu erwarten, außer bei sehr niedriger Temperatur und sehr hohem Druck die Bildung von NH₃, analog zum Fall der M-Sterne.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Schwefel: Im CN wird also nur ein kleiner Teil des Kohlenstoffs gebunden sein, da nur ein Teil des Stickstoffs diese Bindung eingeht und weil außerdem die Häufigkeit des nicht in CO blockierten Kohlenstoffs die Häufigkeit von Stickstoff erheblich übersteigt. Es steht noch freier Kohlenstoff zur Verfügung, der chemische Bindungen eingehen kann. Die nächst stärkste Bindung ist die im CS. Für den Schwefel ist dies auch die stärkste Bindungsmöglichkeit, aber unmittelbar damit konkurriert die kaum weniger starke Si-S-Bindung. Für das Silizium wiederum ist die Bindung an S wirklich mit Abstand die stärkste Bindungsmöglichkeit und für den Schwefel gibt es außer diesen beiden möglichen Bindungspartnern keine ernstlich konkurrierende Bindungsmöglichkeit (außer SO, aber der Sauerstoff ist im CO blockiert). Unter den gegebenen Umständen ist dann zu erwarten, daß sich der Schwefel restlos auf die beiden Moleküle CS und SiS aufteilt. Beides sind dann auch nach Ausweis der Beobachtung häufige Moleküle in C-reichen Objekten.

Die Bildung dieser Moleküle verbraucht aber weder das vorhandene Silizium noch den freien Kohlenstoff vollständig.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Kohlenstoff: Die nächst stärksten Bindungsmöglichkeiten für den Kohlenstoff sind dann C-C-Bindungen. Es stellt sich ganz automatisch die Frage, welche Bindungsverhältnisse der Kohlenstoff dabei eingehen kann. Energetisch am günstigsten wäre die Diamantbindung, aber diese wird vom Kohlenstoff nur unter extrem hohem Druck, wie er beispielsweise im Erdmantel herrscht, oder in einigen sehr speziellen und sehr langsam ablaufenden Gasphasenreaktionen eingegangen. Es scheint derzeit wenig wahrscheinlich, daß der Kohlenstoff in zirkumstellaren Hüllen oder in den Atmosphären von Kohlenstoffsternen diese Bindung eingeht, weil diese durch eine kaum überwindliche Energiebarriere von den üblichen Kohlenstoffverbindungen getrennt ist. Energetisch praktisch gleich günstig wäre die Bildung großer Systeme aus miteinander fusionierten Sechsern mit aromatischer Bindung, wie sie im Graphit oder in den großen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegt. Die kleinste dieser Verbindungen (C_6H_6) enthält aber bereits eine große Zahl von Atomen und vielatomigen Moleküle wegen der großen mit ihrer Bildung verbundenen Entropieänderung erst bei niedrigen Temperaturen auf.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

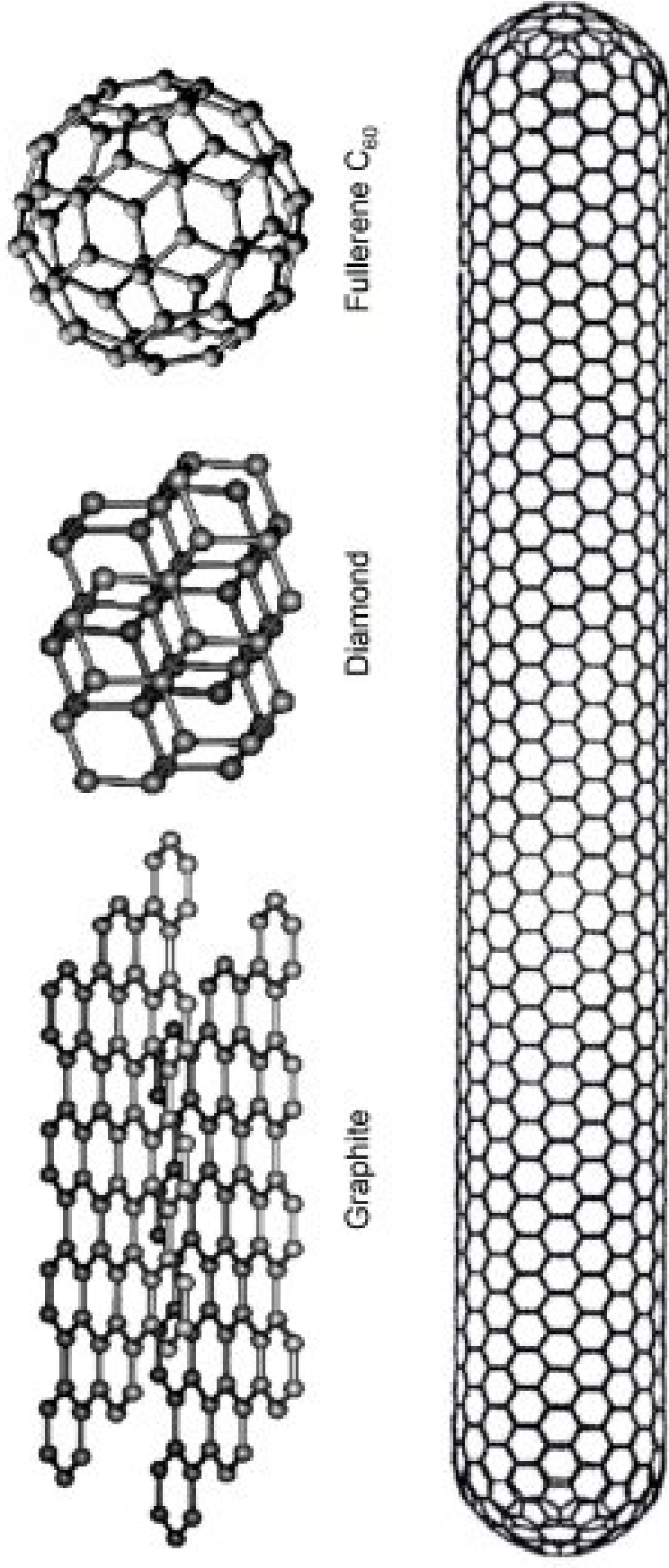


Abbildung 3.9: Mögliche Strukturen, die Kohlenstoff bei einer Kondensation bilden kann. Präsolare Staubteilchen zeigen, daß **graphitartige Strukturen** gebildet werden.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Tatsächlich bildet sich in den äußeren Hüllen der C-Sterne Kohlenstoffstaub. Der Ruß, wie man ihn auf der Erde kennt, besteht im wesentlichen aus solchen großen, polyaromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei höheren Temperaturen aber bilden sich nur einfachere Moleküle und keine aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Die Bindungsenergie von Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom bewegt sich, je nach Verbindung, in der Größenordnung von 80 . . . 90 kcal/Mol und ist damit geringfügig schwächer als die reine H-H-Bindung im Wasserstoffmolekül H_2 mit 104 kcal/Mol. Wenn Wasserstoff dissoziiert ist, dann sind auch die C-H Bindungen dissoziiert. In diesem Bereich erwartet man dann reine Kohlenstoffverbindungen, also C_2 und eventuell auch C_3 und höhere; aber die Bildung der mehratomigen reinen C-Verbindungen erfolgt wegen der großen Entropieänderung erst bei niedrigeren Temperaturen und tatsächlich ist dann die Bildung von C-H Bindungen günstiger. Bei höheren Temperaturen, bei denen Wasserstoff dissoziiert ist, ist danach der Kohlenstoff zu einem merklichen Teil im C_2 gebunden. Aus diesem Grund sind in den Spektren der Kohlenstoffsterne auch die C_2 Banden so stark.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Bei niedrigeren Temperaturen, bei denen Wasserstoff teilweise oder fast vollständig als H_2 vorliegt, bildet der Kohlenstoff CH-Bindungen aus. Das bei höheren Temperaturen vorhandene C_2 kann dabei entweder H Atome anlagern und C_2H_2 (Azetylen) mit einer C-C Dreifachbindung oder C_2H_4 (Ethylen) mit einer C-C Doppelbindung oder C_2H_6 (Äthan) mit einer C-C Einfachbindung bilden oder die C-C-Bindung kann gebrochen und das einfachere CH_4 (Methan) gebildet werden. Unter den Verbindungen mit zwei C Atomen hat Azetylen C_2H_2 eindeutig die größte Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoffatomen (vergl Abb. 3.7). Die Umwandlung von Azetylen in Methan ist zwar exotherm ($\Delta H = -90 \text{ kcal/Mol}$), aber die große mit der Reaktion $C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2CH_4$ verknüpfte Entropieänderung ($\Delta S = -51 \text{ cal/Grad Mol}$) läßt diese Reaktion erst bei sehr niedrigen Temperaturen thermodynamisch günstig werden. Man erwartet deswegen, daß der überschüssige Kohlenstoff in C-Sternen im chemischen Gleichgewicht bei höheren Temperaturen, bei denen aber Wasserstoff noch nicht vollständig dissoziiert ist, hauptsächlich das Azetylen C_2H_2 bildet.

Die Möglichkeit einer Bildung von CH_4 ist nur für Planetenatmosphären von Interesse; entsprechendes gilt ebenfalls für NH_3 .

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Tabelle 3.3: Häufige Teilchensorten der häufigen Elemente im chemischen Gleichgewicht bei C-Sternen

H	H ₂	CO	C ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	(CH ₄)	N ₂	CN	HCN
(NH ₃)	SiS	CS	Fe	Mg					

Alle diese Überlegungen beziehen sich, wie im Fall der sauerstoffreichen Mischung, nur auf die jeweils *häufigsten* Moleküle eines Elements. Daneben entstehen im chemischen Gleichgewicht immer auch noch in kleineren Mengen zahlreiche weitere Moleküle mit geringeren Bindungsenergien.

3.4 Grenzkurven für Dissoziation

Die vorangehenden qualitativen Überlegungen ergänzen wir durch einige mehr quantitative Näherungsrechnungen. Zunächst interessieren wir uns für die Dissoziation des Wasserstoffs. Diese ist für die Chemie der Gasphase sehr wichtig, da eine größere Zahl freier Wasserstoffatome in der Gasphase wegen ihrer hohen Reaktivität stark reduzierend wirkt.

3.4.1 Dissoziation von H_2

Der Gesamtdruck P des Gases ist wegen der geringen Häufigkeit der Elemente schwerer als He in guter Genauigkeit durch

$$P = p_H + p_{H_2} + p_{He} = (1 + \epsilon_{He}) p_H + (1 + 2\epsilon_{He}) p_{H_2} \quad (111)$$

gegeben, vorausgesetzt die Temperatur bleibt niedrig genug, daß H-Ionisation keine Rolle spielt. ϵ_{He} ist die Heliumhäufigkeit nach Teilchenzahl.

Grenzkurven für Dissoziation

Für den Partialdruck des H_2 Moleküls gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}}^2 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_p(\text{H}_2). \quad (112)$$

Man kann offensichtlich den Zustand, in dem die Teilchendichte der H_2 -Moleküle gerade ebensogroß wie die Teilchendichte der freien H-Atome ist, als Grenze zwischen dem Bereich starker Dissoziation ($p_{\text{H}} \gg p_{\text{H}_2}$) und starker Assoziation ($p_{\text{H}_2} \gg p_{\text{H}}$) auffassen. Auf dieser Grenze gilt wegen $p_{\text{H}} = p_{\text{H}_2}$ und (112)

$$p_{\text{H}} = K_p^{-1}(\text{H}_2) = p_{\text{H}_2}.$$

Mit (111) folgt dann auf der Grenze

$$P = (1 + \epsilon_{\text{He}}) p_{\text{H}} + (1 + 2\epsilon_{\text{He}}) p_{\text{H}} = (2 + 3\epsilon_{\text{He}}) K_p^{-1}(\text{H}_2). \quad (113)$$

Die Massenwirkungskonstante ist eine bekannte Funktion der Temperatur, sodaß diese Gleichung die Gleichung der Grenzkurve in der p - T -Ebene darstellt, die die Bereiche starker und schwacher Dissoziation voneinander trennen. Die Grenzkurve ist in Abb. 3.10 gezeigt.

Grenzkurven für Dissoziation

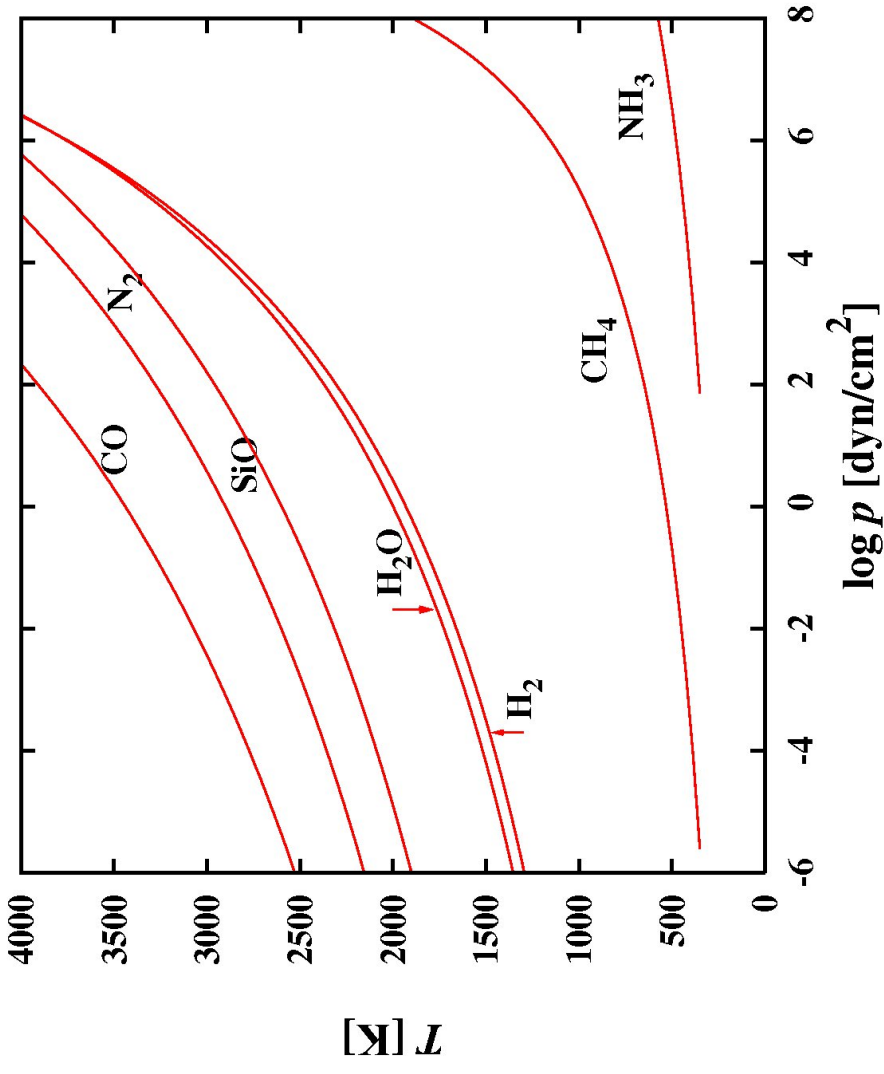


Abbildung 3.10: Grenzkurven für Dissoziation der häufigen Moleküle in der sauerstoffreichen Elementmischung

3.4.2 Die sauerstoffreiche Elementmischung

Das Molekül CO kann wegen seiner hohen Bindungsenergie offensichtlich erst dann anfangen zu dissoziieren, wenn der Wasserstoff bereits praktisch vollständig dissoziiert ist. Dann gilt für den Gesamtdruck

$$P = p_{\text{H}} + p_{\text{He}} = (1 + \epsilon_{\text{He}}) p_{\text{H}}. \quad (114)$$

Bei niedrigen Temperaturen bindet in der sauerstoffreichen Elementmischung das CO den gesamten Kohlenstoff. Als Grenze der CO-Dissoziation fassen wir deswegen zweckmäßigerweise den Zustand auf, in dem die Teilchendichte von CO gleich der Dichte der freien C Atome ist, denn andere Verbindungen können bei der hohen Temperatur weder der Kohlenstoff noch der Sauerstoff eingehen. Aus dem Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{C}} p_{\text{O}} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = p_{\text{C}} p_{\text{O}} K_p(\text{CO})$$

folgt, daß auf der Grenzlinie

$$p_{\text{O}} = K_p^{-1}(\text{CO}).$$

Für den Partialdruck des Sauerstoffs gilt auf der Grenzlinie

$$p_{\text{O}} = (\epsilon_{\text{O}} - \frac{1}{2}\epsilon_{\text{C}}) P_{\text{H}} = \frac{(2\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}}) P}{2(1 + \epsilon_{\text{He}})}.$$

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Es folgt dann als Gleichung der Grenzkurve für CO-Dissoziation

$$P = \frac{2(1 + \epsilon_{\text{He}})}{(2\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}}) K_p(\text{CO})}. \quad (115)$$

Völlig analog enthält man die Grenzkurven für die N₂-Dissoziation

$$P = \frac{2(1 + \epsilon_{\text{He}})}{\epsilon_{\text{N}} K_p(\text{N}_2)} \quad (116)$$

und die SiO-Dissoziation

$$P = \frac{(1 + \epsilon_{\text{He}})}{(\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}} - \frac{1}{2}\epsilon_{\text{Si}}) K_p(\text{SiO})}. \quad (117)$$

Diese sind in Abb. 3.10 gezeigt. In der letzten Gleichung tritt die Differenz $\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}}$ deswegen auf, weil sich SiO erst dann bildet, wenn bereits praktisch aller Kohlenstoff im CO gebunden ist und dabei die entsprechende Menge Sauerstoff verbraucht wurde, sodaß nur noch der überschüssige Sauerstoff für die SiO-Bildung verfügbar ist.

Die sauerstoffreiche Elementmischung

Der Sauerstoff verbindet sich bei niedrigeren Temperaturen mit dem Wasserstoff zum H_2O . Da das zweite H Atom im H_2 etwas fester gebunden ist als das H im OH (vergl. Abb. 3.7), hat das Wassermolekül immer eine etwas größere Häufigkeit als das OH Molekül. Für die Bildung von H_2O aus O und H_2 gilt das Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}}^2 p_{\text{O}} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_p(\text{H}_2\text{O}).$$

Die Grenzkurve für die Bildung von H_2O definieren wir durch $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{O}}$ und erhalten als deren Gleichung

$$p_{\text{H}} = K_p^{-\frac{1}{2}}(\text{H}_2\text{O}).$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz für die H_2 -Dissoziation und Gl. (111) für den Druck folgt für die Grenzkurve endgültig

$$P = (1 + \epsilon_{\text{He}}) K_p^{-\frac{1}{2}}(\text{H}_2\text{O}) + (1 + 2\epsilon_{\text{He}}) \frac{K_p(\text{H}_2)}{K_p(\text{H}_2\text{O})}. \quad (118)$$

Diese Grenzkurve ist ebenfalls in Abb. 3.10 gezeigt. Sie fällt nahezu mit der Grenzkurve für H_2 -Dissoziation zusammen.

3.4.3 Niedrige Temperatur und hoher Druck

Diese Bedingungen trifft man in Planetenatmosphären wie bei Jupiter und Saturn an. Nach dem [le Chatelierschen Prinzip des kleinsten Zwanges](#) wandelt sich bei hohem Druck in einer wasserstoffreichen Umgebung im chemischen Gleichgewicht das CO in Methan um



weil dies die Teilchenzahl erniedrigt und einen großen Beitrag zur Entropieänderung ΔS liefert. Die Reaktion ist nicht stark exotherm und wird deswegen durch ein großes ΔS behindert, was aber nach Gl. (109) durch hohen Druck wettgemacht werden kann.

Entsprechend wandelt sich das N_2 in Ammoniak um



Niedrige Temperatur und hoher Druck

Das Massenwirkungsgesetz für die erste Reaktion lautet

$$\frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3} = K_p = \frac{K_p(\text{CH}_4) K_p(\text{H}_2\text{O})}{K_p(\text{CO}) K_p^3(\text{H}_2)}.$$

Die Konstanten K_p auf der rechten Seite sind die Massenwirkungskonstanten für die Bildung der betreffenden Moleküle aus den freien Atomen. Auf der Grenzkurve für die Umwandlung von CO in CH₄ gilt $p_{\text{CO}} = p_{\text{CH}_4}$. Bei niedriger Temperatur ist der Sauerstoff, soweit er nicht im CO gebunden ist, im Wasserdampf gebunden und H ist zum H₂ assoziiert (vergl. Abb. 3.10). Deswegen gilt auf der Grenzkurve bei der sauerstoffreichen Elementmischung

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}}) 2 p_{\text{H}_2}.$$

und für die Grenzkurve folgt

$$P = p_{\text{H}_2} = \sqrt{2(\epsilon_{\text{O}} - \epsilon_{\text{C}}) \frac{K_p(\text{CO}) K_p^3(\text{H}_2)}{K_p(\text{CH}_4) K_p(\text{H}_2\text{O})}}. \quad (119)$$

Niedrige Temperatur und hoher Druck

Das Massenwirkungsgesetz für die Bildung von Ammoniak lautet

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{K_p^2(\text{NH}_3)}{K_p(\text{N}_2) K_p^3(\text{H}_2)}.$$

Die Massenwirkungskonstanten beziehen sich hier wieder auf die Bildung der entsprechenden Moleküle aus den freien Atomen. Wir definieren die Grenzkurve durch $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{N}_2}$. Auf dieser gilt

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{1}{3} \epsilon_{\text{N}} \cdot 2 p_{\text{H}_2}$$

und es folgt für die Grenzkurve

$$P = p_{\text{H}_2} = \frac{2}{3} \epsilon_{\text{N}} \frac{K_p(\text{N}_2) K_p^3(\text{H}_2)}{K_p^2(\text{NH}_3)} \quad (120)$$

Diese Grenzkurven sind ebenfalls in Abb. 3.10 gezeigt.

3.4.4 Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Die kohlenstoffreiche Elementmischung in den normalen C-Sternen unterscheidet sich von der üblichen in normalen Sternen nur durch, daß die Kohlenstoffhäufigkeit etwa auf die doppelte Häufigkeit von Sauerstoff angewachsen ist. Alle anderen Elemente sind in ihrerer Häufigkeit nicht wesentlich verändert. Die Grenzkurven für Dissoziation von H_2 , CO und N_2 sind die gleichen wie bei der normalen Elementmischung. H_2O und SiO kommen hier aber praktisch nicht vor, da der Sauerstoff im CO gebunden ist.

Der überschüssige Kohlenstoff bildet Verbindungen mit sich selbst und H . Bei Temperaturen oberhalb von 1000 K werden hauptsächlich C_2H_2 und C_2H gebildet; letzteres vor allem, wenn reichlich freier Wasserstoff H vorhanden ist.

Als erstes betrachten wir die Bildung von C_2 . Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt

$$p_{\text{C}_2} = p_{\text{C}}^2 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_p(\text{C}_2).$$

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Als Grenze für die Dissoziation von C_2 in C setzen wir $p_{C_2} = p_C$ fest. Dann gilt auf dieser Grenze

$$p_C = K_p^{-1}(C_2).$$

Andererseits liegt auf dieser Grenze ein Drittel des verfügbaren Kohlenstoffs, also der nicht in CO gebundene Teil, als freies C Atom vor, die anderen zwei Drittel als C_2 Molekül. Deswegen gilt

$$p_C = \frac{1}{3}(\epsilon_C - \epsilon_O)(p_H + 2p_{H_2}).$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz für die H_2 -Dissoziation ergibt sich eine quadratische Gleichung für p_H mit der Lösung

$$p_H = \frac{1}{2K_p(H_2)} \left[\sqrt{1 + \frac{12K_p(H_2)}{(\epsilon_C - \epsilon_O)K_p(C_2)} - 1} \right]. \quad (121)$$

Damit kann auch p_{H_2} und dann nach (111) der Gesamtdruck P als Funktion der Temperatur längs der Grenzkurve berechnet werden. Diese Kurve ist in Abb. 3.11 gestrichelt gezeigt.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

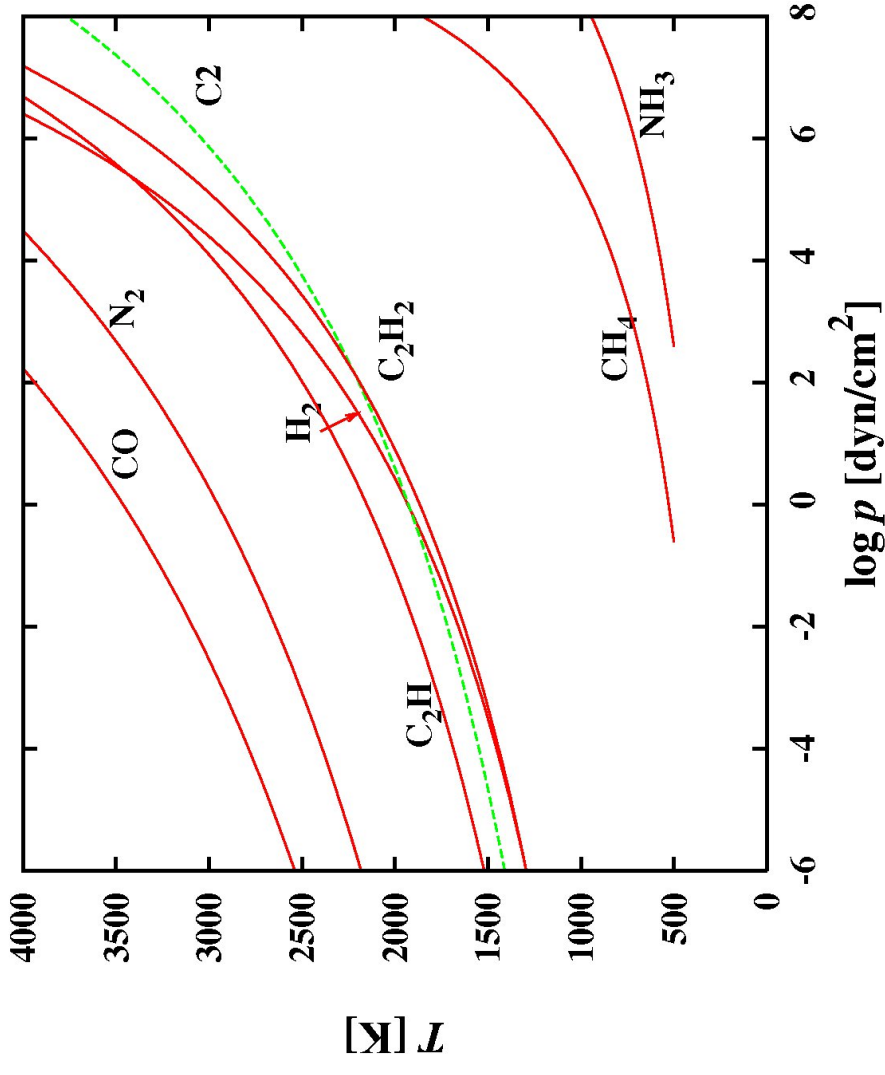


Abbildung 3.11: Grenzkurven für Dissoziation der häufigen Moleküle in der kohlenstoffreichen Elementmischung

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Das Massenwirkungsgesetz für die Bildung von C_2H aus C und H lautet

$$p_{C_2H} = p_C^2 p_H e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_p(C_2H). \quad (122)$$

Wir definieren als Grenze für die Dissoziation von C_2H , wenn die Teilchendichten von C_2H und freiem C einander gleich sind. Dann liegt wiederum ein Drittel des verfügbaren Kohlenstoffs als freies C Atom vor. Ferner nehmen wir an, daß der Wasserstoff auf der Grenzkurve überwiegend dissoziiert ist. Dann gilt

$$p_C = \frac{1}{3}(\epsilon_C - \epsilon_O)p_H \quad \text{und} \quad P_H = \frac{p}{1 + \epsilon_{He}}$$

Damit folgt

$$P = (1 + \epsilon_{He}) \left(\frac{3}{(\epsilon_C - \epsilon_O)K_p(C_2H)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (123)$$

Diese Grenzkurve ist in Abb. 3.11 gezeigt. Ein Vergleich mit der Grenzkurve für C_2 zeigt, daß C_2H bei höherer Temperatur als C_2 gebildet wird, sodaß C_2 immer eine geringere Häufigkeit als C oder C_2H hat.

Die kohlenstoffreiche Elementmischung

Wir betrachten jetzt die Grenzkurve für die Dissoziation von C_2H_2 in C_2H und H. Das Massenwirkungsgesetz lautet für diese Reaktion

$$p_{\text{C}_2\text{H}_2} = p_{\text{C}}^2 p_{\text{H}}^2 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = K_p(\text{C}_2\text{H}_2).$$

Dividiere durch (122) und nehme an, daß auf der Grenzkurve $p_{\text{C}_2\text{H}_2} = p_{\text{C}_2\text{H}}$ gilt. Es folgt

$$p_{\text{H}} = \frac{K_p(\text{C}_2\text{H})}{K_p(\text{C}_2\text{H}_2)}. \quad (124)$$

(111) und (112) legen dann die Grenzkurve fest. Sie ist in Abb. 3.11 gezeigt. Der Kohlenstoff bildet, soweit er nicht im CO gebunden ist, in der Atmosphäre und der äußeren Hülle der Sterne Azetylen. Bei höherer Temperatur ist in einem gewissen Übergangsbereich ein H-Atom abdissoziiert und bei noch höherer Temperatur sind hauptsächlich freie C Atome vorhanden.

Die Grenzkurven für die Umwandlung des CO in H_2O und CH_4 bei hohem Druck und niedriger Temperatur sind in der kohlenstoffreichen Elementmischung ebenfalls durch (119) und (120) gegeben, nur daß in (119) ϵ_{C} und ϵ_{O} miteinander zu vertauschen sind. Diese Grenzkurven sind ebenfalls in Abb. 3.11 gezeigt.

3.5. Berechnung von Dissoziationsgleichgewichten

In astrophysikalischen Problemen hat man es meistens mit der Situation zu tun, daß der Druck P und die Temperatur T in einem Gas vorgegeben sind und daß die chemische Zusammensetzung für ein Gemisch mit gegebener Elementhäufigkeit berechnet werden soll. Der gesamte Druck ist im idealen Gas die Summe der Partialdrücke p_i der einzelnen Komponenten i in dem Gemisch

$$P = \sum_{\text{alle Moleküle } i} p_i. \quad (125)$$

Vorgegeben sind die Elementhäufigkeiten ϵ_i relativ zu Wasserstoff. Im Zustand des chemischen Gleichgewichts kommen in dem Gas alle Moleküle vor, die aus diesen Elementen gebildet werden können und die bei der gegebenen Temperatur auch stabil sind. Es sollen die Partialdrücke dieser Moleküle bestimmt werden.

3.5.1 Aufbau einer Sternatmosphäre

Eine wichtige und typische Anwendung ist die Berechnung der Druckschichtung und der Zusammensetzung des Gases in einer ebenen, hydrostatischen Sternatmosphäre.

Im ebenen Fall wird als Koordinate die z -Richtung eines kartesischen Koordinatensystems verwendet, die parallel zur radial auswärts gerichteten Richtung der Sternoberfläche orientiert ist. Die Ausdehnung der Atmosphäre wird als klein gegenüber dem Sternradius R_* vorausgesetzt. Dann ist die lokale Schwerebeschleunigung praktisch konstant gleich

$$g = \frac{GM_*}{R_*^2}. \quad (126)$$

Es müssen die Differentialgleichungen für den Druck

$$\frac{dP}{dz} = -g\rho(1 - \Gamma) \quad (127)$$

und für die optische Tiefe τ_H

$$\frac{d\tau_H}{dz} = -\rho\kappa_H \quad (128)$$

gelöst werden.

Die Temperatur ist z.B. in der Eddingtonapproximation durch

$$T^4 = \frac{1}{2} T_{\text{eff}}^4 \left(1 + \frac{3}{2} \tau_H \right) \frac{\kappa_J}{\kappa_B}. \quad (129)$$

gegeben. Im Rahmen der Eddingtonnäherung ist der Massenextinktionskoeffizient κ_H durch das Rosselandmittel κ_R zu approximieren und $\kappa_J = \kappa_B$ zu setzen. Das Verhältnis Γ von Strahlungs- zu Schwerebeschleunigung ist

$$\Gamma = \frac{L_*}{4\pi cGM_*} \kappa_H. \quad (130)$$

Die Gleichungen hängen von den Eigenschaften des Materials in der Sternatmosphäre durch die Zustandsgleichung und den gemittelten Extinktionskoeffizienten

$$P = P(\varrho, T) \\ \kappa_R = \kappa_R(\varrho, T)$$

ab. In beide gehen die Häufigkeiten der Atome und Moleküle im Gas ein, d.h., deren Berechnung erfordert die Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts.

Aufbau einer Sternatmosphäre

Die Zustandsgleichung ist bei normalen Sternen die ideale Gasgleichung

$$P = \varrho \sqrt{\frac{kT}{\mu m_{\text{H}}}} \quad (131)$$

Die Dichte ist

$$\varrho = \sum_i M_i m_{\text{H}} n_i. \quad (132)$$

Hierin sind n_i die Teilchendichten der einzelnen Spezies und M_i ihre Molekulargewichte. Das mittlere Molekulargewicht μ muß aus

$$\mu = \varrho / m_{\text{H}} \sum_i n_i \quad (133)$$

berechnet werden.

Auf die Berechnung von κ_{R} gehen wir hier nicht ein; die Opazität sei bekannt.

Aufbau einer Sternatmosphäre

Die beiden Differentialgleichungen für P und τ_R zusammen mit den beiden Materialfunktionen $P(\varrho, T)$ und $\kappa_R(\varrho, T)$ sind ein gekoppeltes, nicht-lineares Differentialgleichungssystem, für P und T , das numerisch gelöst werden muß. Ihre Lösung erfordert die Vorgabe von Randbedingungen. Das sind im vorliegenden Fall die Bedingungen

$$\lim_{z \rightarrow \infty} P = 0, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \tau_H = 0. \quad (134)$$

Während der numerischen Lösung der Differentialgleichungen muß in jedem Rechenschritt für den aktuellen Wert von P und T das chemische Gleichgewicht in der Sternatmosphäre berechnet werden.

In tieferen Schichten ($\tau_H > 1$) wird die Temperaturschichtung durch konvektiven Energietransport bestimmt. Das wird hier nicht berücksichtigt.

Aufbau einer Sternatmosphäre

Die Sterneigenschaften gehen in die Gleichungen nur in Form der beiden Parameter g und T_{eff} ein. Das gilt auch für Γ (wegen $\Gamma = 4\pi\sigma T_{\text{eff}}^4 \kappa_H / (cg)$). Der Einfluß der Strahlungsbeschleunigung auf die Druckschichtung in der Atmosphäre ist bei heißen Sternen sehr groß, bei kühlen Sternen ($T_{\text{eff}} \lesssim 10\,000\text{ K}$) dagegen vernachlässigbar.

Abbildung 3.12 zeigt Druckschichtungen in Hauptreihensternen ($g \approx 10^4\text{ cm s}^{-2}$) für Effektivtemperaturen von 3 000 (Spektraltyp M) bis 9 000 K (Spektraltyp F).

Abbildung 3.13 zeigt Druckschichtungen in Sternen auf dem Riesenast ($g \approx 10^0\text{ cm s}^{-2}$) für Effektivtemperaturen von 3 000 (Spektraltyp M) bis 5 000 K (Spektraltyp K).

Moleküle werden in den Atmosphären bei $T_{\text{eff}} \lesssim 4\,500\text{ K}$ beobachtet.

Aufbau einer Sternatmosphäre

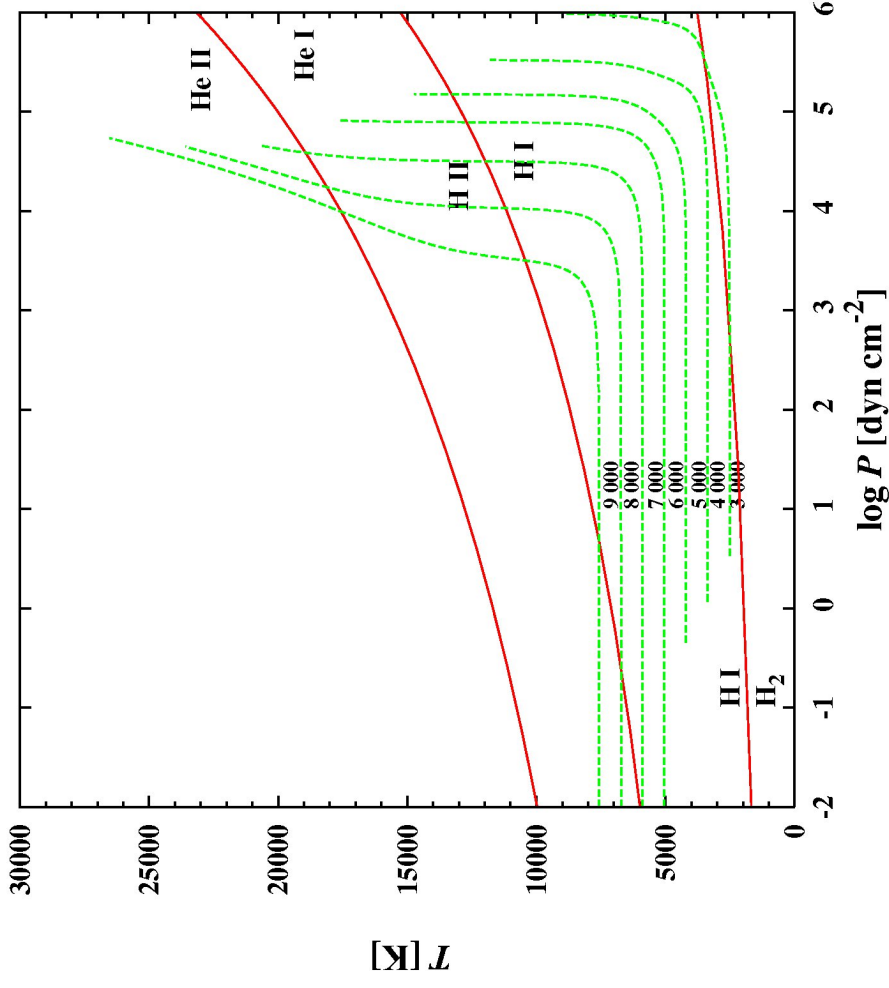


Abbildung 3.12: Temperatur- und Druckverlauf in der Atmosphäre von Hauptreihensternen ($g = 10^4 \text{ cm s}^{-2}$).

Aufbau einer Sternatmosphäre

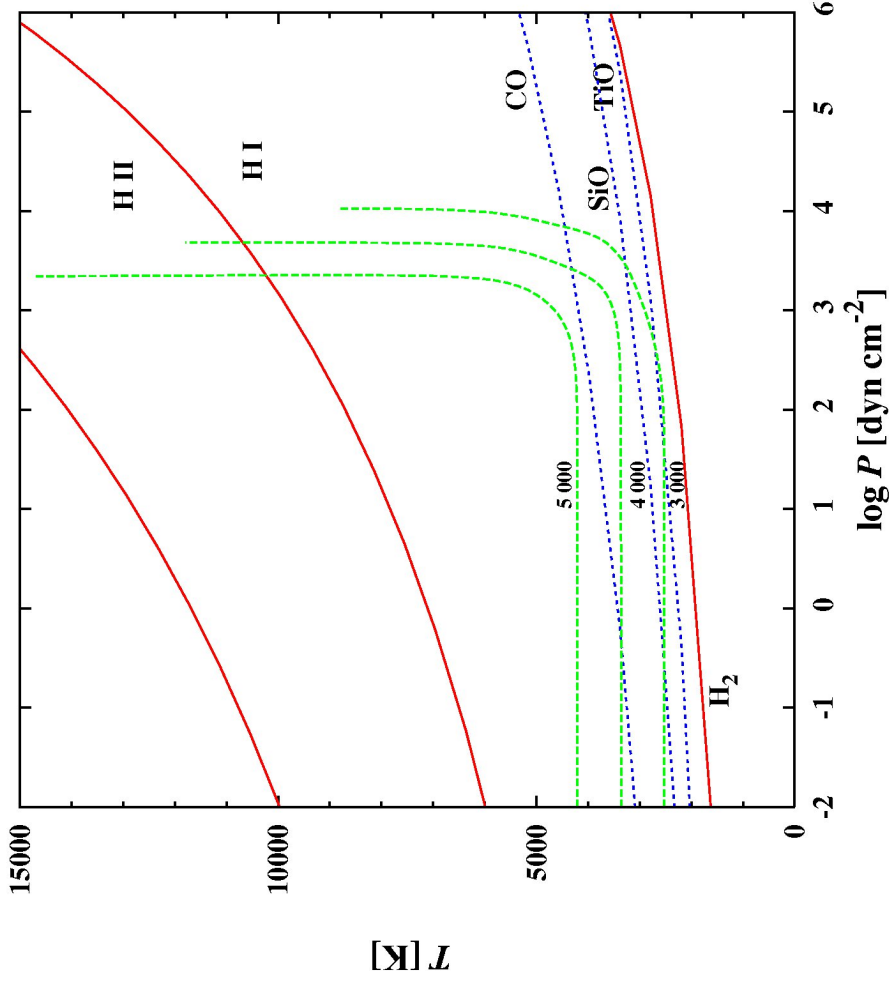


Abbildung 3.13: Temperatur- und Druckverlauf in der Atmosphäre von Riesensternen ($g = 1 \text{ cm s}^{-2}$).

3.5.2 Das Grundgleichungssystem

Man definiert zunächst einen fiktiven Druck P_{H} aller H-Kerne. Das ist derjenige Druck des Wasserstoffs, wie er sich einstellen würde, wenn alle H Atome im Gas als freie Atome vorlägen. Für diesen gilt

$$P_{\text{H}} = \sum_{\substack{\text{alle Moleküle } i \\ \text{mit H}}} j_i p_i, \quad (135)$$

wobei p_i der Partialdruck eines H-haltigen Moleküls i ist und j_i die Anzahl der H-Atome in diesem Molekül. Beispielsweise ist $j = 1$ für das freie H-Atom selbst, $j = 2$ für das H_2 Molekül oder das H_2O Molekül, $j = 3$ für NH_3 usw.

Das Grundgleichungssystem

Weiterhin definiert man entsprechend die fiktiven Partialdrucke P_k aller Elemente k , wie sie wären wenn das Element k vollständig als freies Atom vorläge

$$P_k = \sum_{\substack{\text{alle Moleküle } i \\ \text{mit Element } k}} j_{k,i} P_i \cdot \quad (136)$$

$j_{k,i}$ ist hierin die Anzahl der Atome des Elements k im i -ten Molekül. Beispielsweise wäre $j_{k,i} = 2$ für C_2H_2 , wenn k der Index für das Element C ist oder $j_{k,i} = 1$ für H_2O , wenn k der Index für das Element O ist. Für diese fiktiven Partialdrucke P_k gilt offensichtlich

$$P_k = \epsilon_k P_H \cdot \quad (137)$$

Sie sind eindeutig durch P_H und die vorgegebenen Elementhäufigkeiten ϵ_i (nach Teilchenzahl) relativ zu H bestimmt.

Das Grundgleichungssystem

Die Partialdrucke der Moleküle sind im chemischen Gleichgewicht durch das Massenwirkungsgesetz

$$p_i = \prod_k \bar{p}_k^{j_{k,i}} e^{-\Delta G_i/kT}, \quad (138)$$

bestimmt, wobei die \bar{p}_k die Partialdrucke der freien Atome der Elemente k bedeuten. Die ΔG_i sind für die vorgegebene Temperatur zu berechnen.

Wir denken uns das Massenwirkungsgesetz in alle Gleichungen (125), (135) und (136) eingesetzt. Dann treten in diesen auf der rechten Seite nur noch die unbekanntten Partialdrucke \bar{p}_k der freien Atome auf. Auf den linken Seiten tritt nur die unbekanntte Größe P_H auf. Wenn wir K verschiedene Elemente in dem Gemisch haben, dann sind die Gleichungen (125), (135) und (136) ein stark nichtlineares System von $K+1$ Gleichungen für die Partialdrucke \bar{p}_k ($k = 1, \dots, K$) und für die Hilfsgröße P_H . Wenn dieses System gelöst ist, dann können die Partialdrucke p_i sämtlicher anderen Moleküle in dem Gemisch nach (138) berechnet werden. Die Größe P_H hat eigentlich keine Bedeutung; sie wird in der Rechnung nur benötigt um die Bedingung (125) zu erfüllen.

Das Grundgleichungssystem

Falls bei höheren Temperaturen auch Ionen auftreten, dann muß zu den vorangehenden Gleichungen noch eine Gleichung für die Ladungsneutralität hinzugefügt werden

$$0 = \sum_{\text{alle Ionen } i} Z_i p_i. \quad (139)$$

Z_i ist die Ladung der Ionen, also beispielsweise $Z_i = -1$ für freie Elektronen und H^- oder $Z_i = +1$ für Ionen wie H^+ . Die rechte Seite enthält alle positiven und negativen Ionen und die freien Elektronen. Diese Gleichung legt die Teilchendichte n_e der freien Elektronen fest; sie muß zusammen mit den übrigen Gleichungen gelöst werden und der daraus resultierende Elektronendruck p_e liefert anschließend mit dem Massenwirkungsgesetz (in diesem Zusammenhang auch Saha-Gleichung genannt) die Partialdrucke der Ionen.

Das Grundgleichungssystem

Wenn die Temperaturen nicht sehr hoch sind (etwa $T \lesssim 2000 \text{ K}$), und Ionen dementsprechend keine Rolle spielen, dann läßt man diese Gleichung am besten ganz weg, da bei niedrigen Temperaturen der Elektronendruck p_e extrem klein wird und dies unter Umständen zu Problemen mit der numerischen Genauigkeit führt. Das entsprechende Problem kann bei sehr niedrigen Temperaturen auch bei den neutralen Teilchen auftreten, wenn man das Massenwirkungsgesetz in der Form (138) benutzt und alle Partialdrücke durch die Partialdrücke der freien Atome ausdrückt, denn diese werden ebenfalls bei sehr niedrigen Temperaturen sehr klein.

Im Folgenden wird eine Methode zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung der Materie in einer Sternatmosphäre angegeben, die sehr einfach und in der numerischen Anwendung auch sehr effektiv ist.

3.5.3 Das reine H-He-Gemisch

Es ist nützlich, zunächst den allereinfachsten Fall zu betrachten, nämlich das reine H-He Gemisch. Diese beiden Elemente haben die größte Häufigkeit, sodaß deren Verhalten die Zustandsgleichung des Gas praktisch allein bestimmt.

Bei niedrigen Temperaturen, bei denen Ionisation keine Rolle spielt, treten nur die freien Atome H, He und das Molekül H₂ auf. Für den Gesamtdruck gilt dann

$$P = p_{\text{H}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{He}} = (1 + \epsilon_{\text{He}})p_{\text{H}} + (1 + 2\epsilon_{\text{He}})p_{\text{H}_2}, \quad (140)$$

da auf ein freies H-Atom ϵ_{He} He-Atome und auf ein H₂ Molekül $2\epsilon_{\text{He}}$ He-Atome entfallen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist der Partialdruck von H₂

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}}^2 K_p(T). \quad (141)$$

Das reine H-He-Gemisch

Einsetzen in (140) ergibt folgende quadratische Gleichung für den Partialdruck der H-Atome

$$p_H^2 + \frac{1 + \epsilon_{\text{He}}}{(1 + 2\epsilon_{\text{He}})K_p} p_H - \frac{P}{(1 + 2\epsilon_{\text{He}})K_p} = 0. \quad (142)$$

Die Gleichung wird gelöst durch

$$p_H = A(\sqrt{1 + B} - 1) \quad (143)$$

mit

$$A = \frac{1 + \epsilon_{\text{He}}}{2(1 + 2\epsilon_{\text{He}})K_p}, \quad B = \frac{4(1 + 2\epsilon_{\text{He}})K_p P}{(1 + \epsilon_{\text{He}})^2}. \quad (144)$$

Da alle anderen Elemente sehr viel geringere Häufigkeiten als der Wasserstoff haben, können in Verbindungen dieser Elemente mit H auch nur völlig unbedeutende Teile des Wasserstoffs gebunden sein. Für die meisten Zwecke reicht es deswegen aus, bei der Berechnung der Partialdrücke von H und H₂ die gegenwärtige Näherung zu verwenden.

Das reine H-He-Gemisch

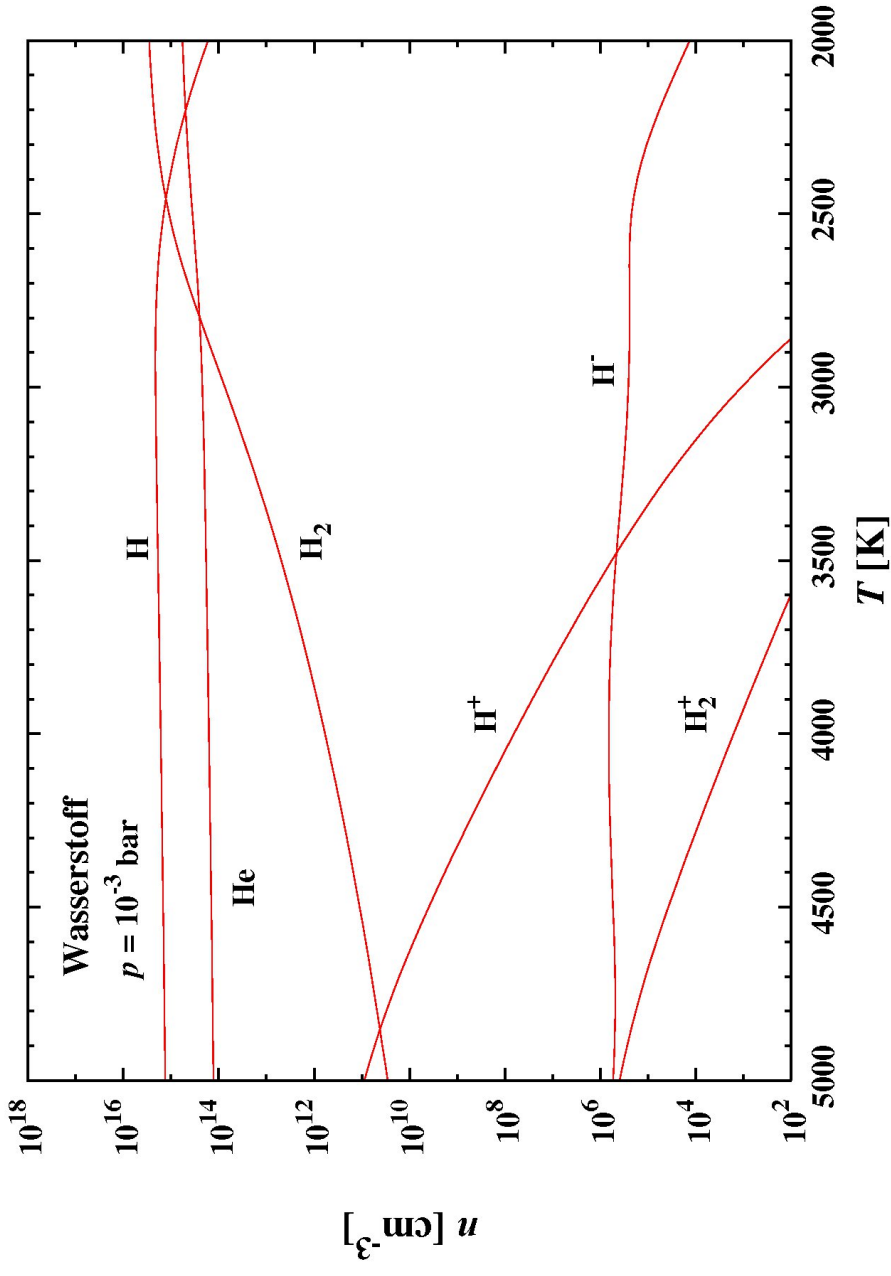


Abbildung 3.14: Variation der Häufigkeiten von H, He und H_2 mit der Temperatur im Temperaturbereich relevant für kühle Sternatmosphären und bei einem typischen Druck von $P = 10^3 \text{ dyn cm}^{-2}$.

3.5.4 Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Bei der Berechnung der Häufigkeiten von Verbindungen der selteneren Elemente wie C, N, O, ... kann man ausnutzen, daß eine klare Hierarchie der Elementhäufigkeiten existiert (vergl. Abb. 3.1). Nur einige wenige Elemente sind einigermaßen häufig, der Rest hat eine sehr kleine Häufigkeit. Die Elemente mit deutlich geringerer Häufigkeit als das gerade betrachtete Element können höchstens einen kleinen Teil dieses Elements binden und spielen für dessen Chemie deswegen keine wesentliche Rolle. Sie können dann entweder ganz vernachlässigt oder mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren iterativ berücksichtigt werden.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Sauerstoff: Im O-reichen Elementgemisch, wie es normalerweise vorliegt, ist das nächst häufigste Element nach H und He der Sauerstoff, der insbesondere, wie in § 3.3.4 festgestellt, die Moleküle CO, H₂O, OH und SiO bildet. Wir können dann

$$\epsilon_O P_H = p_{CO} + p_{OH} + p_{H_2O} + p_O + p_{O,rest}.$$

setzen. Die Größe $p_{O,rest}$ ist der Beitrag aller sonstigen Verbindungen von O mit Elementen seltener als O und H (und C)

$$p_{O,rest} = 2p_{CO_2} + p_{SiO} + 2p_{SiO_2} + \dots$$

Die Summe der Partialdrücke dieser Moleküle ist klein gegenüber der Summe der Partialdrücke der häufigen O-haltigen Moleküle.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Mit dem Massenwirkungsgesetz

$$p_{\text{OH}} = p_{\text{O}} p_{\text{H}} K_p(\text{OH}) \quad , \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{O}} p_{\text{H}}^2 K_p(\text{H}_2\text{O})$$

ergibt sich

$$p_{\text{O}} = \frac{\epsilon_{\text{O}} P_{\text{H}} - p_{\text{CO}} - p_{\text{O,rest}}}{1 + p_{\text{H}} K_p(\text{OH}) + p_{\text{H}}^2 K_p(\text{H}_2\text{O})} \quad (145)$$

Den Partialdruck p_{CO} kennen wir zunächst nicht. In einer sauerstoffreichen Mischung ist aber praktisch aller Kohlenstoff im CO gebunden und wir können in nullter Näherung

$$p_{\text{CO}} = \epsilon_{\text{C}} P_{\text{H}} \quad (146)$$

setzen. Dann ist p_{CO} eine bekannte Größe. $p_{\text{O,rest}}$ kennen wir ebenfalls nicht, wir wissen aber, daß dies klein gegenüber den anderen Größen ist. Wenn aus (145) der Partialdruck p_{O} berechnet ist, dann kann zusammen mit dem bereits berechneten Partialdruck p_{H} der Partialdrucke aller Verbindungen von O und H berechnet werden, im vorliegenden Fall also der von OH und H₂O.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Kohlenstoff: Entsprechend können wir eine Gleichung für den Kohlenstoff formulieren. Im der sauerstoffreichen Elementmischung bildet der Kohlenstoff als häufige Moleküle neben dem CO bei tieferen Temperaturen noch CO₂ und CH₄. Wir erhalten dann folgende Gleichung

$$p_C = \frac{\epsilon_C P_H - p_{C,\text{rest}}}{1 + p_O K_p(\text{CO}) + p_O^2 K_p(\text{CO}_2) + p_H^4 K_p(\text{CH}_4)}, \quad (147)$$

wobei $p_{C,\text{rest}}$ alle anderen, wesentlich weniger häufigen C-Verbindungen enthält (z.B. HCN). Die Partialdrucke p_H und p_O sind bereits bekannt und (147) liefert uns jetzt p_C . Dann können anschließend die Partialdrucke sämtlicher anderen Verbindungen zwischen H, O und C berechnet werden.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Stickstoff: Das nächst häufige Element ist Stickstoff. Dieser verbindet sich hauptsächlich mit sich selbst und bei tieferen Temperaturen mit H zum NH_3 . Nach unserem bisherigen Rezept erhalten wir in diesem Fall wie beim Wasserstoff eine quadratische Gleichung

$$p_{\text{N}}^2 K_p(\text{N}_2) + p_{\text{N}} (1 + p_{\text{H}}^3 K_p(\text{NH}_3)) - (\epsilon_{\text{N}} P_{\text{H}} - p_{\text{N,rest}}) = 0 \quad (148)$$

mit der Lösung

$$p_{\text{N}} = A \left(\sqrt{1 + B} - 1 \right) \quad (149)$$

mit

$$A = \frac{1}{2} (1 + p_{\text{H}}^3 K_p(\text{NH}_3)) \quad (150)$$

$$B = (\epsilon_{\text{N}} P_{\text{H}} - p_{\text{N,rest}}) 4K_p(\text{N}_2) \quad (151)$$

Daraus ergibt sich p_{N} und dann weiter die Partialdrucke aller Verbindungen von N mit sich selbst sowie mit H, C und O.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Silizium: Das Silizium verbindet sich bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff zu SiO und bei tiefen Temperaturen weiter zum SiO₂. Es gilt dann

$$\epsilon_{\text{Si}} P_{\text{H}} = p_{\text{Si}} + p_{\text{SiO}} + p_{\text{SiO}_2} + p_{\text{Si,rest}}$$

$p_{\text{Si,rest}}$ enthält weitere, weniger häufige Si-Moleküle wie beispielsweise das SiS. Es folgt

$$p_{\text{Si}} = \frac{\epsilon_{\text{Si}} P_{\text{H}} - p_{\text{Si,rest}}}{1 + p_{\text{O}} K_p(\text{SiO}) + p_{\text{O}}^2 K_p(\text{SiO}_2)} \quad (152)$$

Daraus ergibt sich p_{Si} und dann weiter die Partialdrucke aller Verbindungen von Si mit sich selbst und mit H, C, N und O.

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Schwefel: Der Schwefel verbindet sich mit O zum SO und mit Si zum SiS. Bei niedriger Temperatur und hoher Dichte wird überwiegend H₂S gebildet. Wir setzen dann

$$\epsilon_S P_H = p_S + p_{SO} + p_{SiS} + p_{H_2S} + p_{S,rest} \quad (153)$$

und erhalten

$$p_S = \frac{\epsilon_S P_H - p_{S,rest}}{1 + p_O K_p(SO) + p_{Si} K_p(SiS) + p_H^2 K_p(H_2S)} \cdot \quad (154)$$

Bei sehr niedrigen Drucken ist das S₂ Molekül ebenfalls häufig und muß in (153) berücksichtigt werden. Man erhält dann statt (154) eine quadratische Gleichung für p_S .

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Eisen: Das Eisen tritt bei höheren Temperaturen in der Gasphase hauptsächlich als freies Atom auf und bildet bei niedriger Temperatur mit dem Wasserdampf das Hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Dann gilt

$$\epsilon_{\text{Fe}} P_{\text{H}} = p_{\text{Fe}} + p_{\text{Fe}(\text{OH})_2} + p_{\text{Fe,rest}}$$

und wir erhalten

$$p_{\text{Fe}} = \frac{\epsilon_{\text{Fe}} P_{\text{H}} - p_{\text{Fe,rest}}}{1 + p_{\text{H}}^2 p_{\text{O}}^2 K_p (\text{Fe}(\text{OH})_2)} \cdot \quad (155)$$

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

Magnesium: Das Magnesium tritt ebenfalls bei höheren Temperaturen in der Gasphase hauptsächlich als freies Atom auf und bildet bei niedriger Temperatur mit dem Wasserdampf das Hydroxid MgOH. Dann gilt

$$\epsilon_{\text{Mg}} P_{\text{H}} = p_{\text{Mg}} + p_{\text{MgOH}} + p_{\text{Mg,rest}}$$

und wir erhalten

$$p_{\text{Mg}} = \frac{\epsilon_{\text{Mg}} P_{\text{H}} - p_{\text{Mg,rest}}}{1 + p_{\text{H}} p_{\text{O}} K_p(\text{MgOH})}. \quad (156)$$

Lösungsverfahren für die sauerstoffreiche Elementmischung

So fortfahrend kann man die entsprechenden Gleichungen für sämtliche interessierenden Elemente in absteigender Häufigkeit der Elemente aufschreiben und nacheinander lösen. Das Prinzip ist folgendes

- Man berücksichtigt explizit nur die häufigsten Moleküle eines Elements. Welche dieses sind, kann aus früheren Rechnungen entnommen werden oder sie können durch Überlegungen, wie sie in §3.3.4 durchgeführt wurden, festgestellt werden.
- Alle selteneren Moleküle werden in entsprechende Größen $p_{el,rest}$ hineingesteckt.

Diese Vorgehensweise setzt allerdings voraus, daß bereits bekannt ist, welche Moleküle mit der größten Häufigkeit auftreten, damit diese in den explizit zu lösenden Gleichungen berücksichtigt werden. Nur dann ist sicher, daß die Größen $p_{el,rest}$ wirklich klein sind. Notfalls muß man zunächst probeweise alle Moleküle eines Elements in einer Testrechnung mitnehmen und dann entscheiden, welche explizit berücksichtigt werden müssen.

3.5.5 Iterative Lösung des Gleichungssystems

Eine erste Näherung für die chemische Zusammensetzung im Gas erhält man, wenn man die kleinen Größen $p_{\text{el,rest}}$ in allen Gleichungen gleich null setzt und für CO die Näherung (146) verwendet. Bei nicht allzu-großen Ansprüchen an die Genauigkeit ist man damit bereits fertig.

Bei Bedarf kann diese Lösung leicht iterativ verbessert werden. Nach dem ersten Durchgang durch alle Gleichungen sind die Partialdrucke sämtlicher freien Atome bekannt und es können die Partialdrucke aller Moleküle berechnet werden, und zwar auch solcher Moleküle, die in die Größen $p_{\dots,\text{rest}}$ hineingesteckt und beim ersten Durchgang durch sämtliche Gleichungen bei der Ermittlung der Partialdrucke der freien Atome vernachlässigt wurden. In einem nächsten Rechenschritt können dann diese Größen bei der Berechnung der Partialdrucke p_{H} , p_{O} , p_{C} , ... berücksichtigt und für CO der Partialdruck verwendet werden, der sich aus p_{O} , p_{C} und dem Massenwirkungsgesetz errechnet, und dadurch eine verbesserte Lösung erzeugt werden. Das kann man bis zur Konvergenz wiederholen.

Iterative Lösung des Gleichungssystems

Eine praktische Rechnung läuft dann folgendermaßen ab

- Zum Start setzt man die Größen

$$p_{\dots, \text{rest}} = 0$$

und für CO verwendet man die Startschätzung (146).

- Man löst nacheinander die Gleichungen (143), (145), (147), (149), (152), ..., (156) und eventuell Gleichungen für weitere Elemente.
- Man berechnet die Partialdrucke sämtlicher Moleküle.
- Man testet ab dem zweiten Iterationsschritt für jedes Element, ob die Änderung des Partialdrucks die Bedingung

$$\left| \frac{p_{\text{neu}} - p_{\text{alt}}}{p_{\text{alt}}} \right| < \epsilon$$

mit einer Fehlerschranke ϵ (z.B. $\epsilon = 10^{-6}$) erfüllt. Wenn das nicht erfüllt ist, dann berechnet man die $p_{\dots, \text{rest}}$ und wiederholt die Rechnung ab 2).

Iterative Lösung des Gleichungssystems

Dieses Iterationsverfahren konvergiert erfahrungsgemäß sehr schnell, üblicherweise nach 6-8 Schritten bei einem vollständigen Neustart. Falls für eine Reihe dicht beieinander liegender p - T -Kombinationen die molekulare Zusammensetzung berechnet werden soll, dann kann man beim Iterationsstart die Werte der $p_{\text{rest},...}$ aus der letzten Berechnung verwenden. Das beschleunigt in vielen Fällen die Konvergenz.

3.5.6 Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

Die Abb. 3.15 bis 3.22 zeigen Ergebnisse der Berechnung von Molekühlhäufigkeiten für die sauerstoffreiche Elementmischung in Sternatmosphären. Dargestellt sind Ergebnisse für eine **Isobare**, d.h., eine Schar von Zuständen mit festgehaltenem Druck und variierender Temperatur. Der Temperaturbereich variiert in dem Bereich von 5 000 K bis 2 000 K, der für kühle Sternatmosphären von Interesse ist. Der Druck ist gleich einem typischen Druck von $P = 10^3 \text{ dyn cm}^{-2}$ in der Photosphäre von Sternen auf dem Riesenast gewählt (siehe Abb. 3.13).

Die folgenden Resultate beziehen sich auf die kosmische Standardmischung der Elemente bei Pop I Sternen. Die solare Elementmischung ist dafür repräsentativ.

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

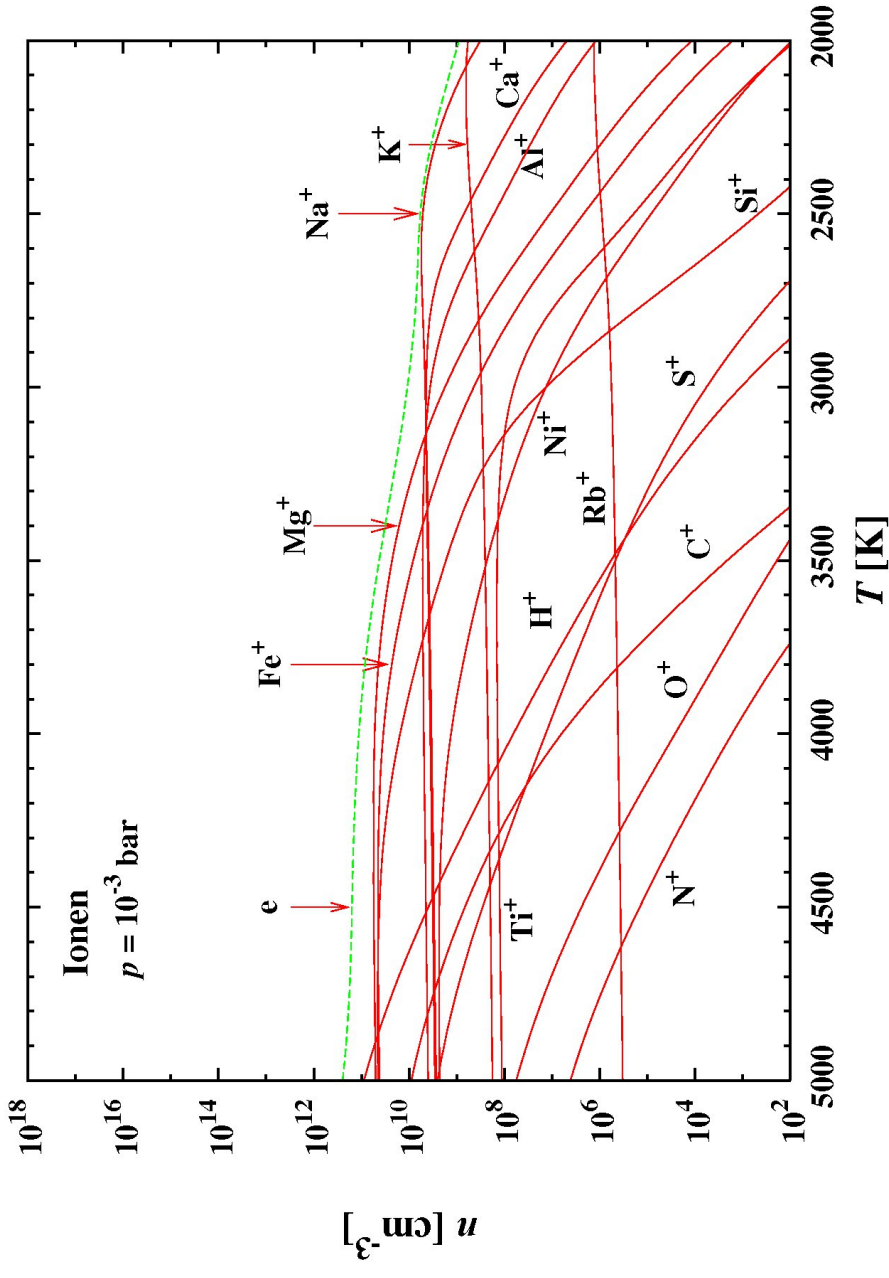


Abbildung 3.15: Freie Elektronen und ihre Lieferanten in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

Abbildung 3.15 zeigt die Elektronendichte und die Ionendichten einiger wichtiger Elemente. Die Kenntnis der Elektronendichte wird benötigt, um mittels

$$p_{\text{H}^-} = p_{\text{H}} p_{\text{e}} e^{-\Delta G(\text{H}^-)/RT} \quad (157)$$

die Teilchendichte von H^- zu berechnen. Dieses Ion ist im Temperaturbereich zwischen etwa 4 000 K und etwa 7 000 K der dominierende Absorber in Sternmaterie. Bei der Berechnung der Zusammensetzung von Sternmaterie müssen deswegen auch immer die Ionen berücksichtigt werden, selbst wenn die Temperaturen für eine Ionisation der Hauptelemente viel zu niedrig sind.

Bei der kosmischen Standardmischung sind bei kühlen Sternen ($T < 5\,000\text{ K}$ in der Photosphäre) die Elemente mit niedriger Ionisationsenergie die Hauptlieferanten der Elektronen:

- Mg und Fe bei Temperaturen bis herunter zu $\approx 3\,000\text{ K}$,
- Na und K bei Temperaturen drunter, und
- Rb (evtl. auch Cs) bei den niedrigsten Temperaturen.

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

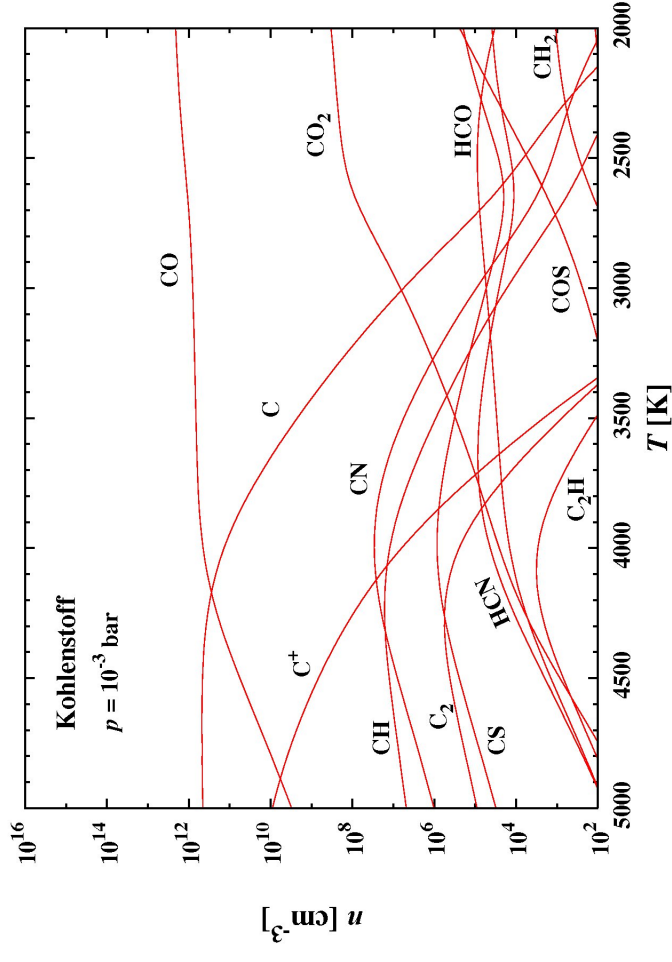
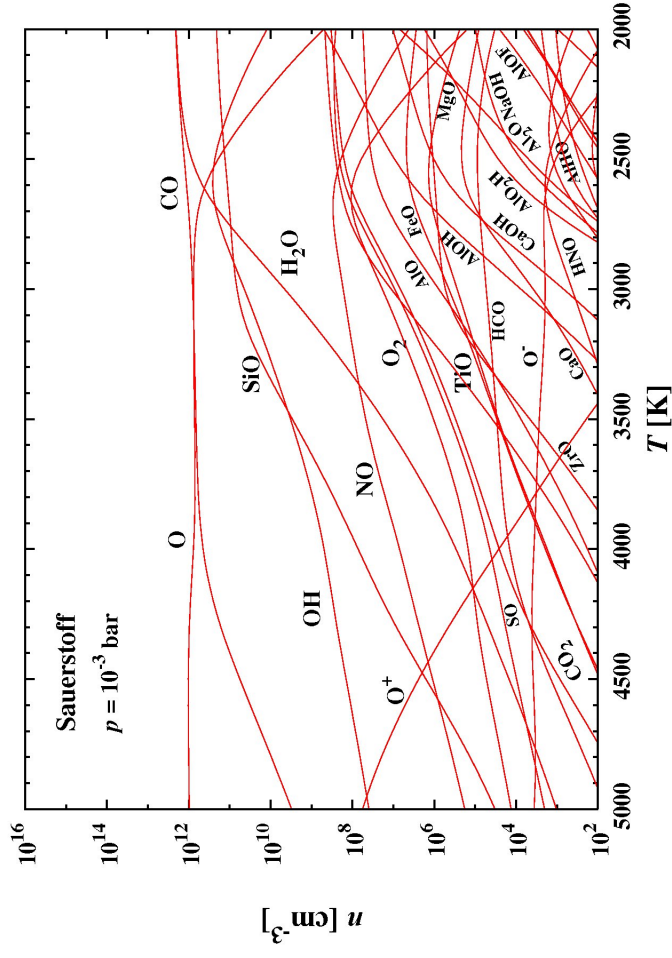


Abbildung 3.16: Moleküle mit O und C in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

Die Ergebnisse für C und O (Abb. 3.16) entsprechen völlig dem, was vorher durch qualitative Überlegungen festgestellt wurde:

- Kohlenstoff ist in der sauerstoffreichen Mischung bis zu sehr hohen Temperaturen fast vollständig im CO gebunden. Andere C-haltige Verbindungen haben nur kleine Häufigkeiten. Bei letzteren sind vor allem CN und CH zu nennen, weil diese in Sternspektren beobachtet werden.
- Der Überschuß des Sauerstoffs über Kohlenstoff verbindet sich mit zahlreichen anderen Elementen zu Molekülen. Die häufigsten sind SiO wegen der hohen Bindungsenergie und H₂O wegen der hohen H-Häufigkeit. Beide sind aber in Sternspektren nur im Infrarotbereich sichtbar.
- Mit abnehmender Temperatur bilden sich zahlreiche weitere Moleküle, die um so mehr Atome enthalten, je niedriger die Temperatur ist. Im Sternspektrum ist davon im wesentlichen aber nur TiO sichtbar.

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

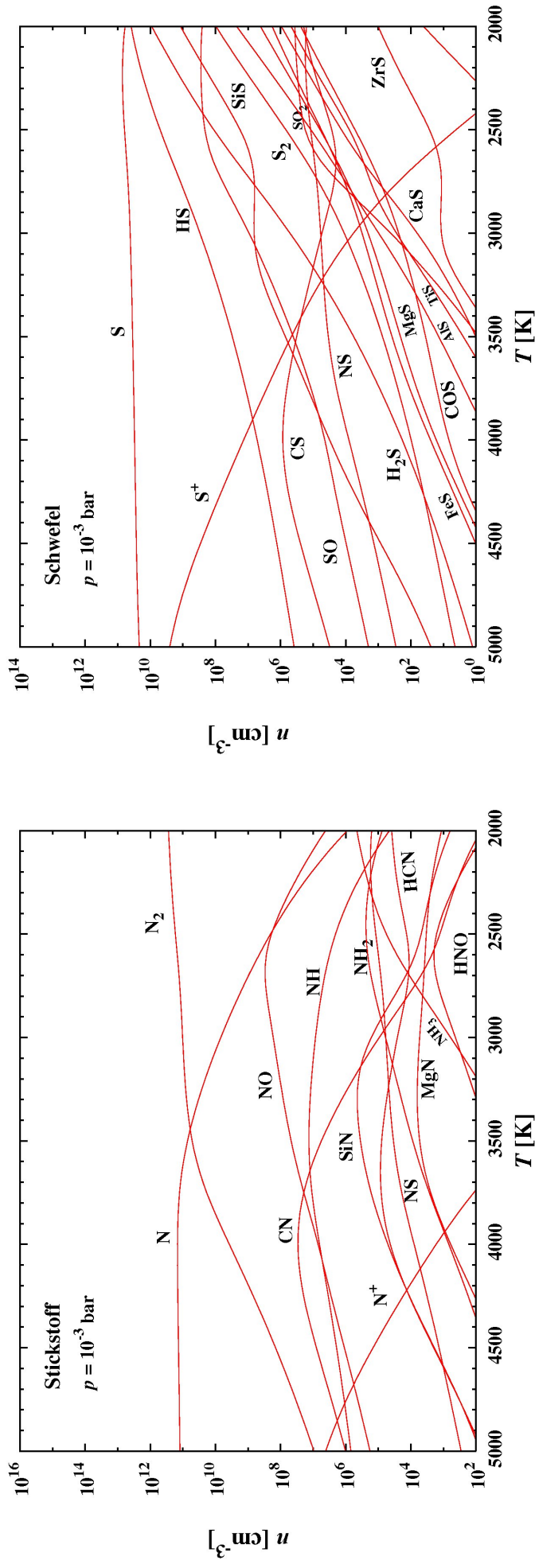


Abbildung 3.17: Moleküle mit N und S in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

Auch die Ergebnisse für N und S (Abb. 3.17) entsprechen völlig dem, was vorher durch qualitative Überlegungen festgestellt wurde:

- Stickstoff verbindet sich wegen seiner hohen Bindungsenergie im N₂-Molekül bis zu sehr hohen Temperaturen fast vollständig zu diesem Molekül. Andere N-haltige Verbindungen haben nur geringe Häufigkeit.
- Schwefel hat in der sauerstoffreichen Elementmischung keine geeigneten Bindungspartner, um bei hohen Temperaturen Moleküle zu bilden, und ist deswegen hauptsächlich als freies Atom vorhanden.

Die Metalle Mg, Fe, Ni, Al, Ca, Na, K (Abb. 3.18 bis 3.22) liegen im wesentlichen als freie Atome oder als einfach geladenes Ion vor mangels Existenz von Molekülen hoher Bindungsenergie. Sie bilden erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Moleküle.

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

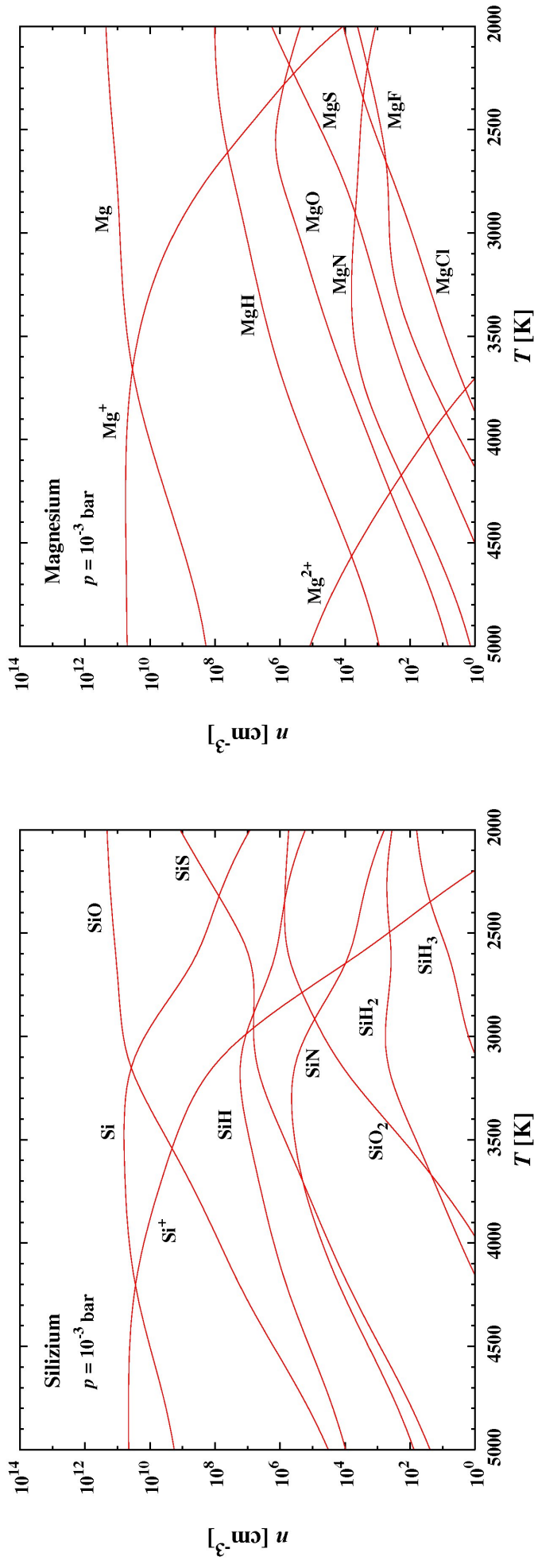


Abbildung 3.18: Moleküle mit Si und Mg in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

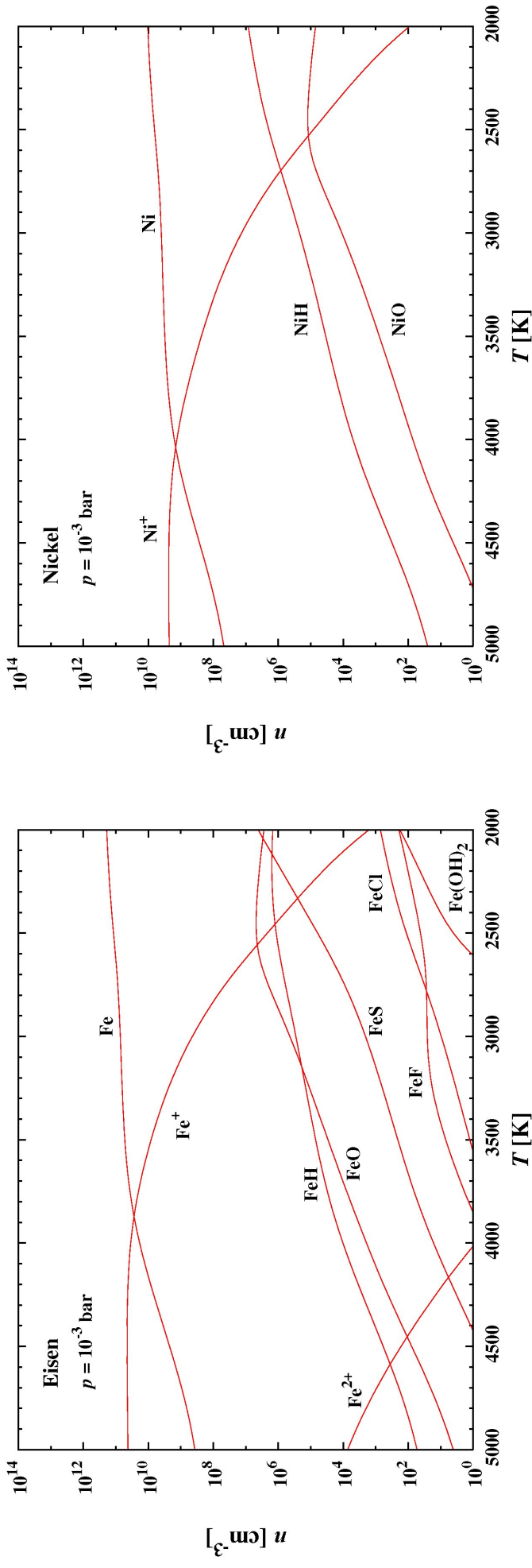


Abbildung 3.19: Moleküle mit Fe und Ni in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

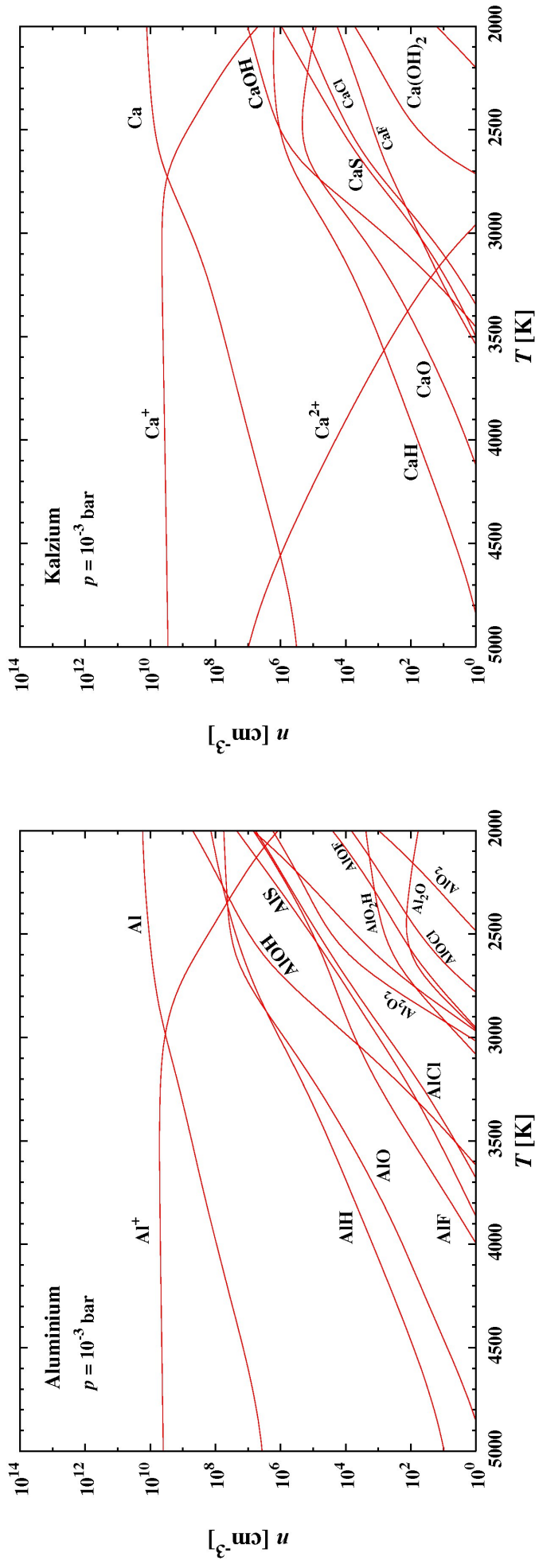


Abbildung 3.20: Moleküle mit Al und Ca in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

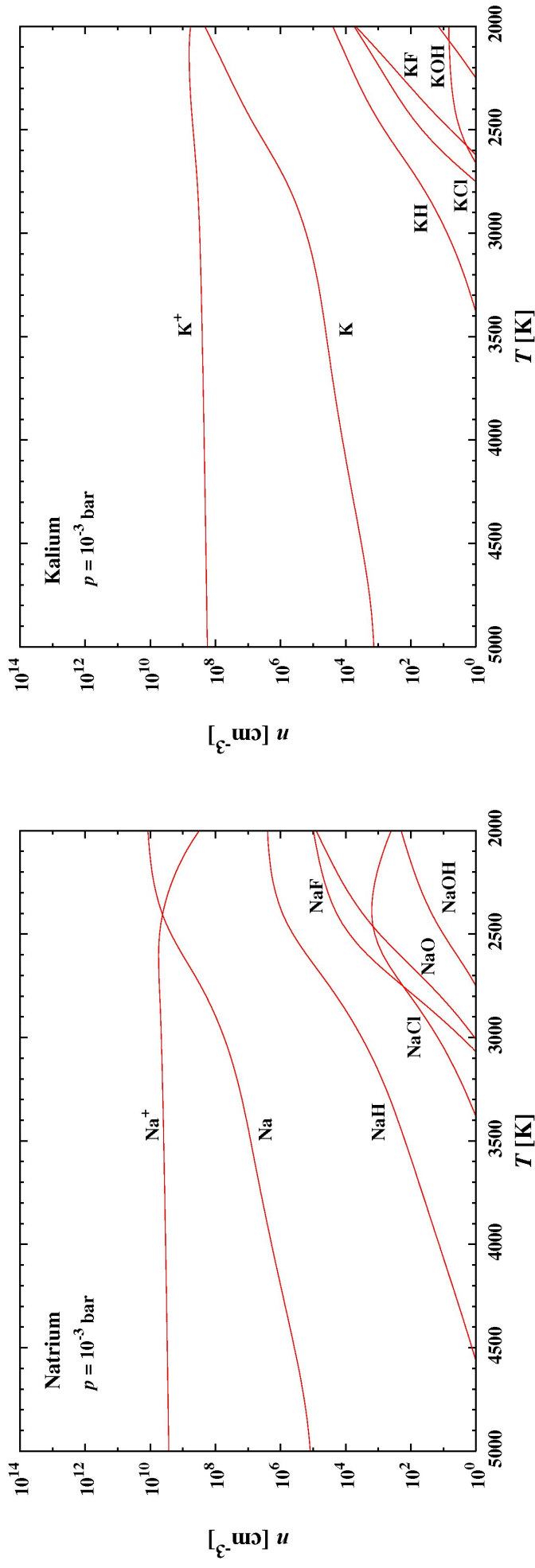


Abbildung 3.21: Moleküle mit Na und K in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

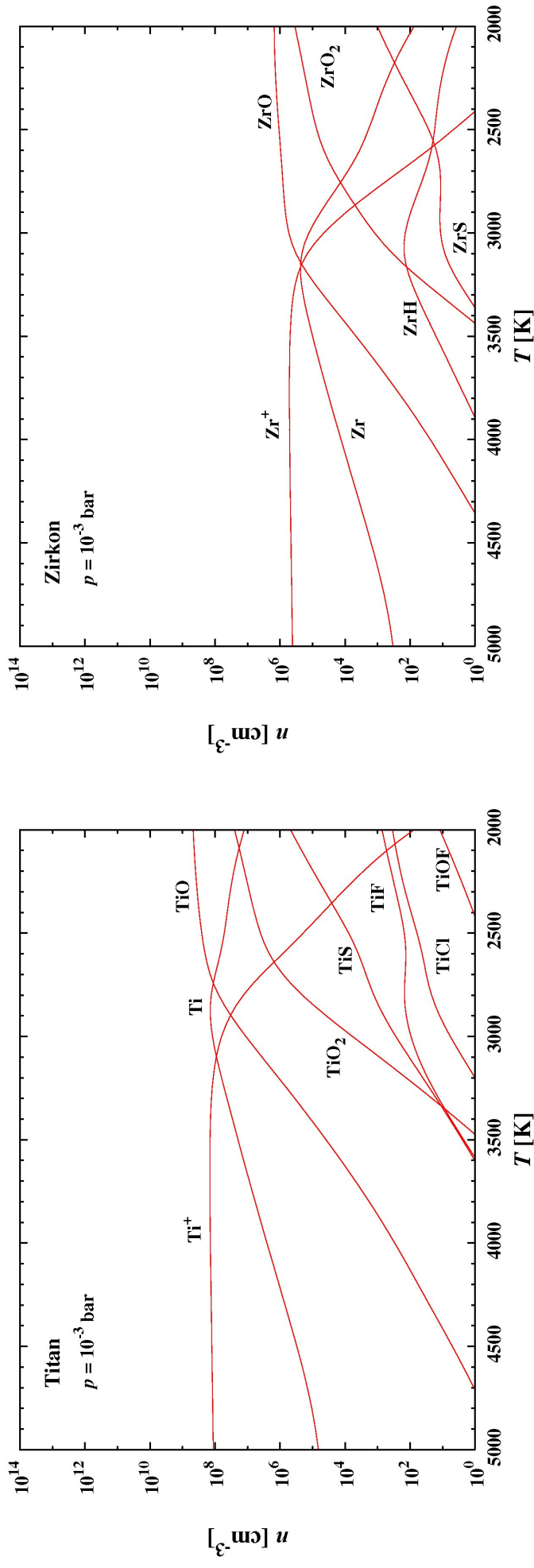


Abbildung 3.22: Moleküle mit Ti und Zr in der kosmischen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die sauerstoffreiche Elementmischung

Einige Elemente sind trotz sehr geringer Häufigkeit für die Struktur von Sternatmosphären wichtig, entweder weil sie im optischen Spektralbereich absorbieren, oder als Elektronenlieferanten. Abbildung 3.22 zeigt Ergebnisse für Ti und Zr, zwei Elemente, die O-haltige Moleküle mit sehr hoher Bindungsenergie bilden können. Hervon ist TiO der dominierende Absorber im optischen Spektralbereich bei kühlen Sternatmosphären.

3.5.7 Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Bei kohlenstoffreicher Elementmischung kann nach dem gleichen Schema wie im Fall der sauerstoffreichen Elementmischung verfahren werden. Die Wasserstoffdissoziation wird wie in 3.5.3 berechnet.

Kohlenstoff: In der kohlenstoffreichen Elementmischung bildet der Kohlenstoff, wie in § 3.3.4 festgestellt, als häufige Moleküle neben dem CO bei hohen Temperaturen C_2 , und bei tieferen Temperaturen C_2H und C_2H_2 . Bei ganz tiefen Temperaturen und hohem Druck muß außerdem CH_4 berücksichtigt werden.

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Wir erhalten dann folgende Gleichung

$$\epsilon_C P_H = p_C + p_{CO} + p_{C_2} + p_{C_2H} + p_{C_2H_2} + p_{CH_4} + p_{C,rest} \cdot$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz für jede der Spezies führt dies auf eine quadratische Gleichung für p_C . Die Lösung ist

$$p_C = A \left(\sqrt{1 + B} - 1 \right) \quad (158)$$

mit

$$A = \frac{1}{2 K_p(C_2) + K_p(C_2H) + K_p(C_2H_2)} + \frac{1 + K_p(CH_4)}{2 K_p(C_2) + K_p(C_2H) + K_p(C_2H_2)} \quad (159)$$

$$B = \frac{4 (\epsilon_C P_H - p_{CO} - p_{C,rest})}{K_p(C_2) + K_p(C_2H) + K_p(C_2H_2)} \cdot \quad (160)$$

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Der Partialdruck des CO ist, genau wie in der Gleichung für den Sauerstoff in der sauerstoffreichen Elementmischung, nicht durch das Massenwirkungsgesetz ersetzt worden, weil wir den Partialdruck p_{CO} zunächst noch nicht kennen. In einer kohlenstoffreichen Mischung ist aber praktisch aller Sauerstoff im CO gebunden und wir können in nullter Näherung einfach

$$p_{\text{CO}} = \epsilon_0 P_{\text{H}} \quad (161)$$

setzen. In späteren Iterationsschritten wird dann CO aus den Partialdrücken p_{C} und p_{O} aus den vorangehenden Iterationsschritten mit dem Massenwirkungsgesetz berechnet.

In $p_{\text{C,rest}}$ sind alle anderen, wesentlich weniger häufigen C-Verbindungen enthalten (z.B. HCN). Der Partialdruck p_{H} ist bereits bekannt und (158) liefert uns jetzt p_{C} . Damit können die Partialdrucke sämtlicher anderen Verbindungen von C mit C und H berechnet werden.

Bei Temperaturen $T \lesssim 1\,000\text{ K}$ muß eventuell die ganze Kohlenwasserstoffchemie berücksichtigt werden!

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Sauerstoff: Im C-reichen Elementgemisch ist das nächst häufige Element der Sauerstoff der, wie in 3.3.4 festgestellt, praktisch nur CO bildet. Wir können dann

$$\epsilon_O P_H = p_O + p_{CO} + p_{O,\text{rest}} \cdot$$

setzen. Die Größe $p_{O,\text{rest}}$ ist der Beitrag aller sonstigen Verbindungen von O mit selteneren Elementen als H und C. Mit dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich

$$p_O = \frac{\epsilon_O P_H - p_{O,\text{rest}}}{1 + p_C K_p(\text{CO})}. \quad (162)$$

Wenn aus (162) der Partialdruck p_O berechnet ist, dann können zusammen mit den bereits berechneten Partialdrucken p_H und p_C die Partialdrucke aller Verbindungen von O mit C und H berechnet werden, insbesondere dann auch p_{CO} für den nächsten Iterationsschritt.

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Stickstoff: Das nächst häufige Element ist Stickstoff. Dieser verbindet sich hauptsächlich mit sich selbst und bei tieferen Temperaturen mit H zum NH_3 . Wir erhalten die gleiche quadratische Gleichung (148) wie im sauerstoffreichen Fall.

Eventuell kann in der kohlenstoffreichen Elementmischung Stickstoff häufiger als Kohlenstoff sein (bei “hot-bottom burning” in massereichen AGB Sternen). Dann werden CN und HCN die häufigsten C-haltigen Verbindungen nach CO. In diesem Fall muß die Reihenfolge der Gleichungen entsprechend vertauscht werden.

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Silizium: Das Silizium verbindet sich in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei hohen Temperaturen mit Schwefel zum SiS. Wenn bei tiefen Temperaturen und hohem Druck der Kohlenstoff CH₄ statt CO bildet, dann muß auch SiO berücksichtigt werden. Ferner berücksichtigen wir von den Si-C-Verbindungen die beiden Moleküle SiC und SiC₂. Es gilt dann

$$\epsilon_{\text{Si}} P_{\text{H}} = p_{\text{Si}} + p_{\text{SiS}} + p_{\text{SiC}} + p_{\text{SiC}_2} + p_{\text{SiO}} + p_{\text{Si,rest}} \cdot$$

$p_{\text{Si,rest}}$ enthält weitere, weniger häufige Si-Moleküle wie beispielsweise Si₂C. Es folgt

$$p_{\text{Si}} = \frac{\epsilon_{\text{Si}} P_{\text{H}} - p_{\text{SiS}} + p_{\text{Si,rest}}}{1 + p_{\text{S}} K_p(\text{SiC}) + p_{\text{C}}^2 K_p(\text{SiC}_2) + p_{\text{O}} K_p(\text{SiO})} \cdot \quad (163)$$

Beim ersten Iterationsschritt kann

$$p_{\text{SiS}} = \epsilon_{\text{S}} P_{\text{H}}$$

gesetzt werden. Bei späteren Iterationsschritten verwendet man den aus p_{Si} und p_{S} mit dem Massenwirkungsgesetz berechneten Partialdruck von p_{SiS} . Aus (163) ergibt sich p_{Si} und dann weiter die Partialdrucke aller Verbindungen von Si mit sich selbst und mit H, C, N und O.

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Schwefel: Der Schwefel verbindet sich mit C zum CS und mit Si zum SiS. Bei niedriger Temperatur und hoher Dichte wird überwiegend H₂S gebildet. Wir setzen dann

$$\epsilon_S P_H = p_S + p_{CS} + p_{SiS} + p_{H_2S} + p_{S,rest}$$

und erhalten

$$p_S = \frac{\epsilon_S P_H - p_{S,rest}}{1 + p_C K_p(CS) + p_{Si} K_p(SiS) + p_H^2 K_p(H_2S)} \cdot \quad (164)$$

Bei sehr niedrigen Drucken wird S₂ häufig. Dann erhält man eine quadratische Gleichung für p_S .

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Eisen und Magnesium: Diese verbleiben praktisch vollständig als freie Atome in der Gasphase. Dann gilt einfach

$$p_{\text{Fe}} = \epsilon_{\text{Fe}} P_{\text{H}} - p_{\text{Fe,rest}} \quad (165)$$

$$p_{\text{Mg}} = \epsilon_{\text{Mg}} P_{\text{H}} - p_{\text{Mg,rest}} \quad (166)$$

$p_{\text{Fe,rest}}$ und $p_{\text{Mg,rest}}$ enthalten die selteneren Moleküle wie FeS und MgS.

Analog verfährt man mit allen weiteren Elementen.

Lösungsverfahren für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Die iterative Lösung des Gleichungssystems wird genauso durchgeführt wie im sauerstoffreichen Fall.

Wenn statt des Werts (146) bzw. (161) ein etwas reduzierter Wert für p_{CO} (z.B. um 20% reduziert) zum Start der Rechnung verwendet wird, dann überlappen sich die Konvergenzbereiche der Verfahren für den sauerstoff- und kohlenstoffreichen Fall ein wenig, sodaß mit beiden Verfahren auch der Grenzbereich mit $\epsilon_C \approx \epsilon_0$ behandelt werden kann.

3.5.8 Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Die Abbildungen 3.23 bis 3.28 zeigen Ergebnisse der Berechnung von Molekühlhäufigkeiten für die kohlenstoffreiche Elementmischung in Sternatmosphären. Dargestellt sind Ergebnisse für eine **Isobare**, d.h., eine Schar von Zuständen mit festgehaltenem Druck und variierender Temperatur. Der Temperaturbereich variiert in dem Bereich von 5 000 K bis 2 000 K, der für kühle Sternatmosphären von Interesse ist. Der Druck ist gleich einem typischen Druck von $P = 10^3 \text{ dyn cm}^{-2}$ in der Photosphäre von Sternen auf dem Riesenast gewählt (siehe Abb. 3.13).

Die folgenden Resultate beziehen sich auf eine kohlenstoffreiche Elementmischung, wie sie bei AGB-Sternen vorliegt. Für die Kohlenstoffhäufigkeit und die Stickstoffhäufigkeit sind die Werte

$$\epsilon_{\text{C}} = 1.4\epsilon_{\text{O}}, \quad \epsilon_{\text{N}} = 0.5\epsilon_{\text{O}}$$

angenommen, die Häufigkeit der übrigen Elemente entspricht der kosmischen Standardmischung der Elemente bei Pop I Sternen.

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

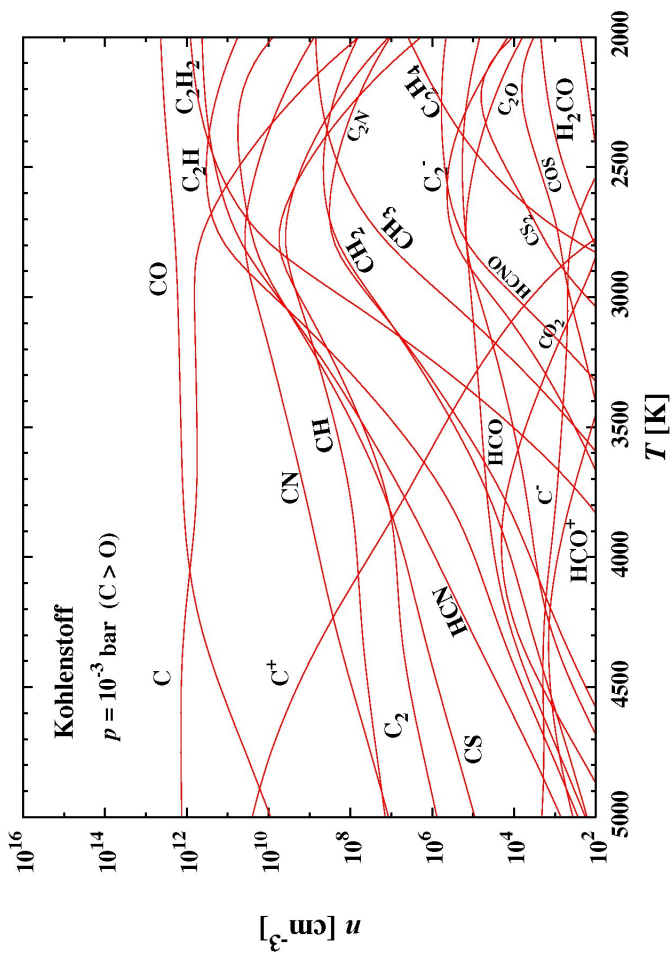
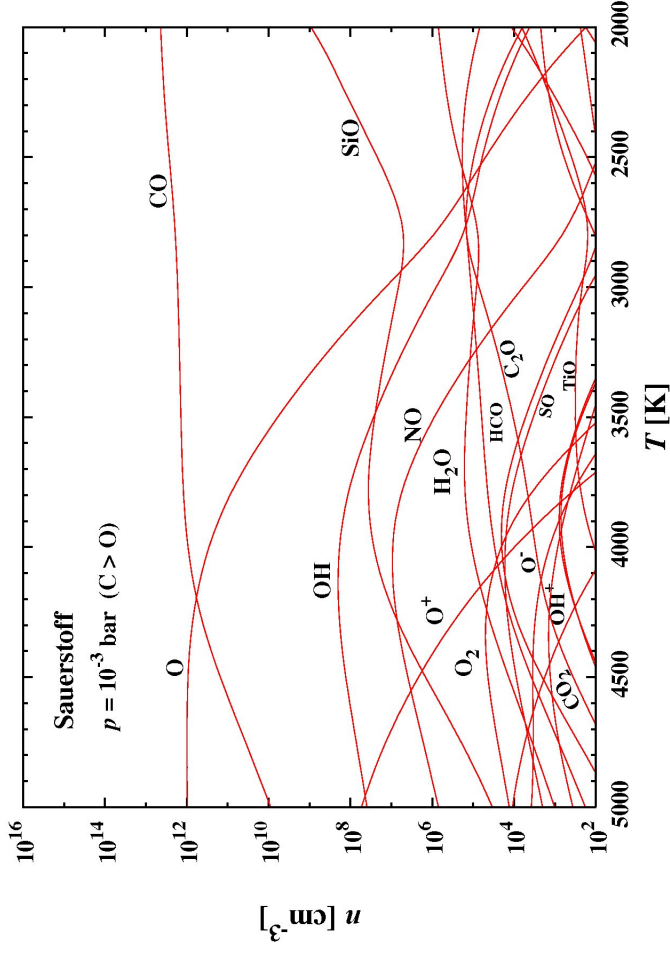


Abbildung 3.23: Moleküle mit O und C in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Für die Wasserstoffdissoziation und die Elektronenhäufigkeit ändert sich fast nichts gegenüber dem sauerstoffreichen Fall. Für Kohlenstoff und Sauerstoff (Abb. 3.23) entsprechen auch bei Kohlenstoffsternen die Ergebnisse völlig dem, was vorher durch qualitative Überlegungen festgestellt wurde:

- Sauerstoff ist in der kohlenstoffreichen Mischung bis zu sehr hohen Temperaturen fast vollständig im CO gebunden. Andere O-haltige Verbindungen haben nur kleine Häufigkeiten.
- Der Überschuß des Kohlenstoffs über Sauerstoff verbindet sich vor allem mit dem häufigen Wasserstoff zu zahlreichen Kohlenwasserstoffmolekülen und einigen anderen Molekülen, bei niedrigen Temperaturen vor allem zu C_2H und C_2H_2 .
- Wegen der ebenfalls erhöhten Stickstoffhäufigkeit hat auch das CN-Molekül eine merkliche Häufigkeit. Dieses ist auch in den Sternspektren der C-Sterne sichtbar.
- Mit abnehmender Temperatur bilden sich zahlreiche Moleküle, die um so mehr Atome enthalten, je niedriger die Temperatur ist.

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

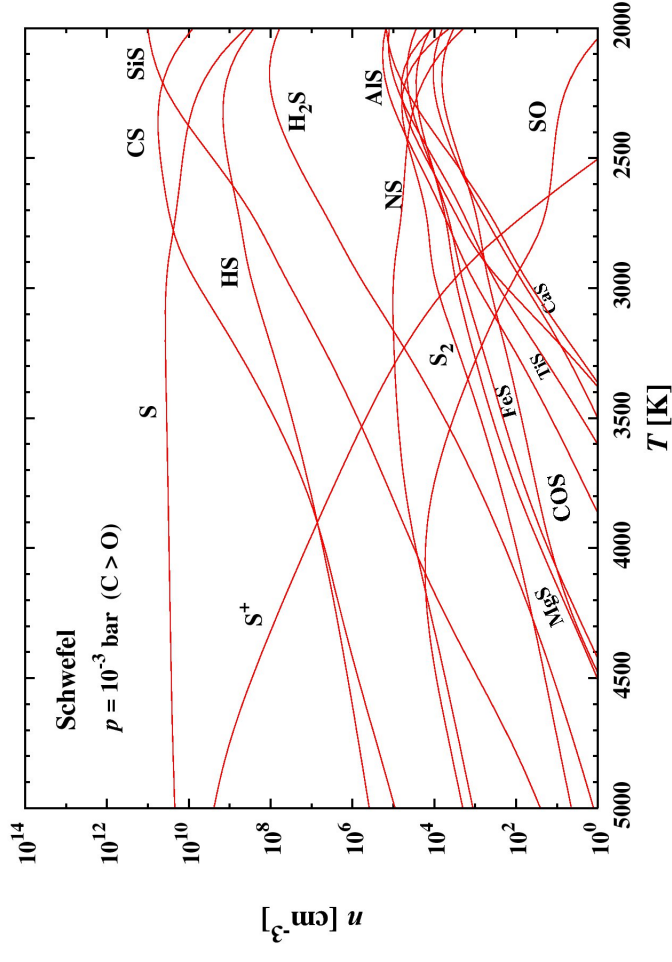
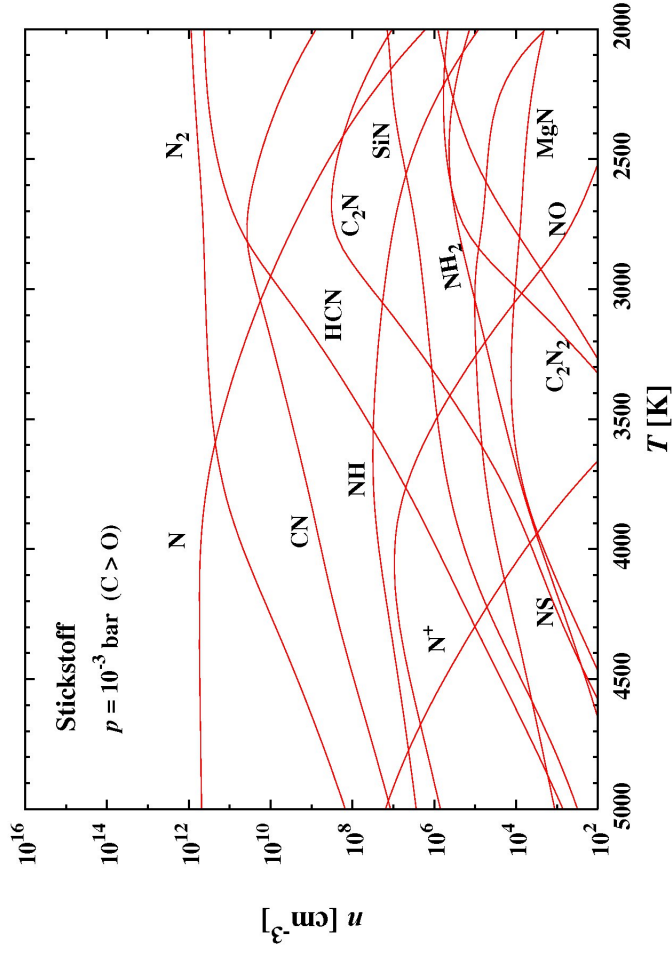


Abbildung 3.24: Moleküle mit N und S in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

Die Ergebnisse für N und S (Abb. 3.24) entsprechen völlig dem, was vorher durch qualitative Überlegungen festgestellt wurde:

- Stickstoff verbindet sich wegen seiner hohen Bindungsenergie im N₂-Molekül bis zu sehr hohen Temperaturen fast vollständig mit sich selbst zu diesem Molekül. Andere N-haltige Verbindungen haben nur geringe Häufigkeit, bis auf CN (bei tieferer Temperatur auch HCN), das wegen der erhöhten N-Häufigkeit ebenfalls eine merkliche Häufigkeit hat.
- Schwefel ist in der kohlenstoffreichen Elementmischung hauptsächlich als freies Atom vorhanden und bildet nur bei tieferen Temperaturen die Moleküle CS und SiS, die eine beträchtlich hohe Bindungsenergie aufweisen.

Die Metalle Mg, Fe, Ni, Al, Ca, Na, K (Abb. 3.25 bis 3.28) liegen im wesentlichen als freie Atome oder als einfach geladenes Ion vor mangels Existenz von Molekülen hoher Bindungsenergie. Sie bilden erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Moleküle.

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

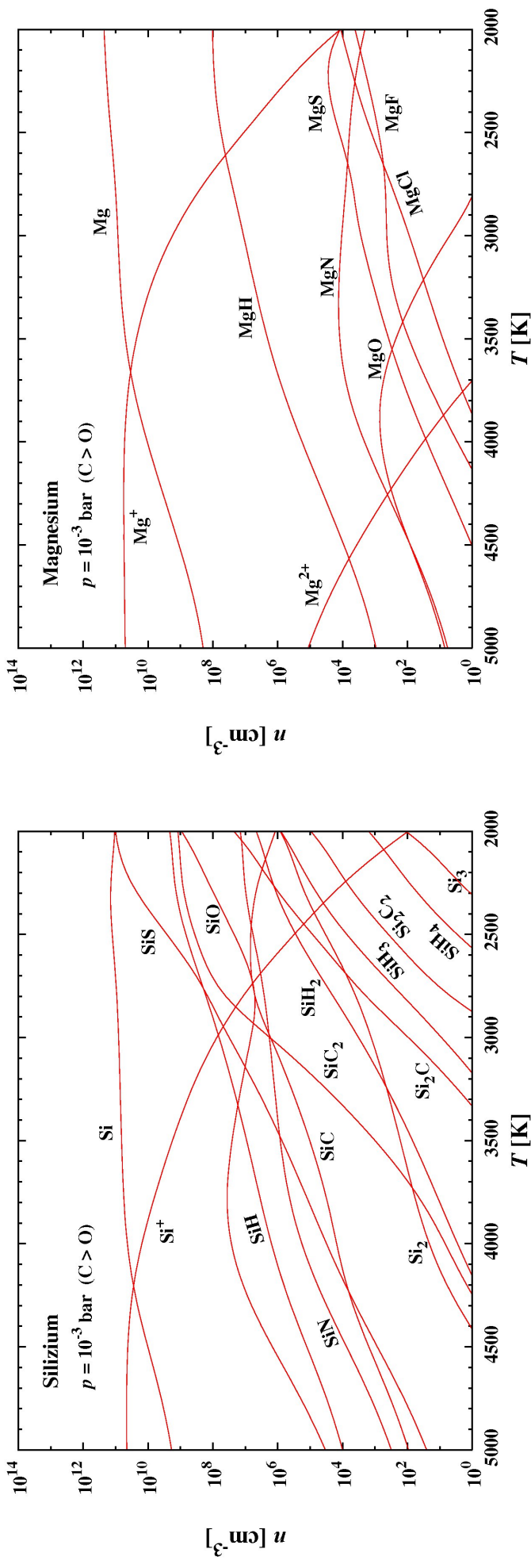


Abbildung 3.25: Moleküle mit Si und Mg in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

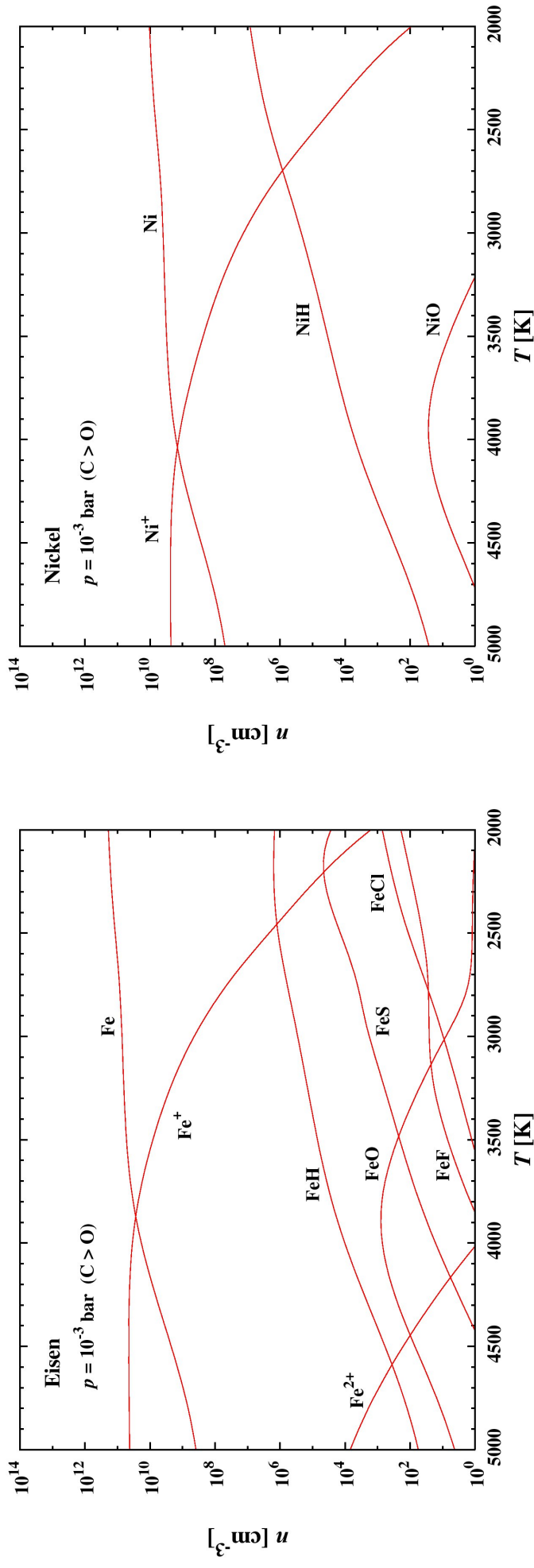


Abbildung 3.26: Moleküle mit Fe und Ni in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

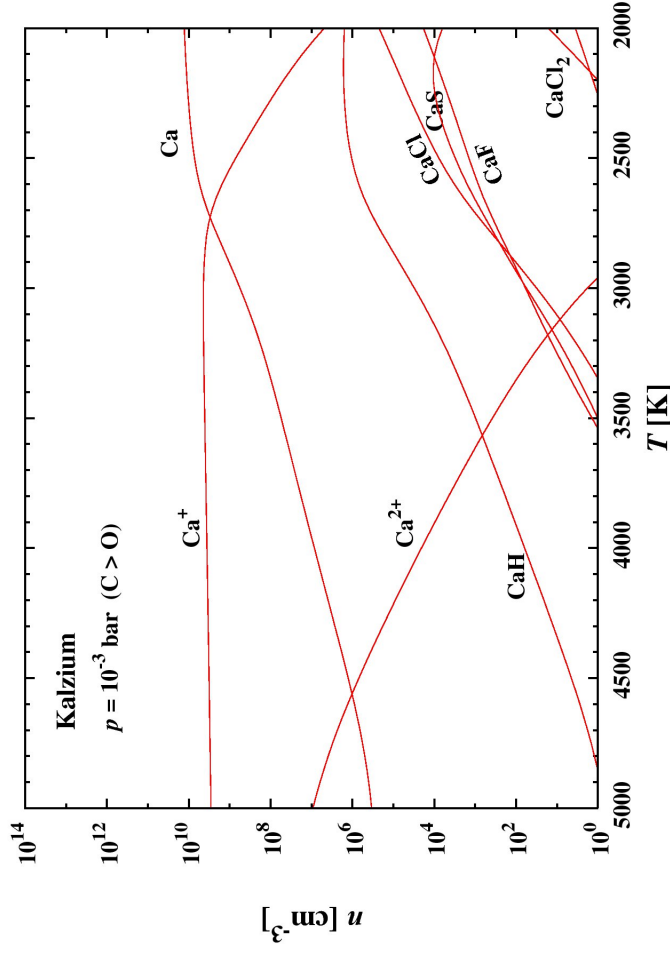
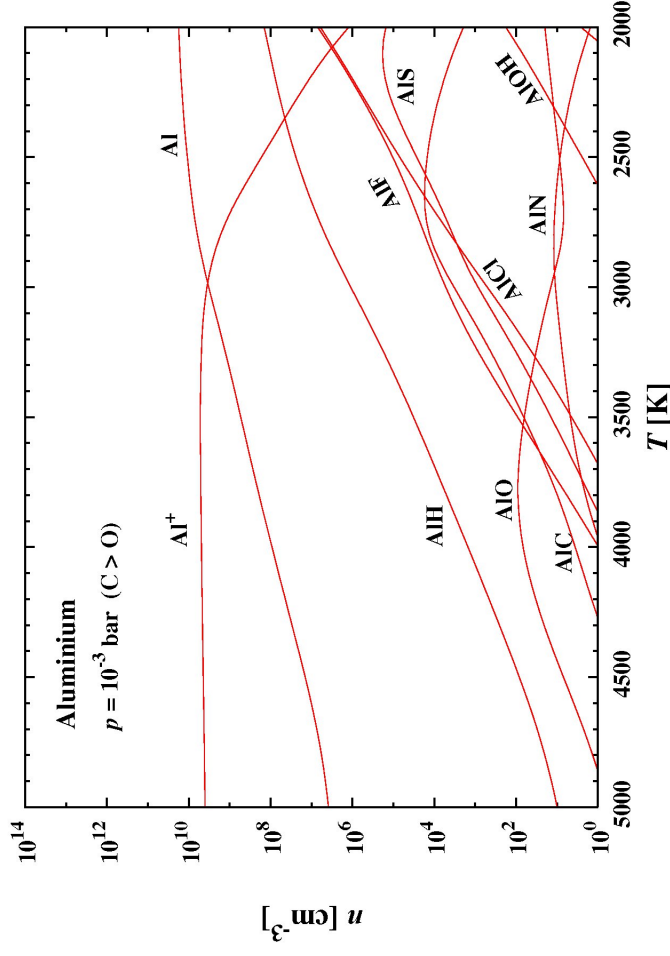


Abbildung 3.27: Moleküle mit Al und Ca in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

Resultate für die kohlenstoffreiche Elementmischung

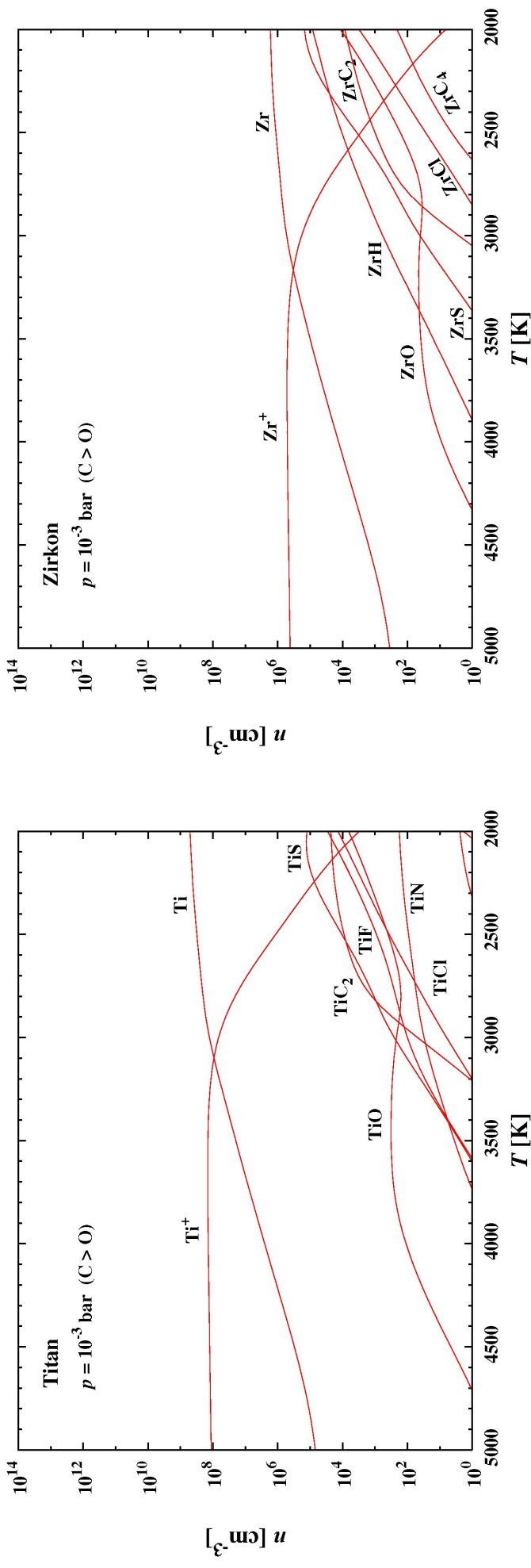


Abbildung 3.28: Moleküle mit Ti und Zr in der kohlenstoffreichen Elementmischung bei $P = 10^{-3}$ bar

3.5.9 Numerische Lösung durch Newton Iteration

Ein allgemeineres Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung ist die Lösung des Gleichungssystems mit dem Newton-Raphson Verfahren. Das zu lösende Gleichungssystem kann in der Form

$$\begin{aligned} F_0 &= p - \sum_i p_i = 0 \\ F_1 &= P_H - \sum_{\substack{\text{alle Moleküle } i \\ \text{mit H}}} j_{1,i} p_i = 0 \\ F_k &= \epsilon_k P_H - \sum_{\substack{\text{alle Moleküle } i \\ \text{mit Element } k}} j_{k,i} p_i = 0 \quad \text{für alle Elemente } k \end{aligned} \quad (167)$$

geschrieben werden. Die $j_{k,i}$ sind die Anzahl der Atome der Sorte k , die im Molekül der Sorte i enthalten sind, p_i ist dessen Partialdruck. Die p_i werden mittels des Massenwirkungsgesetzes durch die Partialdrucke der freien Atome ausgedrückt. Die Funktionen F_0, F_1, F_k sind dann nicht-lineare Funktionen der Partialdrucke der freien Atome. Gesucht ist die gemeinsame Nullstelle aller Funktionen.

Numerische Lösung durch Newton Iteration

Man führt zweckmäßigerweise die Logarithmen der Partialdrucke der freien Atome

$$y_1 = \ln p_H \quad y_2 = \ln p_C \quad y_3 = \ln p_N \quad y_4 = \ln p_O \quad \dots$$

als unabhängige Variable ein. Dann gilt

$$F_0(y_1, \dots, y_K, P_H) = p - \sum_i \exp \left(\sum_l j_{l,i} y_l - \frac{\Delta G_i}{kT} \right) = 0 \quad (168)$$

$$F_1(y_1, \dots, y_K, P_H) = P_H - \sum_{\substack{i \\ \text{mit H}}} j_{1,i} \exp \left(\sum_l j_{l,i} y_l - \frac{\Delta G_i}{kT} \right) = 0 \quad (169)$$

$$F_k(y_1, \dots, y_K, P_H) = \epsilon_k P_H - \sum_{\substack{i \\ \text{mit } k}} j_{k,i} \exp \left(\sum_l j_{l,i} y_l - \frac{\Delta G_i}{kT} \right) = 0 \quad (170)$$

Dies sind $K + 1$ Gleichungen für die Unbekannten y_k mit $k = 1, \dots, K$ sowie P_H .

Numerische Lösung durch Newton Iteration

Angenommen, man kennt zwar nicht die exakte Lösung (y_1, \dots, y_K, P_H) , aber eine Näherung $(y_1^{(n)}, \dots, y_k^{(n)}, P_H^{(n)})$ für die Lösung. Sie unterscheidet sich von der exakten Lösung um $(\delta y_1, \dots, \delta y_K, \delta P_H)$. Dann gilt

$$F_k(y_1^{(n)} + \delta y_1, \dots, y_K^{(n)} + \delta y_K, P_H^{(n)} + \delta P_H) = 0.$$

Wenn die Näherung gut war und die Fehler δy_k in der Lösung klein sind, dann können in diesen Gleichungen die Funktionen F_k nach den kleinen Größen δy_k in eine Taylorreihe entwickelt werden, die nach dem linearen Glied abgebrochen wird

$$\begin{aligned} F_k(y_1^{(n)} + \delta y_1, \dots, y_K^{(n)} + \delta y_K, P_H^{(n)} + \delta P_H) = \\ F_k(y_1^{(n)}, \dots, y_K^{(n)}, P_H^{(n)}) + \sum_{l=1}^K \frac{\partial F_k}{\partial y_l} \delta y_l + \frac{\partial F_k}{\partial P_H} \delta P_H + \dots = 0. \end{aligned} \quad (171)$$

Es gilt dann

$$\frac{\partial F_0}{\partial P_H} = 0 \quad , \quad \frac{\partial F_k}{\partial P_H} = \epsilon_k \quad (172)$$

mit $\epsilon_1 = 1$, und

$$\frac{\partial F_0}{\partial y_l} = \sum_{\substack{i \\ \text{mit } k}} j_{l,i} p_i \quad (173)$$

$$\frac{\partial F_k}{\partial y_l} = \sum_{\substack{i \\ \text{mit } k}} j_{k,i} j_{l,i} p_i \quad (174)$$

Dann folgt

$$\sum_{l=1}^K \left\{ \sum_{\substack{i \\ \text{mit } k}} j_{l,i} p_i \right\} \delta y_l = -F_0(y_1^{(n)}, \dots, y_K^{(n)}, P_H^{(n)}) \quad (175)$$

$$\sum_{l=1}^K \left\{ \sum_{\substack{i \\ \text{mit } k}} j_{k,i} j_{l,i} p_i \right\} \delta y_l + \epsilon_k \delta P_H = -F_k(y_1^{(n)}, \dots, y_K^{(n)}, P_H^{(n)}) \quad (176)$$

Die Drucke p_i sind hier mit den geschätzten Werten $y_k^{(n)}$ berechnet.

Numerische Lösung durch Newton Iteration

Diese Gleichungen bilden ein lineares Gleichungssystem für die Korrekturen $(\delta y_1, \dots, \delta y_K, \delta P_H)$. Man löst dieses und erhält durch

$$\delta P_H^{(n+1)} = P_H^{(n)} + \delta P_H \quad (177)$$

$$\delta y_k^{(n+1)} = y_k^{(n)} + \delta y_k \quad (k = 1, \dots, K) \quad (178)$$

eine verbesserte Schätzung für die Lösung. Mit den neuen $y_k^{(n+1)}$ und $P_H^{(n+1)}$ berechnet man neue p_i und die Funktionen F_0, \dots, F_K und iteriert bis zur Konvergenz.

Numerische Lösung durch Newton Iteration

Dieses Newton-Raphson Verfahren zur Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems für die Teilchendichten der freien Atome durch Iteration der linearisierten Gleichungen für die Korrekturen konvergiert sehr schnell, wenn die Startschätzung gut war. Bei einer schlechten Schätzung kann es sein, daß das Verfahren überhaupt nicht konvergiert. Die Vorteile des Newton-Verfahrens bestehen darin, daß sich einfach und bequem eine beliebige Zahl von Molekülen und Elementen berücksichtigen läßt. Es ist in dieser Hinsicht sehr flexibel. Das Verfahren hat aber auch einen Nachteil: Es wird eine Startschätzung benötigt. Man kann sich für die übliche sauerstoffreiche oder kohlenstoffreiche Elementmischung eine Startschätzung von ausreichender Güte nach dem vorher angegebenen Verfahren verschaffen, in dem die dort angegebene Gleichung in der Reihenfolge abnehmender Häufigkeiten einmal (ohne Iteration) gelöst werden. Bei anderen Elementmischungen muß eventuell ein analoges Verfahren zur Bestimmung einer Startlösung verwendet werden.

Ausführliche Beschreibung der Theorie und der Numerik zur Berechnung von chemischen Gleichgewichten in der Gasphase: Smith und Missen [4].

Literatur

Literatur

- [1] Jäschek, C., Jäschek, M. (1987) The classification of stars. (Cambridge University Press, Cambridge)
- [2] Lide, D.R. (1995) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Ed. (CRC press, Boca Raton)
- [3] Putnis, A. (2001) An Introduction to Mineral Sciences (Cambridge University Press, Cambridge)
- [4] Smith, W. R., Missen, R. W. (1982) Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. (Wiley & Sons, New York)