

## ТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ОБОЛОЧКАХ ЗВЕЗД АВГ: АСТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

© 2024 г. М. С. Мурга

Федеральное государственное бюджетное учреждение Российской академии наук  
Институт астрономии, Москва, Россия

E-mail: murga@inasan.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

После доработки 23.08.2024 г.

Принята в печать 11.09.2024 г.

Работа посвящена оценке вклада реакции тримеризации молекул ацетилена на поверхности частиц из карбида кремния (SiC) с образованием молекул бензола в содержание бензола в оболочках звезд асимптотической ветви гигантов (АВГ). Реакция внедрена в астрохимическую модель, с помощью которой выполнено моделирование в условиях, соответствующих оболочке звезды АВГ IRC+10216. По результатам моделирования показано, что реакция тримеризации ацетилена на поверхности SiC может эффективно протекать в условиях оболочек звезд АВГ и оказывать существенное влияние на содержание бензола, и, как следствие, других ароматических молекул. Учет тримеризации ацетилена может повысить содержание бензола в газе на порядок. Содержание бензола на поверхности пыли может быть на четыре порядка превышать оценки для газовой фазы, предсказанные моделью только с газофазными реакциями. Темпы образования бензола на поверхности SiC значительно превосходят темпы образования бензола в газе на ранних фазах пульсации звезды. Эффективность образования бензола в реакции тримеризации и его перехода в газ зависит от неизвестных на данный момент кинетических параметров реакции, в частности, от энергии десорбции образовавшейся молекулы бензола. Определение параметров реакции в будущем помогут провести более точное количественное моделирование.

**Ключевые слова:** звезды, асимптотическая ветвь гигантов (АВГ) и пост-АВГ, карбид кремния (SiC), углерод

**DOI:** 10.31857/S0004629924120046 **EDN:** ICRPPO

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Звезды асимптотической ветви гигантов (АВГ) являются основным источником углеродной пыли и различных наночастиц, среди них — полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). ПАУ широко распространены в межзвездной среде (МЗС) и играют важную роль во многих физических и химических процессах, происходящих в ней [1]. Первым и наиболее важным этапом в процессе формирования ароматических молекул является образование молекулы бензола  $C_6H_6$ , в то же время он является «бычью горлышком» в этом процессе [2]. Френкля и Фейнгельсон [3] провели моделирование углеродной химии в оболочках звезд АВГ и показали, что ПАУ могут быть сформированы в этих условиях в цепочке газофазных реакций. Шершненефф [4] представила модель оболочек звезд АВГ, которые подвержены периодическим тепловым пульсациям и прохождению ударных волн. Предсказанное в расчетах по модели Шершненефф содержит

жение молекул бензола достаточно для объяснения наблюдаемого количества ПАУ и пыли в предположении, что все молекулы бензола расходуются на рост ПАУ и пыли. Однако, сформировавшихся в оболочке звезд ПАУ может оказаться недостаточно для объяснения содержания ПАУ в МЗС, если учитывать их разрушение [5, 6]. Альтернативными источниками ПАУ в МЗС могут быть низкотемпературные безбарьерные реакции образования ПАУ, протекающие в молекулярных облаках [7], и фрагментация углеродных макрочастиц [8, 9].

Ряд исследований звезд АВГ и планетарных туманностей указывают на то, что между частицами карбида кремния (SiC) и углеродными частицами может быть эволюционная связь. В спектрах звезд АВГ нашей Галактики интенсивность полосы SiC (на длине волны 11.3 мкм) коррелирует с излучением горячей пыли и угасает по мере остывания оболочки [10, 11]. Это можно объяснить тем, что частицы SiC конденсируют при высоких

температурах, а при остывании оболочки происходит конденсация углерода и углеродных молекул, в том числе на поверхность уже сформировавшихся частиц SiC [12, 13]. В результате частицы SiC становятся частью пылинок, состоящих преимущественно из аморфного углерода [14], однако не исключено, что они остаются независимым населением пыли, о чем свидетельствуют исследования метеоритного материала [15]. На поздних стадиях звезд АВГ нашей Галактики полоса SiC уже не наблюдается, как и не наблюдается на стадиях звезд пост-АВГ и в планетарных туманностях.

В Магеллановых Облаках наблюдательные проявления полосы SiC отличаются от нашей Галактики: она угасает дольше и может появляться в спектрах звезд пост-АВГ и планетарных туманностей [16]. Согласно работам [13, 17] металличность влияет на последовательность конденсации, то есть на то, что конденсируется в первую очередь, SiC или углерод, или происходит их конденсация одновременно. Следовательно, в Магеллановых облаках последовательность может быть другой, и SiC и углерод могут конденсироваться одновременно, либо углерод может даже опережать SiC.

При пониженной металличности, где и содержание SiC ниже, наблюдаются отличия в параметрах углеродных пылевых частиц. Во-первых, содержание ПАУ при низкой металличности ниже, чем при высокой [18, 19]. Во-вторых, средние размеры ПАУ также оказываются ниже [20]. И, наконец, при низкой металличности наблюдаются молекулы фуллеренов [21], при этом молекулы фуллеренов, вероятно, антикоррелируют с содержанием частиц SiC [22]. Частицы SiC могут быть одним из факторов, способствующих появлению этих отличий, поэтому в последние годы частицам SiC и их взаимосвязи с углеродными частицами стало уделяться большее внимание.

Мерино и др. [23] экспериментально исследовали сценарий образования ПАУ путем гидрогенизации графенового слоя, покрывающего частицы SiC, и последующей за этим сегментацией на отдельные ПАУ. Авторы подчеркивают ключевую роль именно SiC как материала подложки. Бернал и др. [24] продемонстрировали, что облучение частиц SiC может привести к появлению молекул фуллерена на поверхности частиц. Жао и др. [25] рассмотрели реакцию тримеризации ацетилена на поверхности SiC, которая впоследствии ведет к образованию ПАУ. Авторы отмечают, что в присутствии частиц SiC ПАУ могут формироваться при температуре  $\leq 800$  К, тогда как синтез ПАУ в газофазных реакциях

требует более высокой температуры,  $\geq 900$  К [26], и, следовательно, частицы SiC выступают в роли катализатора образования бензола и ПАУ. Важно, что выход ароматики значительно выше при использовании ацетилена в качестве газа-прекурсора по сравнению с другими газами (этилен, пропан), что указывает на ключевую роль именно тримеризации ацетилена на поверхности SiC. Эта поверхностная реакция является новым альтернативным источником образования ПАУ и углеродных частиц в оболочках звезд АВГ, благодаря которому можно повысить их количество, а также связать их эволюцию с частицами SiC. Стоит отметить, что реакция тримеризации ацетилена на SiC является одной из множества катализитических реакций, которые могут играть роль в астрохимии (см. [27]). Наравне с SiC катализитический эффект могут оказывать сами ПАУ или другие углеродные частицы (автокатализ) [28], но в рамках данной работы будет рассматриваться только одна реакция. Также отметим, что сама реакция тримеризации может протекать без катализитической поверхности и при низких температурах, например, в ацетиленовом льде, что может вносить дополнительный вклад в общий бюджет ПАУ в МЗС и/или на планетах [29].

В данной работе реакция тримеризации молекул ацетилена на поверхности частиц SiC, рассмотренная экспериментально в работе [25], внедрена в численную астрохимическую модель. В работе ставятся следующие цели: 1) получение количественной оценки вклада реакции тримеризации ацетилена на поверхности частиц SiC в содержание бензола; 2) оценка роли этой реакции для ароматических молекул в оболочках звезд АВГ.

## 2. АСТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для достижения цели работы проводится астрохимическое моделирование оболочки углеродной звезды АВГ. Ниже описаны основные положения модели.

### 2.1. Физические условия в оболочках звезд АВГ

Уравнения химической кинетики оболочек звезд АВГ должны быть неразрывно связаны с уравнениями движения газа и пыли и теплового баланса среды, однако такие согласованные расчеты ресурсоемки. Поэтому в данной работе не проводятся собственные расчеты динамики оболочек, вместо этого берутся результаты расчетов, представленные в литературе. Конкретно, была выбрана модель, предложенная в работах Шершненф и др. [30, 4]. Согласно этой модели отходящая от звезды оболочка

подвергается периодическим ударным волнам, вызванным тепловыми пульсациями звезды. Благодаря тому, что плотность оболочки в результате прохождения ударной волны увеличивается, удается значительно повысить количество пыли, сформировавшейся в оболочке, и достичь наблюдаемых значений [31, 32]. Охлаждение слоя оболочки, подверженного ударной волне, происходит в два этапа: за счет диссоциации молекул  $H_2$  и адиабатического расширения. На первом этапе условия в слое становятся слишком «жесткими» (температура газа  $T_{\text{gas}}$  достигает 15–20 тыс. К), и большая часть молекул, включая стабильную молекулу CO, разрушается. Это приводит к высвобождению атомарного углерода и кислорода, которые могут участвовать в ряде химических реакций, к примеру, в реакции образования молекул воды [33]. Эти химические реакции могут протекать на втором этапе охлаждения слоя (адиабатическое расширение), когда условия становятся более «мягкими» ( $T_{\text{gas}} \sim 1000$  К). Шершненф подчеркивает, что химия, протекающая на первом этапе, не так важна для конечного результата, так как формирование молекул происходит именно на втором этапе [4]. Из работ [30, 4] для проведения астрохимического моделирования берутся значения температуры, плотности и скорости газа на нескольких расстояниях от звезды (см. [4, табл. 2]), а также профили их изменений в зависимости от расстояния  $R$  в пределах длины диссоциации  $H_2$  ( $l_{\text{diss}}$ ) и фазы пульсации ( $p = t/P$ , где  $P$  — с период пульсации).

## 2.2. Сетка химических реакций

Для расчета химического состава оболочки используется сетка химических реакций из работы [4], представленная в открытом доступе. Сетка содержит 92 компонента и 377 реакций. Начальное содержание элементов взято из работы [34] для Солнца за исключением углерода, содержание которого относительно кислорода (C/O) принимается равным 1.4, что близко к оценке содержания в звезде IRC+10216 [4]. Основным каналом образования интересующей нас молекулы бензола ( $C_6H_6$ ) в принятой сетке является рекомбинация радикала пропаргила  $C_3H_3$ :



Помимо этого канала,  $C_6H_6$  может сформироваться в результате гидрогенизации фенила ( $C_6H_5$ ), который в свою очередь образуется в реакции ассоциации между  $C_4H_3$  и  $C_2H_2$  [3]. Искомая сетка не включает последнюю реакцию, поэтому эта реакция была добавлена в сетку с кинетическими параметрами из работы [3].

## 2.3. Нуклеация частиц $SiC$

В начальный момент времени состав среды исключительно газовый, но со временем в ней появляется пыль. В данной работе предполагается вариант, что первыми, то есть на наиболее близких расстояниях к звезде, формируются частицы  $SiC$ , так как делается акцент только на эффект реакции тримеризации на поверхности  $SiC$ . В случае обратной последовательности или одновременной конденсации эта реакция также имеет место быть, но моделирование требует другого подхода. Рост частиц  $SiC$  происходит за счет акреции молекул  $SiC$ , т.е. рассмотрен случай гомогенной нуклеации. Процесс зародышеобразования не рассматривается и делаются следующие упрощения.

- Начальная концентрация зародышей пылинок принимается равной характерной концентрации частиц  $SiC$  в оболочках звезд АВГ и не меняется со временем, меняется только размер пыли. Суммарная масса пыли в оболочке составляет около  $1.5 \times 10^{-3}$  от массы газа, частицы  $SiC$  составляют 3–10% от нее [35, 36]. Концентрация частиц  $SiC$  ( $n_{\text{dust}}$ ) составляет около  $10^{-13} - 10^{-12}$  относительно водорода [37]. Мы принимаем  $n_{\text{dust}}/n_H = 10^{-12}$ .

- Отсутствует распределение пыли по размеру, то есть все зародыши растут аналогичным образом. В действительности, пылинки имеют распределение по размеру. Согласно работе [35] в оболочках звезд АВГ присутствуют частицы  $SiC$  с размерами от 1.5 нм до 26 мкм, но большинство из них попадают в интервал от 0.1 до 1 мкм [15].

- Дрейф пыли отсутствует. Для мелких частиц ( $\sim 10$  нм) это предположение корректно, но у крупных пылинок (0.1 мкм и более) скорость дрейфа может быть значительной, и они начинают двигаться быстрее газа [37]. Однако учет дрейфа крупной пыли, вероятно, не окажет сильного влияния на оценки, сделанные в данной работе.

Расчет роста пылинок производится аналогично работе [38] и другим, связанным с ней, работам. Изменение радиуса пылинки  $a$  со временем описывается уравнением:

$$\frac{da}{dt} = \frac{V_{SiC} v_g \alpha_{SiC} p_{SiC}}{\sqrt{2\pi m_{SiC} k_B T_{\text{gas}}}} \left( 1 - \frac{1}{S} \sqrt{\frac{T_{\text{gas}}}{T_{\text{dust}}}} \right), \quad (2)$$

где  $V_{SiC}$  — элементарный объем, занимаемый одной молекулой  $SiC$ ,  $v_g$  — число компонентов, входящих в химическую формулу материала образующейся пылинки (принимается равным 1),  $\alpha_{SiC}$  — коэффициент прилипания ( $\alpha_{SiC} = 1$  согласно [38]),  $p_{SiC}$  — парциальное давление молекул  $SiC$ ,  $k_B$  — постоянная Больмана,  $S$  — параметр перенасыщения газа,  $T_{\text{dust}}$  —

температура пыли. Параметр  $S$  определяется как отношение парциального давления молекул SiC в текущих условиях к давлению в состоянии термодинамического равновесия ( $p_{\text{SiC}}^0$ ). Величину  $p_{\text{SiC}}^0$  можно найти через значение изменения свободной энергии Гиббса при конденсации  $\Delta G_{\text{SiC}}$  [37]:

$$p_{\text{SiC}}^0 = e^{\Delta G_{\text{SiC}} / RT_{\text{dust}}}, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Величина  $\Delta G_{\text{SiC}}$  рассчитывается с помощью аппроксимационного выражения, предложенного в работе [39]. Температура пыли вычисляется из уравнения теплового баланса, в котором нагрев происходит дилитированным полем излучения от звезды с эффективной температурой 2300 К (звезда IRC+10216), а охлаждение — за счет теплового излучения пыли:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} C_{\text{abs}}(v, a) J_*(v, R) dv = \\ = \int_0^{\infty} C_{\text{abs}}(v, a) B(v, T_{\text{dust}}) dv, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $C_{\text{abs}}(v, a)$  — сечение поглощения пылинки с радиусом  $a$  на частоте  $v$ ,  $J_*$  — интенсивность излучения от звезды на частоте  $v$  и расстоянии  $R$ ,  $B(v, T_{\text{dust}})$  — функция Планка. Сечение поглощения для SiC взяты из работы [40].

#### 2.4. Система кинетических уравнений

Для описания эволюции химического состава среды решается стандартная система кинетических уравнений относительно концентраций атомов и молекул при заданных концентрации и температуре газа ( $n_{\text{gas}}$ ,  $T_{\text{gas}}$ ). Уравнение для концентрации  $i$ -го компонента ( $n_i$ ) (относительно водорода) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = \sum_j k_j n_j + \sum_{l,m} k_{lm} n_l n_m n_{\text{gas}} + \\ + \sum_{o,p,t} k_{opt} n_o n_p n_t n_{\text{gas}}^2 - \\ - n_i \left[ \sum_s k_s + \sum_q k_{iq} n_q n_{\text{gas}} + \right. \\ \left. + \sum_{v,w} k_{ivw} n_v n_w n_{\text{gas}}^2 \right] + \\ + k_i^{\text{des}} n_i^s - k_i^{\text{acc}} n_i - k_i^{\text{nucl}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $k_j$  и  $k_s$ ,  $k_{lm}$  и  $k_{iq}$ ,  $k_{opt}$  и  $k_{ivw}$  — константы скоростей мономолекулярных, бимолекулярных и термолеку-

лярных реакций соответственно,  $k_i^{\text{des}}$  и  $k_i^{\text{acc}}$  — темпы десорбции и акреции,  $k_i^{\text{nucl}}$  — темп нуклеации (в текущей версии модели только SiC). Уравнение для концентрации  $i$ -го компонента на поверхности ( $n_i^s$ ) имеет вид:

$$\frac{dn_i^s}{dt} = k_i^{\text{acc}} n_i - k_i^{\text{des}} n_i^s + k_{ij}^{\text{sr}} n_i^s n_j, \quad (6)$$

где  $k_{ij}^{\text{sr}}$  — константа скорости реакций, протекающих на поверхности. К системе из уравнений (5) и (6) добавляется уравнение (2) для роста пылинки.

Темп нуклеации вычисляется по формуле:

$$k_i^{\text{nucl}} = 4\pi a^2 \frac{n_{\text{dust}}}{n_{\text{H}}} \frac{1}{V_{\text{SiC}}} \frac{da}{dt}. \quad (7)$$

В данное выражение уже входит концентрация SiC через множитель  $da/dt$ , поэтому в уравнении (5) этот темп не домножается на  $n_i$ .

В уравнениях (5), (6) и (2) концентрации и радиус пыли зависят от времени, и это соответствует второй фазе остывания, тогда как для первой фазы изменение концентраций и радиуса вычисляется в зависимости от расстояния. Поэтому в левой части уравнений (5), (6) и (2) будут  $dn_i/dR$ ,  $dn_i^s/dR$  и  $dn_i/da$  соответственно, а правые части уравнений будут домножены на фактор  $1/v_{\text{gas}}$ , где  $v_{\text{gas}}$  — скорость газа. Система уравнений является жесткой и решается с помощью неявных методов, реализованных в библиотеке DVODE на языке FORTRAN.

#### 2.5. Поверхностные реакции

В рамках данной работы в сетку газовых реакций были добавлены поверхностные реакции, включая реакции акреции, десорбции и реакции по механизму Элей-Райдела. Темп акреции вычисляется по формуле:

$$k_i^{\text{acc}} = 4\pi a^2 v_i^{\text{th}} \alpha_i n_{\text{dust}} f, \quad (8)$$

где  $v_i^{\text{th}}$  — скорость теплового движения  $i$ -го компонента,  $\alpha_i$  — коэффициент прилипания  $i$ -го компонента к поверхности,  $f$  — доля свободных активных центров на поверхности пылинки. Единственной аккрецирующей молекулой в нашей модели является  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Множитель  $f$  введен для того, чтобы на пылинке мог быть только один слой молекул ацетилена. Если все активные центры заняты, то последующая акреция ацетилена ведет к его присоединению к молекулам ацетилена на поверхности ( $\text{sC}_2\text{H}_2$ , префикс « $\text{s}$ » обозначает, что молекула находится на поверхности) и образованию  $\text{sC}_4\text{H}_4$  или  $\text{sC}_6\text{H}_6$ , что рассмотрено ниже. Множитель  $f$  вычисляется исходя из текущих концентраций молекул

$s\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $s\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $s\text{C}_6\text{H}_6$  и полного количества активных центров на одной пылинке  $n_{\text{sites}}$ :

$$f = 1 - \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{dust}} n_{\text{sites}}} \times \times \left( n_{\text{SC}_2\text{H}_2}^s + n_{\text{SC}_4\text{H}_4}^s + n_{\text{SC}_6\text{H}_6}^s \right). \quad (9)$$

На множитель  $f$  накладывается ограничение:  $f$  зануляется, если оказывается отрицательным. Величина  $n_{\text{sites}}$  вычисляется как  $4\pi a^2 \rho_{\text{sites}}$ , где  $\rho_{\text{sites}}$  — поверхностная плотность активных центров, значение которой принимается равным  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Темпы десорбции вычисляются согласно работе [41]:

$$k_i^{\text{des}} = v_0 \exp \left( -\frac{E_d^i}{k_B T_{\text{dust}}} \right), \quad (10)$$

где  $v_0$  — характерная частота реакции десорбции, вычисляемая согласно [41, ур-е (3)],  $E_d^i$  — энергия десорбции  $i$ -го компонента.

В данной работе рассматривается две поверхностные реакции по типу Элей—Райдела:  $s\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow s\text{C}_4\text{H}_4$  и  $s\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow s\text{C}_6\text{H}_6$ , которые являются промежуточными реакциями тримеризации ацетилена. На рис. 1 схематически изображен процесс акреции молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  и последующие за этим реакции, ведущие к образованию бензола. На рисунке молекула  $\text{C}_2\text{H}_2$  соединяется с атомом углерода, имеющим оборванные связи на поверхности, но это также может быть и атом кремния.

Выражение для константы скорости поверхностных реакций выглядит аналогично темпу акреции (ур-е (8)):

$$k_{ij}^{\text{sr}} = 4\pi a^2 v_i^{\text{th}} \alpha_i n_{\text{dust}} f^*, \quad (11)$$

где множитель  $f^*$  вычисляется как

$$f^* = \frac{n_{\text{H}} n_i^s}{n_{\text{dust}} n_{\text{sites}}} \quad (12)$$

и обозначает долю активных центров на одной пылинке, занятых либо  $s\text{C}_2\text{H}_2$  либо  $s\text{C}_4\text{H}_4$ .

Кинетика рассматриваемых поверхностных реакций не оценена, поэтому делается несколько пред-

положений: 1) реакции протекают независимо от продолжительности времени между событиями присоединения молекул ацетилена; 2) коэффициент прилипания молекул ацетилена к поверхности ( $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ) принимается равным 1; 3) энергия десорбции  $E_d$  для  $s\text{C}_2\text{H}_2$  и  $s\text{C}_4\text{H}_4$  принимается равной 4.5 эВ, а  $E_d$  для  $s\text{C}_6\text{H}_6$  является параметром модели и варьируется от 1 до 4.5 эВ. Последние два значения отражают предельные случаи:  $E_d = 4.5$  эВ соответствует энергии ароматической связи C—C в молекулах ПАУ [5],  $E_d = 1$  эВ соответствует энергии десорбции бензола с пылинки при наличии только физической связи между ними (округленное значение энергии, принятой в сетке реакций модели MONACO [42]). Эти два значения  $E_d$  являются граничными, поэтому оценки выхода бензола с поверхности в газ после реакции тримеризации ацетилена, сделанные в данной работе, представляют максимальное и минимальное значения. Дополнительно стоит отметить, что в рамках текущей работы не рассматривается образование ароматических молекул крупнее бензола ни в газе, ни на поверхности.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Было проведено моделирование химической эволюции в условиях оболочки звезды АВГ, параметры которой соответствуют звезде IRC+10216. Расчеты были сделаны для семи точек на разных расстояниях от звезды, для которых имеются данные о физических условиях из работы [4]. Было получено, что частицы SiC вырастают до размера  $6 \times 10^{-6} \text{ см}$  уже во время ранних стадий ( $p = 0.2$ ) адиабатического остывания на ближайшем из рассматриваемых расстояний от звезды ( $R = 1.2 R_\odot$ ). Далее этот размер практически не меняется, так как концентрация SiC в газе становится слишком низкой. Таким образом, в оболочке звезды практически всегда присутствует поверхность частиц SiC для протекания реакций на ней.

На рис. 2 представлены результаты вычислений содержания бензола и ацетилена с помощью астро-

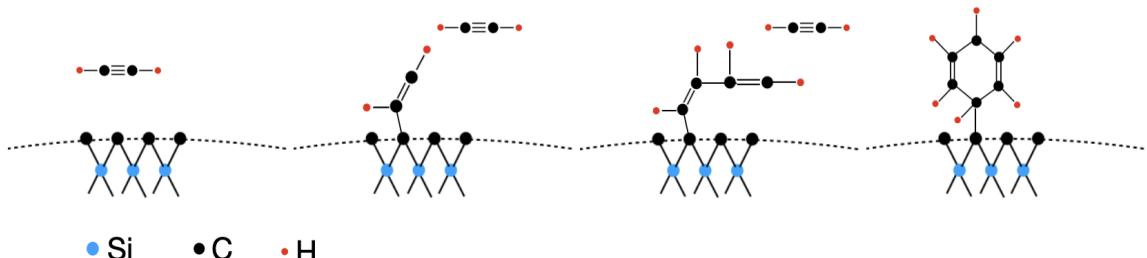
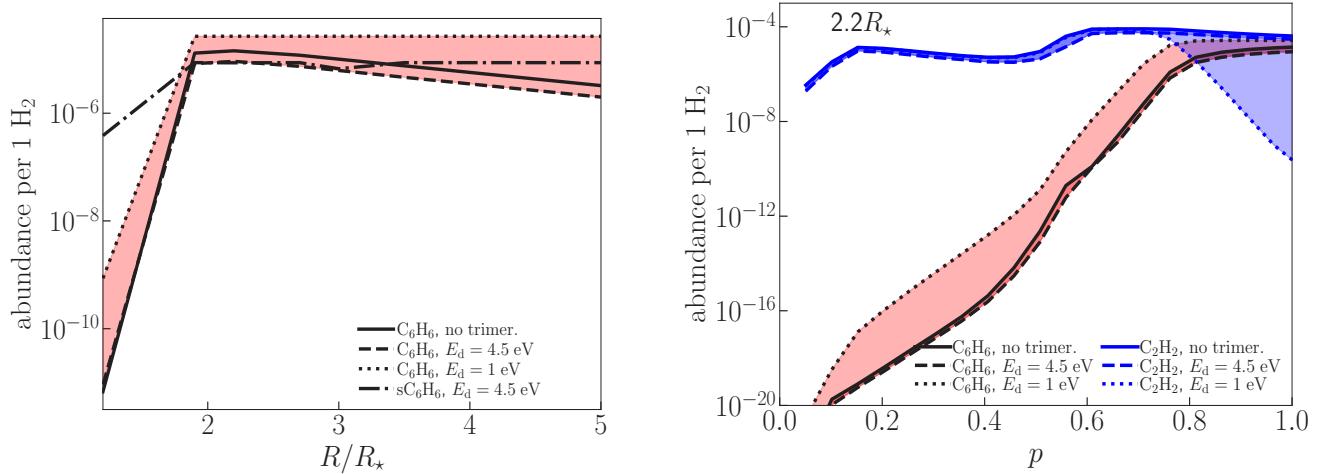


Рис. 1. Схематическое изображение процесса последовательной акреции молекул  $\text{C}_2\text{H}_2$  на поверхность SiC и тримеризации с образованием бензола.



**Рис. 2.** Содержание молекул в зависимости от расстояния от звезды (слева) и на расстоянии  $2.2 R_\star$  в зависимости от фазы адиабатического остывания (справа). Сплошными линиями изображены результаты расчетов содержания молекул в газе с помощью модели без поверхностных реакций, штриховыми и пунктирными линиями — моделями с поверхностными реакциями, в которых энергия десорбции бензола с поверхности  $E_d$  принималась равной 4.5 и 1 эВ соответственно. Штрих-пунктирной линией (слева) обозначено содержание бензола на поверхности частиц SiC для модели с  $E_d = 4.5$  эВ.

химической модели без учета поверхностных реакций и с их учетом с граничными значениями энергий десорбции бензола, равными 4.5 и 1 эВ. Интервалы значений между содержаниями молекул в моделях с граничными значениями  $E_d$  заполнены цветом. По рис. 2 (слева) видно, что пик образования бензола для всех моделей лежит на расстоянии  $\approx 2 R_\star$ . Это немного отличается от результатов работы [4], в которой этот пик находится на  $\approx 2 R_\star$ . Вероятно, это смещение связано с включением дополнительного пути образования бензола в газовой фазе по сравнению с моделью [4]. В модели с тримеризацией ацетилена и с  $E_d = 4.5$  эВ содержание  $C_6H_6$  в газе снижается на  $\approx 10\%$ . Этот результат отражает то, что молекулы  $C_2H_2$  оседают на поверхности, участвуют в реакции образования  $sC_4H_4$  и  $sC_6H_6$ , но конечный продукт этих реакций,  $sC_6H_6$ , десорбирует с поверхности неэффективно. В то же время осевшие молекулы  $C_2H_2$  не участвуют в газовых реакциях образования бензола, из-за чего содержание бензола в газе снижается. Следовательно, при значении энергии десорбции бензола  $E_d = 4.5$  эВ учет поверхностных реакций ведет к уменьшению бензола в газе, так как эти молекулы находятся на поверхности. Содержание  $C_6H_6$  на поверхности, как видно по рис. 2 (слева), сравнимо с содержанием  $C_6H_6$  в газе в области пика  $C_6H_6$  и превышает его на других расстояниях. На наиболее близких к звезде расстояниях на поверхности может находиться на 4 порядка больше молекул бензола, чем в газе, а на наиболее отдаленных расстояниях —

на один порядок больше. В модели с  $E_d = 1$  эВ молекулы бензола, напротив, легко покидают поверхность пылинки. В этом случае содержание бензола в газе на  $R = 2 R_\star$  становится примерно в два раза выше по сравнению с содержаниями, предсказанными с помощью модели без поверхностных реакций, и на порядок выше на  $R = 5 R_\star$ .

На рис. 2 (справа) показано, как меняется содержание  $C_2H_2$  и  $C_6H_6$  в газе в течение одного периода пульсации на  $R = 2.2 R_\star$ . Видно, что содержание бензола достигает максимального значения во второй половине фазы адиабатического остывания, таким образом, именно в этот промежуток времени процессы образования бензола и, как следствие, ароматических молекул и пыли, протекают наиболее эффективно. Содержание  $C_2H_2$  растет по мере увеличения фазы пульсации, и до  $p \approx 0.75$  все модели согласуются между собой. Однако на более поздних фазах содержание  $C_2H_2$  уменьшается на несколько порядков для модели с  $E_d = 1$  эВ. В это время  $C_2H_2$  эффективно оседает на поверхности и участвует в реакциях образования  $sC_4H_4$  и  $sC_6H_6$ . Тогда как в модели с  $E_d = 4.5$  эВ активные центры освобождаются медленно, и налетающие молекулы  $C_2H_2$  не могут осесть на поверхность (в рамках нашей модели), в модели с  $E_d = 1$  эВ эффективная десорбция  $sC_6H_6$  способствует освобождению активных центров и дальнейшему оседанию  $C_2H_2$ . Таким образом, содержание  $C_2H_2$  в газе существенно сни-

жается, так как он непрерывно аккумулирует на поверхность пылинки.

На рис. 3 представлены сравнения темпов образования бензола в течение периода пульсации для моделей, рассмотренных выше. Картина соответствует расстоянию от звезды, где образуется наибольшее количество молекул бензола ( $R = 2.2 R_\star$ ). Темпы газовых реакций относительно согласуются между собой, различаясь не более, чем на два порядка: в течение первой половины пульсации темпы уменьшаются, но затем начинают расти, достигая максимума на  $p \approx 0.75$ . Различие в темпах газовых реакций с разными  $E_d$  отражает долю осаждения ацетилена, в том числе в составе бензола, на поверхности пыли. Темпы газовых реакций, ведущих к образованию бензола, на фазах  $p > 0.5$  становятся выше темпов поверхностных реакций для модели с  $E_d = 1$  эВ. В этих условиях газовые реакции достигают максимальных темпов, что также видно по результатам, представленным в работе [4]. В это время ацетилен расходуется как на газовые реакции, так и оседает на поверхности. Однако аккумуляция ацетилена и десорбция бензола с поверхности протекают уже не так эффективно, как в начале периода пульсации вследствие более низких температур газа и пыли. Темпы образования бензола в модели с  $E_d = 4.5$  эВ в течение всего периода пульсации значительно ниже, чем в газе, так как бензол остается на поверхности из-за высокой энергии десорбции. Темп образования бензола на поверхности сравним с темпом образования в газовых реакциях в модели с  $E_d = 4.5$  эВ.

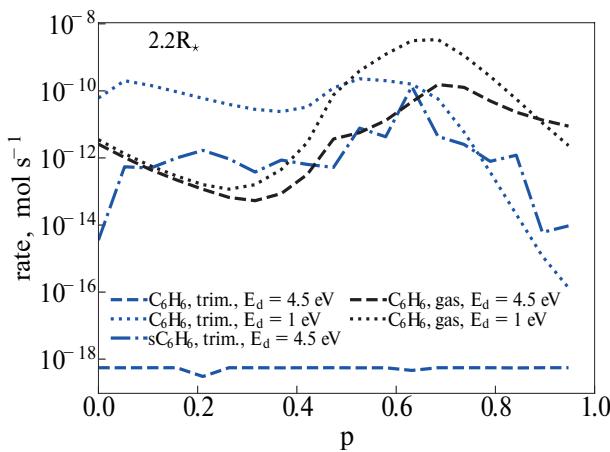


Рис. 3. Темпы образования бензола в газе в зависимости от фазы адиабатического остывания на расстоянии  $2.2 R_\star$ . Чёрным цветом обозначены темпы образования за счет протекания газовых реакций, синим — за счет тримеризации на поверхности пылинок. Стиль линий соответствуют тем же моделям, что и на рис. 2.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью проведенных астрохимических расчетов были получены оценки эффективности протекания реакции тримеризации ацетилена на поверхности частиц SiC в оболочке звезд АВГ. Кинетика реакции тримеризации на данный момент не определена, поэтому были сделаны предположения о параметрах реакции, с помощью которых возможно получить предельные оценки вклада этой реакции в содержание бензола в газе и на поверхности. Критическим параметром для оценки эффективности реакции является энергия десорбции бензола. Было рассмотрено два значения:  $E_d = 4.5$  и 1 эВ. В обоих случаях реакция тримеризации протекает эффективно, и ее учет ведет к увеличению содержания бензола. Это означает, что тримеризация ацетилена на SiC может оказывать существенное влияние на эволюцию углеродных частиц в оболочках звезд АВГ и далее в планетарных туманностях. Совокупность пониженного содержания SiC и последовательности конденсации SiC+C или C $\rightarrow$ SiC в низкометаллических звездах может приводить к тому, что в них вклад от поверхностных реакций на SiC в содержание бензола и ПАУ понижен по сравнению со звездами солнечной металличности и выше.

В случае, когда  $E_d = 4.5$  эВ, большинство сформировавшихся молекул бензола остается на поверхности. Это может привести к 1) образованию более сложных ароматических молекул на поверхности и 2) росту пыли. Десорбция образовавшихся ПАУ может происходить позже, на стадии планетарных туманностей или в МЗС, когда пылинки будут подвержены разрушающим факторам, таким как ультрафиолетовое поле или ударные волны. Так же может протекать механизм гидрогенизации поверхности с последующей десорбцией ПАУ, описанный в работе [23].

В случае, когда  $E_d = 1$  эВ, практически весь бензол десорбирует с поверхности, и следовательно, рост ПАУ будет происходить в газовой фазе. Этот случай интересен для рассмотрения, так как результаты этой модели можно сравнить с результатами модели только с газофазными реакциями и оценить эффективность образования бензола разными механизмами. Такое сравнение показало, что бензол на поверхности может образовываться достаточно эффективно, то есть с большими темпами, чем в газовых реакциях. Однако, вместе с этим содержание ацетилена в газе значительно снижается, что видно по рис. 2 (справа). Такая ситуация противоречит наблюдениям, согласно которым содержание ацетилена действительно может снизиться во внутренней оболочке, но оно

варьируется в пределах от  $\approx 8 \times 10^{-6}$  (по отношению к  $\text{H}_2$ ) во внутренней оболочке до  $\approx 8 \times 10^{-5}$  во внешней [43], то есть не настолько сильно, как предсказывает модель с  $E_d = 1$  эВ (до  $10^{-9}$ ).

Согласно результатам эксперимента по формированию бензола и ПАУ на поверхности  $\text{SiC}$ , проведенного в работе [25], бензол и ПАУ наблюдаются как в газе, так и на поверхности. Модель с  $E_d = 4.5$  эВ дает слишком низкие выходы бензола с поверхности, и значит не соответствует результатам эксперимента. Таким образом, оценки содержания бензола в газе как в модели с  $E_d = 4.5$  эВ, так и в модели с 1 эВ, противоречат либо наблюдениям, либо эксперименту. Для соответствия наблюдениям и эксперименту значение  $E_d$  должно принимать значение между 1 и 4.5 эВ, тогда содержание бензола в газе будет находиться внутри интервала между содержаниями, предсказанными нашими моделями (внутри заполненных цветом областей на рис. 2). Модельное содержание бензола на поверхности, показанное на рис. 2, является верхней оценкой. Эта оценка превышает газофазное содержание бензола в модели без поверхностных реакций на величину до четырех порядков, следовательно, рост ПАУ на поверхности может протекать эффективно и конкурировать с их образованием в газе.

В данной работе был рассмотрен только один параметр модели, а именно энергия десорбции бензола, но параметров значительно больше. Среди них важную роль могут играть: коэффициент прилипания ацетилена к поверхности  $\text{SiC}$ , скорости и энергии реакций  $\text{sC}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{sC}_4\text{H}_4$  и  $\text{sC}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{sC}_6\text{H}_6$ , энергии десорбции  $\text{sC}_2\text{H}_2$  и  $\text{sC}_4\text{H}_4$ . Чтобы рассмотреть, какое влияние на содержание бензола в оболочках звезд АВГ оказывают эти параметры, необходимы их экспериментальные или теоретические оценки. Так, к примеру, в проведенных расчетах коэффициент прилипания ацетилена ( $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ) к  $\text{SiC}$  принимался равным единице, но, в действительности, этот параметр может быть значительно ниже. Экспериментально показано, что хемисорбция ацетилена на поверхность чистого кремния протекает очень эффективно с  $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 1$ , при этом только около 5% молекул десорбируют обратно [44]. Однако теоретические расчеты показывают, что взаимная ориентация подлетающего ацетилена и поверхности влияет на значение  $\alpha_{\text{C}_2\text{H}_2}$  [45], а также на то, будет ли сформирована одна связь Si—C или две. Более того, в работах [44, 45] показано, что более стабильным состоянием является состояние с двумя связями Si—C, и это состояние будет достигаться со временем, даже если изначально сформировалось со-

стояние с одной связью. В то же время, для тримеризации  $\text{C}_2\text{H}_2$  важным условием является то, что между  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{SiC}$  формируется только одна связь, чтобы могло протекать последующее присоединение  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Чтобы оценить, какие связи и с какой вероятностью формируются между  $\text{C}_2\text{H}_2$  и поверхностью  $\text{SiC}$ , необходимо детально рассмотреть их взаимодействие аналогично тому, как это сделано для чистого кремния в работах [44, 45].

## 5. ВЫВОДЫ

В данной работе рассмотрена реакция тримеризации ацетилена на поверхности  $\text{SiC}$  и ее роль в образовании молекул бензола в оболочке звезд АВГ. Реакция внедрена в астрохимическую модель, в которую включены основные газофазные реакции между углеводородными молекулами. Модель дополнена процессом нуклеации частиц карбида кремния, таким образом, образование «подложки» для поверхностных реакций и поверхностные реакции протекают одновременно. По результатам численного моделирования можно сделать следующие выводы:

- В рамках реализованного подхода гомогенной нуклеации, когда на зародыши из  $\text{SiC}$  аккумулируют молекулы  $\text{SiC}$ , частицы  $\text{SiC}$  вырастают до размера  $\approx 6 \times 10^{-6}$  см на расстояниях близких к звезде ( $\sim 1.2 R_\star$ ).

- Реакция тримеризации ацетилена на поверхности  $\text{SiC}$  может протекать во внутренних частях оболочек звезд АВГ эффективно. Учет этой реакции в астрохимическом моделировании при определенных условиях увеличивает содержание бензола более, чем на порядок, по сравнению со значением, получаемым в газофазных реакциях.

- Реакция тримеризации вносит наибольший вклад в образование бензола в первой половине периода пульсации при наибольших температурах газа, но уступает по темпам образования бензола газовым реакциям во второй половине периода.

- Результат моделирования содержания бензола в газе и на поверхности зависит от его энергии десорбции. Рассмотрено два предельных случая, когда  $E_d = 4.5$  и 1 эВ. В случае с  $E_d = 4.5$  эВ молекула бензола будет оставаться на поверхности, что может оказать влияние на рост углеродной пыли или на образование более крупных ароматических молекул на поверхности, но газофазное содержание бензола при этом понижается на  $\sim 10\%$ . В случае с  $E_d = 1$  эВ содержание бензола в газе увеличивается на величину около одного порядка, однако одновременно с этим содержание ацетилена становится слишком

низким, что не подтверждается наблюдениями. Сделан вывод, что содержание бензола с учетом тримеризации ацетилена должно находиться между этими двумя предельными случаями. Для получения более точных оценок требуются кинетические параметры реакции тримеризации.

В данной работе показано, что неисследованный ранее вопрос о поверхностных реакциях в оболочках звезд АВГ заслуживает внимания. Поэтому в дальнейшем реакция тримеризации ацетилена на SiC, а также другие поверхностные реакции, планируется исследовать на экспериментальной установке и с помощью методов вычислительной квантовой химии.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-22-20104) и г. Москвы.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Е.О. Пенцака и В.П. Ананикова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) за поддержку, заинтересованность к задаче и обсуждение перспектив ее развития, а также Д.З. Вибе и Ю.А. Фадеева (Институт астрономии РАН) за консультации по вопросам, затронутым в статье.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *A.G.G.M. Tielens*, Ann. Rev. Astron. Astrophys. 46, 289 (2008).
2. *H. Dhanoa and J.M.C. Rawlings*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 440(2), 1786 (2014).
3. *M. Frenklach and E.D. Feigelson*, Astrophys. J. 341, 372 (1989).
4. *I. Cherchneff*, Astron. and Astrophys. 545, id. A12 (2012).
5. *E.R. Micelotta, A.P. Jones, and A.G.G.M. Tielens*, Astron. and Astrophys. 510, id. A36 (2010).
6. *E.R. Micelotta, A.P. Jones, and A.G.G.M. Tielens*, Astron. and Astrophys. 510, id. A37 (2010).
7. *D.S.N. Parker, F. Zhang, Y.S. Kim, R.I. Kaiser, A. Lander, V.V. Kislov, A.M. Mebel, and A.G.G.M. Tielens*, Proc. Nat. Acad. Sci. 109(1), 53 (2012).
8. *H. Hirashita*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 407(1), L49 (2010).
9. *A.P. Jones, M. Köhler, N. Ysard, M. Bocchio, and L. Vers-  
traete*, Astron. and Astrophys. 602, id. A46 (2017).
10. *G.C. Sloan, K.E. Kraemer, M. Matsuura, P.R. Wood, S.D. Price, and M.P. Egan*, Astrophys. J. 645(2), 1118 (2006).
11. *M.A.T. Groenewegen, P.R. Wood, G.C. Sloan, J.A. D.L. Blommaert, et al.*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 376(1), 313 (2007).
12. *A.B. Men'shchikov, Y. Balega, T. Blöcker, R. Osterbart, and G. Weigelt*, Astron. and Astrophys. 368, 497 (2001).
13. *E. Lagadec, A.A. Zijlstra, G.C. Sloan, M. Matsuura, et al.*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 376(3), 1270 (2007).
14. *K.M. Hynes, T.K. Croat, and T.J. Bernatowicz*, in 38th Annual Lunar and Planetary Science XXXVIII Conference, held March 12-16, 2007 in League City, Texas; LPI Contribution No. 1338, p. 1693 (2007).
15. *T. Bernatowicz, G. Fraundorf, T. Ming, E. Anders, B. Wopenka, E. Zinner, and P. Fraundorf*, Nature 330(6150), 728 (1987).
16. *G.C. Sloan, E. Lagadec, A.A. Zijlstra, K.E. Kraemer, et al.*, Astrophys. J. 791(1), id. 28 (2014).
17. *J.M. Leisenring, F. Kemper, and G.C. Sloan*, Astrophys. J. 681(2), 1557 (2008).
18. *B.T. Draine, D.A. Dale, G. Bendo, K.D. Gordon, et al.*, Astrophys. J. 663(2), 866 (2007).
19. *M.S. Khratsova, D.S. Wiebe, P.A. Boley, and Y.N. Pavlyuchenkov*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 431(2), 2006 (2013).
20. *K.M. Sandstrom, A.D. Bolatto, C. Bot, B.T. Draine, et al.*, Astrophys. J. 744(1), id. 20 (2012).
21. *D.A. Garca-Hernández*, IAU General Assembly, Meeting 29, id. 2254847 (2015).
22. *M. Otsuka, F. Kemper, J. Cami, E. Peeters, and J. Bernard-Salas*, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 437(3), 2577 (2014).
23. *P. Merino, M. Švec, J.I. Martinez, P. Jelinek, et al.*, Nature Comm. 5, id. 3054 (2014).
24. *J.J. Bernal, P. Haenecour, J. Howe, T.J. Zega, S. Amari, and L.M. Ziurys*, Astrophys. J. Letters 883(2), id. L43 (2019).
25. *T.Q. Zhao, Q. Li, B.S. Liu, R.K.E. Gover, P.J. Sarre, and A.S.C. Cheung*, Phys. Chemistry Chemical Physics 18(5), 3489 (2016).
26. *C. Saggese, N.E. Sánchez, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, M.U. Alzueta, and E. Ranzi*, Energy and fuels 28(2), 1489 (2014).
27. *E.O. Pentsak, M.S. Murga, and V.P. Ananikov*, ACS Earth and Space Chemistry 8(5), 798 (2024).
28. *E.G. Gordeev, E.O. Pentsak, and V.P. Ananikov*, J. Amer. Chemical Soc. 142(8), 3784 (2020).
29. *N.F. Kleimeier, Y. Liu, A.M. Turner, L.A. Young, et al.*, Phys. Chemistry Chemical Physics 24(3), 1424 (2022).

30. *K. Willacy and I. Cherchneff*, *Astron. and Astrophys.* 330, 676 (1998).
31. *G.H. Bowen*, *Astrophys. J.* 329, 299 (1988).
32. *I. Cherchneff*, *IAU Symposium* 178, 469 (1997).
33. *I. Cherchneff*, *Astron. and Astrophys.* 526, id. L11 (2011).
34. *M. Asplund, N. Grevesse, A.J. Sauval, and P. Scott*, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 47(1), 481 (2009).
35. *A.K. Speck, A.B. Corman, K. Wakeman, C.H. Wheeler, and G. Thompson*, *Astrophys. J.* 691(2), 1202 (2009).
36. *V. Gómez-Llanos, C. Morisset, R. Szczerba, D.A. García-Hernández, and P. García-Lario*, *Astron. and Astrophys.* 617, id. A85 (2018).
37. *H.P. Gail and E. Sedlmayr*, *Physics and Chemistry of Circumstellar Dust Shells* (Cambridge, UK.: Cambridge Univ. Press, 2013).
38. *A.S. Ferrarotti and H.P. Gail*, *Astron. and Astrophys.* 382, 256 (2002).
39. *C.M. Sharp and W.F. Huebner*, *Astrophys. J. Suppl.* 72, 417 (1990).
40. *A. Laor and B.T. Draine*, *Astrophys. J.* 402, 441 (1993).
41. *T.I. Hasegawa, E. Herbst, and C.M. Leung*, *Astrophys. J. Suppl.* 82, 167 (1992).
42. *A.I. Vasyunin and E. Herbst*, *Astrophys. J.* 762(2), id. 86 (2013).
43. *J.P. Fonfría, J. Cernicharo, M.J. Richter, and J.H. Lacy*, *Astrophys. J.* 673(1), 445 (2008).
44. *P.A. Taylor, R.M. Wallace, C.C. Cheng, W.H. Weinberg, M.J. Dresser, W.J. Choyke, and J.T. Jr. Yates*, *J. Amer. Chemical Soc.* 114(17), 6754 (1992).
45. *C.S. Carter, B. Weiner, and M. Frenklach*, *J. Chemical Physics* 99(2), 1356 (1993).

## ACETYLENE TRIMERIZATION ON THE SILICON CARBIDE SURFACE IN THE ENVELOPES OF AGB STARS: AN ASTROCHEMICAL ESTIMATION

**M. S. Murga**

*Institute of Astronomy of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: murga@inasan.ru*

This work is devoted to estimating of the contribution of the trimerization reaction of acetylene molecules on the surface of silicon carbide (SiC) particles with the formation of benzene molecules into the benzene abundance in the envelopes of asymptotic giant branch (AGB) stars. The reaction was included into an astrochemical model, using which modeling was carried out under conditions corresponding to the envelope of the AGB star IRC+10216. Based on the modeling results, it is shown that the trimerization reaction of acetylene on the SiC surface can effectively occur under the conditions of the envelopes of AGB stars and have a significant effect on the benzene abundance, and, as a consequence, other aromatic molecules. Accounting for acetylene trimerization can increase the benzene abundance in the gas by an order of magnitude, and at the surface the benzene abundance can be up to four orders of magnitude higher compared to estimates in the gas predicted by a model with only gas-phase reactions. The rate of benzene formation on the SiC surface significantly exceeds the rate of benzene formation in the gas during the early phases of the stellar pulsation. The efficiency of benzene formation in the trimerization reaction depends on currently unknown kinetic parameters of the reaction, in particular, on the desorption energy of the resulting benzene molecule. Determination of reaction parameters will help to perform more accurate quantitative modeling in the future.

*Keywords:* stars, asymptotic giant branch (AGB), post-AGB, silicon carbide (SiC), carbon