

C₄H の双極子モーメントの改訂および存在量異常の解消

(東京理科大学^a, 群馬大学^b, 日本大学^c, 上智大学^d) ○小山貴裕^a・尾崎裕則^b・

住吉吉英^b・荒木光典^a・高野秀路^c・南賢明^a・久世信彦^d・築山光一^a

Resolution of abundance anomaly of C₄H using the revised dipole moment

(Tokyo Univ. of Science^a, Gunma Univ.^b, Nihon Univ.^c, Sophia Univ.^d) Takahiro Oyama^a,

Hironori Ozaki^b, Yoshihiro Sumiyoshi^b, Mitsunori Araki^a, Shuro Takano^b,

Yoshiaki Minami^a, Nobuhiko Kuze^d, and Koichi Tsukiyama^a

C_nH molecules are relatively simple linear carbon chains and are crucial for tracing of young clouds. However, their abundances occasionally show anomaly. The main reason for this has been supposed that the permanent dipole moment of C₄H is underestimated. In a simple theory, the ²Σ⁺ ground state of this molecule has the small dipole moment of 0.87 D. However, the mixing of wavefunctions occurs between the ground state and the low-lying ²Π excited state having the large dipole moment of 4.4 D, giving a large dipole moment to the ground state. In the present study, we recalculated the dipole moment of C₄H by the multi-reference configuration interaction (MRCI) level of *ab initio* theory. The new dipole moment was derived to be 2.10 D, which is 2.4 times higher than the value of 0.87 D used so far. Reported lines of C₄H in dark clouds, low-mass star-forming regions, and a circumstellar envelope were analyzed to revise column densities by using the new dipole moment. Revised column densities are one order of magnitude lower than those in the previous works.

【序】比較的単純な炭素鎖分子の系列である C_{2n}H (n=1-4) は、若い分子雲のトレーサーとして不可欠な化学種である。しかし、C₄H の星間空間での存在量は、しばしば異常な値を示す[1]。実際、様々な天体で報告されている C₄H の柱密度は、化学反応ネットワークシミュレーションの結果より一桁大きい。これらの原因は、柱密度の解析に用いた C₄H の双極子モーメントの理論計算値にあると言われている。一般的な量子化学計算では、直線構造が最安定となり、電子基底状態 ²Σ⁺ の双極子モーメントは、0.87 D と比較的小さな値となる[2]。しかし、基底状態のすぐ近く(約 70 cm⁻¹)に 4.4 D と大きな双極子モーメントを持つ電子励起状態 ²Π があり、これら二つの状態の混合が起こる。その結果、基底状態の双極子モーメントはより大きくなることが予想されていた。観測されたライン強度から柱密度を求めるとき、過小評価された双極子モーメントを用いると、過大な柱密度が導かれる。しかし、これまでこの混合を考慮した C₄H の双極子モーメントの量子化学計算は行われていなかった。そこで本研究では、多配置間相互作用 (MRCI) 法を用いて C₄H の双極子モーメントの再計算を行い、得られた値を用いて各天体における C₄H の柱密度を再解析した。

【計算】分子構造の最適化は MRCI/VQZ で行った。ここで 5-10σ および 1-3π 軌道を活性空間に取り、残りの内側の軌道

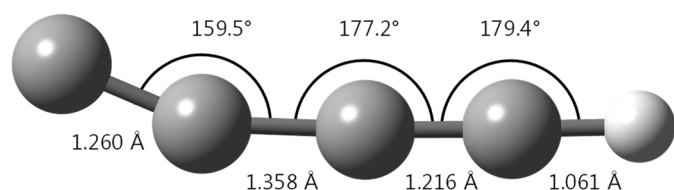


図 1. X²A'における C₄H の最安定構造

は閉殻とした。得られた最安定構造は、従来考えられてきた直線構造ではなく、末端の炭素-炭素結合が若干曲がった構造であった (図 1)。この構造から a 軸の双極子モーメント μ_a は 2.10 D と求まり、従来の 0.87 D より 2.4 倍大きい値となった。

【結果・考察】今回得られた双極子モーメントを用いて様々な天体における C_4H の柱密度を再計算した。その結果、 C_4H の柱密度はこれまで考えられていた値より約一桁小さいことが明らかになった (表 1)。また、各天体において、 $C_{2n}H$ 分子の柱密度の対数を炭素原子数に対してプロットすると、一つの直線上にきれいに並んだ (図 2)。これは $C_{2n}H$ がこれらの天体において類似の反応で生成したためと推測される。

図 3 に星無し暗黒雲 TMC-1 CP における $C_{2n}H$ 、 $C_{2n+1}H$ および $HC_{2n+1}N$ の柱密度を示す。 $C_{2n}H$ と $C_{2n+1}H$ の直線は良く似た傾きを示している事より、これらの系列の生成過程は良く似ていると考えられる。また、一般的に炭素鎖分子は炭素原子数の増加に伴い存在量が減少していくが、その傾向は $C_{2n}H$ と $C_{2n+1}H$ の方が $HC_{2n+1}N$ より急激であった。 $C_{2n}H$ は高い電子親和力を持つことから [8]、electron radiative attachment によって大きな分子ほど効率的に陰イオン種へ変換する。この反応による影響が可能性の一つとして考えられる。

表 1. 様々な天体における C_4H の柱密度

天体	先行研究	再解析
	N / cm^{-2}	N / cm^{-2}
星無し暗黒雲		
TMC-1 CP ^a	2.9×10^{14}	5.4×10^{13}
Orion Bar ^b	2.5×10^{13}	4.3×10^{12}
Lupus-1A ^c	5.0×10^{14}	6.7×10^{13}
小質量星形成領域		
Barnard 1 ^b	2.5×10^{14}	4.6×10^{13}
L134N ^b	6.1×10^{13}	1.1×10^{12}
Horsehead ^b	3.0×10^{13}	5.5×10^{12}
L1527 ^d	1.0×10^{14}	$3.01(8) \times 10^{13}$
L483 ^b	6.9×10^{13}	$1.8(3) \times 10^{13}$
晩期型星		
IRC+10216 ^e	3.0×10^{15}	5.1×10^{14}

^a Ref. [3] ^b Ref. [4] ^c Ref. [5] ^d Ref. [6]. ^e Ref. [7].

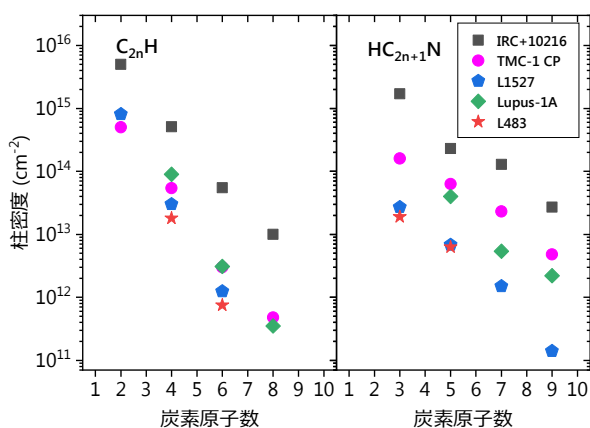


図 2. $C_{2n}H$ と $HC_{2n+1}N$ の柱密度

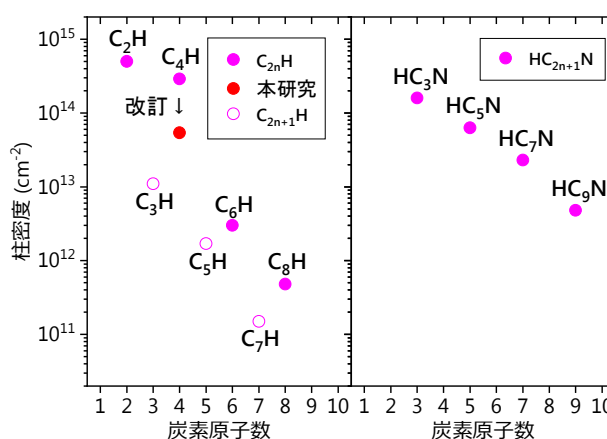


図 3. TMC-1 CP での $C_{2n}H$ 、 $C_{2n+1}H$ および $HC_{2n+1}N$ の柱密度

参考文献 [1] Suzuki *et al.*, 1986, PASJ, **38**, 911. [2] Woon, 1995, Chem. Phys. Lett., **244**, 45. [3] Sakai *et al.*, 2008, ApJ, **672**, 371. [4] Agúndez *et al.*, 2008, A&A **478**, L19. [5] Sakai *et al.*, 2010, ApJL, **718**, L49. [6] Araki *et al.*, 2012, ApJ, **744**, 163. [7] Cernicharo *et al.*, 2000, A&ASS, **142**, 181. [8] Herbst & Osamura, 2008, ApJ, **679**, 1670.