

シアナミド小サイズクラスターにおける余剰電子捕捉の研究

東北大院理

○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

A Study of Excess-Electron Binding to Small-Sized Cyanamide Clusters

○Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii

Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Because the cyanamide molecule has a high polarity as well as multiple hydrogen-bond donor and acceptor sites, a great interest is taken in the nature of an excess electron attached to network structures of their clusters with reference to the water cluster anions. In this study, structure and energetics of neutral and anionic clusters of cyanamide have been calculated by using DFT and *ab initio* methods. The calculational results showed that the monomer anion can exist as a dipole-bound species, having adiabatic electron detachment energy of ~30 meV. For dimer anions and the higher, however, we did not find any stable structure lower than the neutral state. It results from the fact that the network structures in the clusters are so composed as to reduce the overall summation of dipole moment vectors. In an experiment of anion formation using low-energy electron attachment, we observed the monomer anion, while no evident formation was detected for larger sizes.

【序】 シアナミド(NH_2CN ; CNA)は高い極性を持つとともに、複数の水素結合供与および受容サイトを有する分子である。したがって、そのクラスター負イオンは水クラスター負イオン($(\text{H}_2\text{O})_n^-$)と類似した余剰電子の捕捉機構を有すると期待される。すなわち、サイズ増大に伴うネットワーク構造の発展により、余剰電子の空間分布が分子骨格の外側に大きく広がったの双極子束縛型から、より局在化の進んだ溶媒和電子型への変遷をたどる系である可能性があり、非常に興味深い。本研究では、CNA 単量体と小サイズクラスターの中性状態および負イオン状態について、その構造とエネルギー安定性を量子化学計算の手法を用いて予測した。また、低速電子付着による CNA クラスター負イオンの生成実験を試みた。

【方法】 量子化学計算には密度汎関数法と *ab initio* 法を適用した。3 量体までの中性状態の計算には LC-BLYP/6-311++G(d,p) と MP2/aug-cc-pVTZ レベルを用い、両者の結果を比較した。負イオン状態については、先の計算レベルに基底関数として更に広がった *sp diffuse* 関数を付加して実行した。ただし計算環境の制限により、MP2 法の適用は単体負イオンについてのみ留まる。クラスター負イオンの生成実験は、以下の手順による。加熱気化させた試料と希ガスの混合蒸気をパルスバルブを通じて真空槽中に噴出した。ノズル直下の超音速ジェット衝突領域に低速電子を入射して、中性クラスターに余剰電子を付加し、生じた負イオン種を飛行時間質量分析により同定した。

【結果・考察】 CNA 分子単体の双極子モーメントは MP2/aug-cc-pVTZ レベルにおいて 4.74 D と算出された。これは、既に双極子束縛型負イオンの存在が報告されている水 2 量体[1]やアセトニトリル[2]などの値を大きく超えており、安定な負イオン形成の可能性を支持している。単体負イオンの断熱電子脱離エネルギーは MP2 法で 27 meV, LC-BLYP 法で 36 meV と計算され、 $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ に匹敵する電子束縛の強さが予測された。Fig. 1 に LC-BLYP 法によって得られた単体負イオンにおける余剰電子の空間分布を示す。余剰電子分布はアミノ基側に広がっており、典型的な双極子束縛型負イ

オンの描像と重なる。

電子捕捉に先立って形成される前駆体と推定される小サイズ中性 CNA クラスターの構造については既に Kharat らの報告[3]があるが、我々もほぼ同様の結果を得ている。2 量体からは、隣り合う CNA 分子同士が互いに逆平行に向いて梯子状に連なった配置(梯子構造)が得られる。この配置においてアミノ基の非平面性により複数の局所安定点が現れるが、基本的に双極子モーメントの総和としては、隣接分子との相殺により偶数サイズではほぼゼロ、奇数サイズで単体相当の大きさを持つ。したがって、電荷・双極子相互作用による電子束縛エネルギーの増大は期待できない。また、3 量体以上においては、水クラスターのように環状の配置が可能となる。環状(単環)構造においてはサイズに依らず双極子モーメントがほとんど打ち消し合ってしまうため、水クラスターの場合では 3~5 量体負イオンの検出が極めて困難となっている[1]。Table 1 に計算によって得られた 3 量体の異性体の相対エネルギー値を示すが、水素結合の歪みが大きいと思われる 3 量体の環状構造においても既に梯子構造と比べると絶大なエネルギー安定化がみられる。Kharat らは 6 量体までに更にこの安定化の格差が広がることを示している。我々は予備的な計算で 6 量体までのサイズの分枝型や複環型の異性体の可能性を検討したが、現在のところ単環構造と同等のエネルギー的安定性を持つ異性体は見つかっていない。以上から CNA の 2 量体から先の少なくとも 6 量体までは、それに電子を付加して負イオンを観測することは非常に困難であると予測される。3 量体負イオンについては LC-BLYP レベルの計算を行い、正の電子束縛エネルギーを持つ歪んだ梯子型の安定構造(Fig. 2)を得たが、これは中性環状異性体よりも 267 meV も高エネルギーの状態と計算され、冷却された中性クラスターへの低速電子付着の過程においては生成しにくいと考えられる。

現在進行中の負イオン生成実験においては、CNA 単体負イオンが検出されており、また、通常クラスター生成に用いる試料ガス噴出の条件から変更した際には 3 量体負イオンとみられる質量数 126 のイオン種も検出された。しかし、更に大きなサイズのクラスターについては、水や酸素などの不純物の混入により質量スペクトルが複雑化したために、生成を確認できていない。今後、クラスター負イオンの生成条件を整えてから、光電子分光実験に繋げていく予定である。

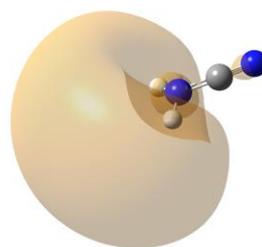


Fig. 1. Excess electron of (CNA)⁻

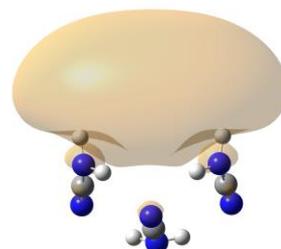


Fig. 2. Structure of (CNA)₃⁻

Table 1. Calculated relative energies (ΔE) and dipole moment values (μ) of (CNA)₃ isomers.

Isomer	@ MP2/aug-cc-pVTZ		@ LC-BLYP/6-311++G(d,p)	
	ΔE (meV)	μ (D)	ΔE (meV)	μ (D)
Cyclic	0	1.00	0	0.68
Ladder 1	+180	4.96	+296	4.75
Ladder 2	+171	4.50	+298	4.52
Ladder 3	+174	4.32	+297	4.35

【参考文献】

- [1] H. Harberland *et al.* *J. Chem. Phys.* **81**, 3742 (1984); C. Desfrancois *et al.* *J. Chem. Phys.* **95**, 7760 (1991).
 [2] R. Hashemi *et al.* *J. Phys. Chem.* **95**, 6402 (1991); C. Desfrancois *et al.* *Europhysics Lett.* **26**, 25 (1994).
 [3] B. Kharat *et al.* *J. Mol. Liq.* **186**, 131 (2013).