

$\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ の結合様式と構造Amih SAGAN<sup>a</sup>, 田島 澄恵<sup>b</sup>, 中山 尚史<sup>c</sup>, 長嶋 雲兵<sup>a\*</sup>, 寺前 裕之<sup>d</sup>, 長岡 伸一<sup>e</sup><sup>a</sup>産業技術総合研究所ナノシステム研究部門, 〒305-8562 つくば市梅園 1-1-1,<sup>b</sup>江戸川大学メディアコミュニケーション学部情報文化学科, 〒270-0198 流山市駒木 474,<sup>c</sup>コンフレックス株式会社, 〒141-0021 品川区上大崎 2-15-19 MG 目黒駅前ビル 6F,<sup>d</sup>城西大学理学部化学学科, 〒350-0295 坂戸市けやき台 1-1,<sup>e</sup>愛媛大学理学部化学学科, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

\*e-mail: u.nagashima@aist.go.jp

(Received: April 9, 2014; Accepted for publication: June 27, 2014; Advance publication: September 6, 2014)

3中心結合を形成する最も単純な分子である等核3原子分子 $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ について, 分子軌道法によりそれぞれの構造と電子状態を算出した. 用いた計算方法はHF/6-311++G\*\*である.  $\text{H}_3^+$ は正三角形構造,  $\text{H}_3$ と $\text{H}_3^-$ では直線構造を取る. この構造の違いは分子軌道の性質から説明することができる. また, それぞれの構造, 軌道エネルギー, 全エネルギー, Mulliken電荷の角度依存性について示した.

キーワード: Three-center two-electron bonding, Three-center three-electron bonding, Three-center four-electron bonding, HF/6-311++G\*\*,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$

## 1 はじめに

$\text{H}_3^+$ は等核3原子分子の最も簡単なモデルであり, その結合は原子価結合法ではもはや表現できず分子軌道法でしか表現できない3中心2電子結合を持つ興味深い分子である. 1911年のJ.J. Thomsonによる発見 [1]から現在もなお多くの研究がなされている [2]. また計算法のベンチマーク分子として多くの報告がある [3].  $\text{H}_3$ と $\text{H}_3^-$ は精密な計算法のベンチマーク分子として多くの報告がある [4,5]が, 3中心結合の分子として注目した解説はない.

3中心結合は物理化学や化学結合の教科書 [6]の中で, 電子不足型化合物および電子過剰型化合物の結合として紹介されている. 電子不足型化合物は $\text{B}_2\text{H}_6$ などのボラン類の結合がそれで, 電子過剰型化合物は3ハロゲン化物イオン(たとえば $\text{I}_3^-$ など)や希ガスXeの作る分子( $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ など)である.  $\text{B}_2\text{H}_6$ や $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ の電子状態(MO)は複雑で, 多くの教科書では $\text{B}_2\text{H}_6$ のB-H-Bに局在化した原子価軌道を用いた説明があるが, 直感的な理解は難しい.  $\text{B}_2\text{H}_6$ のような電子不足型化合物および $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ のような電子過剰型化合物の結合は, 分子

軌道法でしか表現できないとはいえ, MOが複雑になるので, MOを用いた説明は煩雑である. 電子不足型化合物および電子過剰型化合物の結合は, 電子の入るMOのノードの位置が本質であり,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ を用いて簡単に説明できるのだが, モデル系として $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ を使った簡単な解説はない.  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$ の分子はvan der Waals結合型の化学種として研究されており, 例えば $\text{H}_3$ 分子でいるよりは( $\text{H}_2 + \text{H}$ )に分離して安定構造を取ることが知られている [7]. つまり,  $\text{C}_{2v}$ の $\text{H}_3$ 分子はH交換反応の遷移状態にあたる構造であるため, 電子不足型または過剰型化合物として存在する $\text{B}_2\text{H}_6$ や $\text{XeF}_2$ のように安定な電子状態をなしていない.  $\text{H}_3^-$ も同様である.

$\text{H}_3^+$ の構造が直線の場合のs軌道が作る3中心結合の分子軌道の模式図をFigure 1に示した. 3個の原子のs型原子軌道は3個の分子軌道(下から結合性軌道(Figure 1では $1\sigma$ ), 非結合性軌道(Figure 1では $2\sigma$ ), 反結合性軌道(Figure 1では $3\sigma$ ))を形成する.

一番安定な結合性軌道 $1\sigma$ はノードを持たず, 2個の電子がその結合性軌道へ入ると, 3個の原子核を結びつける結合力を生み出す. これが, 3中心2電子結合を形成

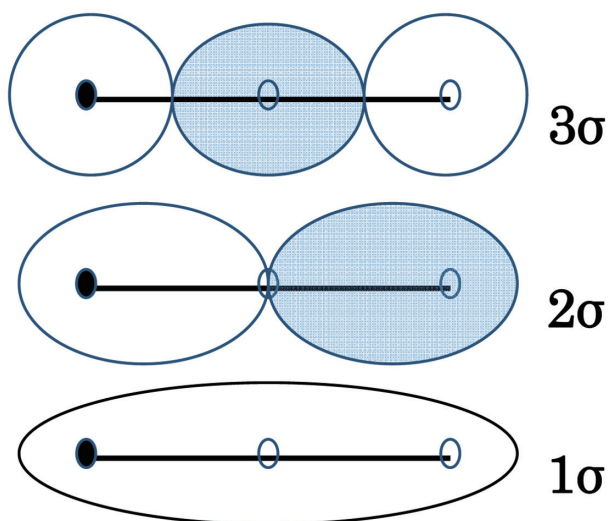


Figure 1. Schematic picture of molecular orbital of a three centers linear molecule.

する。そのため、 $\text{H}_3^+$ の分子構造は3つの等価なHを持つ正三角形となる。

次の非結合性軌道 $2\sigma$ は1つの結合と中心の原子上にノードを1つ持つので、結合形成・解離には関与しない。これに1電子または2電子が入ると3中心3電子結合( $\text{H}_3$ )、および3中心4電子結合( $\text{H}_3^-$ )となる。

$2\sigma$ の次の軌道 $3\sigma$ は2つの原子の結合上にノードを持つ軌道となるため、この軌道に電子が入るともはや3原子の結合は形成できず、 $\text{H}_2 + \text{H}$ に乖離する。

本ノートでは、教科書では取り上げられることのない $\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3^-$ を例に取り、3中心2電子結合、3中心3電子結合、3中心4電子結合の最も簡単な例を示す。

## 2 計算方法

$\text{H}_3^+$ は基底状態で安定に存在するが $\text{H}_3$ は基底状態で $\text{H}_2 + \text{H}$ と乖離する。本ノートでは3中心結合を例示するために $\text{C}_{2v}$ の対称性を仮定する。 $\text{H}_3^-$ も同様である。

基底関数は広がった成分を持ち広範囲に利用されている6-311++G\*\*[8, 9]を用いた。計算方法は、HF法を適用した。用いたプログラムはGaussian03W Version 6.1 [10]である。計算機はノートブックパソコンSony社製VAIO VPCX11ALJである。

## 3 結果

$\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3^-$ はそれぞれ3中心2電子結合、3中心3電子結合、3中心4電子結合の最も簡単な例である。それらの結合は、3個の原子が2個(または3個、4個)の電子を共有しながら結びついている状態である。

$\text{H}_3^+$ 、 $\text{H}_3$ 、 $\text{H}_3^-$ のうち $\text{H}_3^+$ のみが自然界に存在が確認されている。

### 3.1 $\text{H}_3^+$

$\text{H}_3^+$ の構造は3つのH原子核が等価となる正三角形をとる。電子の入るMO ( $1\sigma$ )がノードを持たないので、軌道の重なりが(つまり結合の本数が)最大となる正三角形の構造をとる。核間距離は $0.8694\text{\AA}$ であり、 $\text{H}_2^+$ の $1.0496\text{\AA}$  [10]より短く、 $\text{H}_2$ の $0.7384\text{\AA}$  [10]より長い。 $\text{H}_2^+$ の結合の電子は1電子であり、それは半結合(1電子/1結合 = 1)の例として知られている。この考え方に従うと $\text{H}_3^+$ は2電子/3結合 =  $2/3$ なので1結合当たり $2/3$ 電子である。この説明では定性的に $\text{H}_3^+$ の核間距離が $\text{H}_2^+$ より短く、 $\text{H}_2$ より長いことを説明できない。

$\text{H}_3^+$ が直線分子であるとしたとき、 $\text{H}_3^+$ は2電子/2結合 = 1、すなわち半結合であり、核間距離は $\text{H}_3^+$ の正三角形の構造の核間距離 $0.8694\text{\AA}$ より長くなると考えられるが、計算結果は $0.8030\text{\AA}$ であり逆に短くなる。これは、2電子/1結合 = 2:単結合といった単純な考え方が適用できないという例である。

$\text{H}_3^+$ の結合形成は $\text{H}_2^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_3^+$ で表せる共有結合型と $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3^+$ の配位結合型が考えられるが、左辺の全エネルギーは前者( $\text{H}_2^+ + \text{H}$ :  $-1.1010\text{ au}$ )と後者( $\text{H}_2 + \text{H}^+$ :  $-1.1603\text{ au}$ )では、後者の方が安定なので、結合のタイプは配位結合である。また $\text{H}_2$ のHOMOのエネルギーが $\text{H}^+$ のLUMOの軌道エネルギーより低いので、 $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3^+$ の配位結合型を取る方が安定である。そのためFigure 2には配位結合型の軌道相関図を示した。 $\text{H}_2$ の2電子の運動空間が $\text{H}^+$ の接近により広がり、大きく安定化している。

Figure 3には正三角形型の構造を持つ $\text{H}_3^+$ の軌道の形を示した。安定な正三角形の構造ではp軌道型の $2\sigma$ と $3\sigma$ が縮退している。 $2\sigma$ は一つの水素原子と1本のH-H結合を横切るノードを持つ。 $3\sigma$ は、2つのH-H結合を切るノードを持つ。 $2\sigma$ に電子が入っても $\text{H}_3^+$ 分子は1つ結合

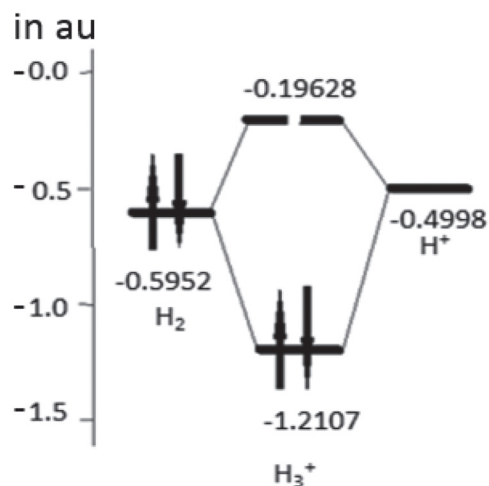


Figure 2. Orbital correlation diagram of equilateral triangle  $H_3^+$ .

が切れ、直線の構造になるが解離しない。3 $\sigma$ に電子が入ると、 $H_3^+ \rightarrow H_2 + H^+$  または  $H_2^+ + H$  に解離する。

Figure 4には直線型構造の $H_3^+$ の軌道の形を示した。正三角形の $H_3^+$ に見られた2 $\sigma$ と3 $\sigma$ の縮退は解けており、ノードの少ない2 $\sigma$ が安定化している。2 $\sigma$ は中心のH上にノードがあり、3 $\sigma$ は両端のH上に2つのノードがある。

Figure 5に軌道エネルギーの角度変化を示した。正三角形の構造 ( $\angle H-H-H = 60^\circ$ ) から  $C_{2v}$  を仮定しつつ直線の構造 ( $\angle H-H-H = 180^\circ$ ) になるに従って、青線で示した1 $\sigma$ は徐々に不安定化する。縮退していた2 $\sigma$ (赤線)と3 $\sigma$ (青線)の縮退は解け、2 $\sigma$ は大きく安定化し、逆に3 $\sigma$ はわずかに不安定化する。

Figure 6に直線構造の $H_3^+$ の軌道相互作用図を示した。Figure 6を正三角形構造の $H_3^+$ の軌道相互作用図であるFigure 2と比較すると、正三角形の $H_3^+$ の1 $\sigma$ が0.1 auも不安定になっており、空軌道である2 $\sigma$ と3 $\sigma$ の縮退も解けている。

Figure 7に全エネルギーの角度変化を示した。 $C_{2v}$ の制限の元では  $60^\circ$  (正三角形) の所が最安定構造で、 $180^\circ$  (直線) の構造は遷移状態であることが判る。

Figure 8にH-H結合長の角度変化を示した。 $\angle H-H-H$  が狭いとH-H結合長は長く、 $120^\circ$  付近で最小値を持つ事が判る。

Figure 9には、Mulliken電荷の角度変化を示した。青い線で示した中心のH原子の電荷は単調に減少し  $140^\circ$  付近から負となる。他方赤で示した両端のH原子の電荷は単

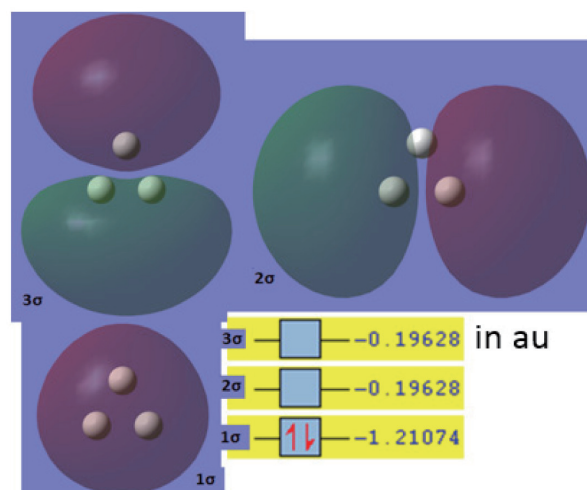


Figure 3. Orbital shape of equilateral triangle  $H_3^+$ . 2 $\sigma$  and 3 $\sigma$  orbitals are degenerated.

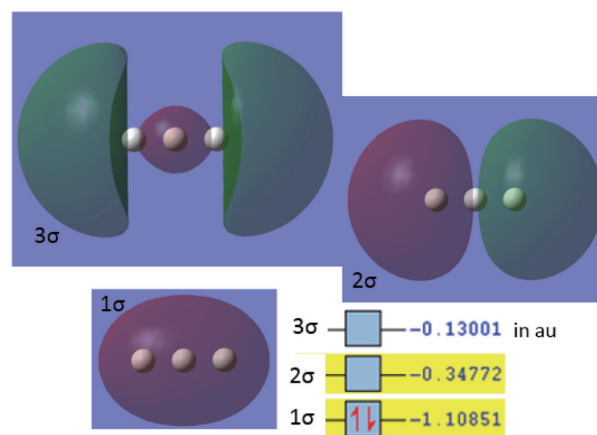


Figure 4. Orbital shape of linear  $H_3^+$ . 2 $\sigma$  and 3 $\sigma$  orbitals are not degenerated.

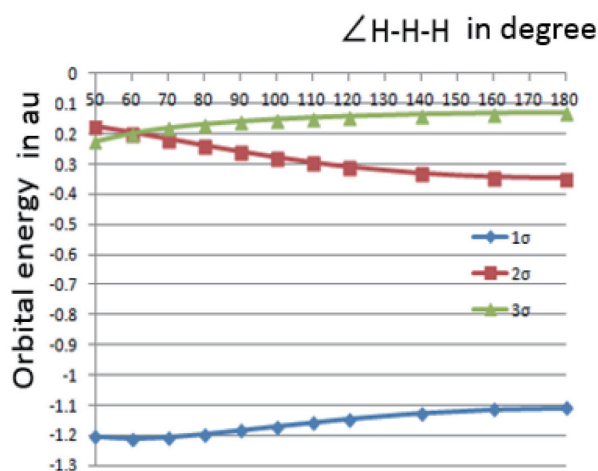


Figure 5. Change of orbital energies along with  $\angle H-H-H$  of  $H_3^+$ .

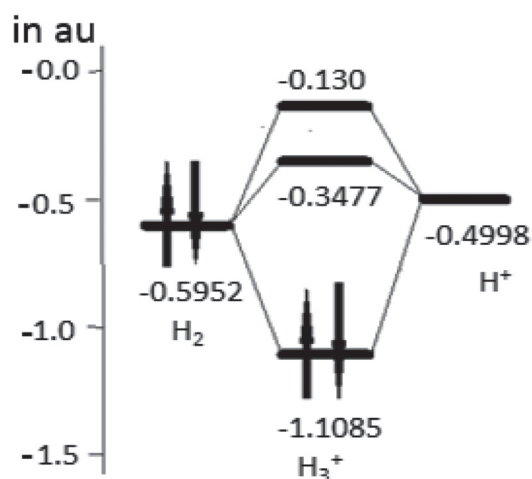


Figure 6. Orbital correlation diagram of linear  $H_3^+$ .

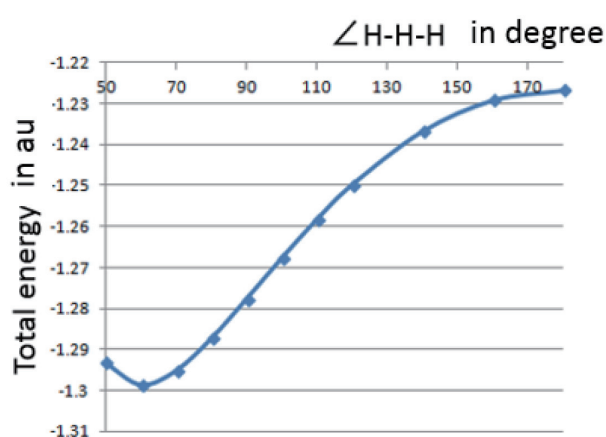


Figure 7. Change of total energy along with  $\angle H-H-H$ .

調に増大し、負電荷が中央のH原子に局在し、正電荷が両端のH原子に局在化する。

### 3.2 $H_3$ と $H_3^-$

$H_3$  と  $H_3^-$  は  $H_3^+$  の2番目のp型の $2\sigma$ 軌道に電子が入り、 $2\sigma$ 軌道のノードが $H_3^+$ の正三角形の3本の軌道のうちの1つの結合を切るため、直線型の構造をとる。ただしこの構造は、 $C_{2v}$ を仮定したものである。

$H_3$  と  $H_3^-$  の端のHと中央のHの核間距離はそれぞれ、 $0.9340\text{\AA}$ 、 $1.0623\text{\AA}$ であり、 $H_3$ の構造は $H_3^+$ の構造 $0.8694\text{\AA}$ および $H_2$ の $0.7384\text{\AA}$  [11]に比べ長い。また $H_2^+$ の $1.0496\text{\AA}$  [11]より短い。 $H_3^-$ の核間距離は $H_3^+$ 、 $H_2$ 、および $H_2^+$ の核間距離よりも長い。

この例の場合、 $H_3$ は3中心3電子系であり、3電子/2

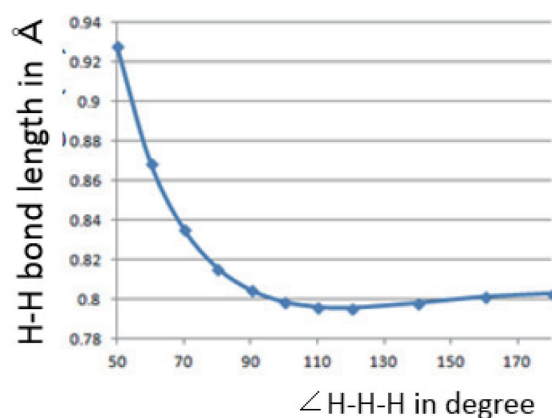


Figure 8. Change of H-H bond length along with  $\angle H-H-H$ .

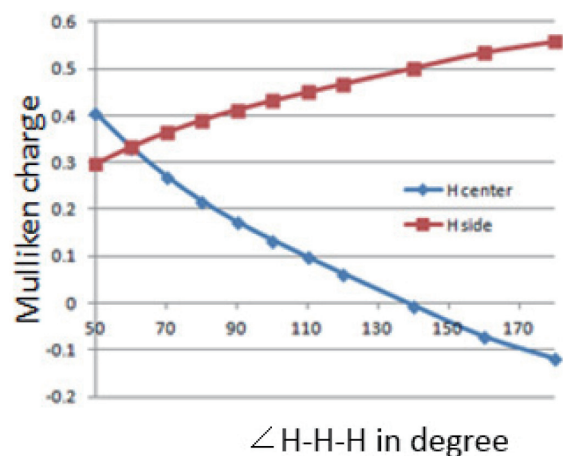


Figure 9. Change of Mulliken charge along with  $\angle H-H-H$ .

結合 =  $3/2$  となる。 $H_3^+$ 同様、単純な言葉では $H_3$ の結合様式を表せない。

Figure 10に $H_3$ の軌道相関図を示した。 $H_2 + H \rightarrow H_3$ の結合形式である。 $H_2$ とHの $\alpha$ スピンを持つ2電子は、一つが安定化し、他は不安定化している。 $H_2$ の $\beta$ スピン電子はわずかに不安定化している。

Figure 11には $H_3^-$ の軌道相関図を示した。 $H_2 + H^- \rightarrow H_3^-$ の結合形式である。 $H_2$ の2電子は、大きく不安定化している。他方 $H^-$ の電子はわずかに不安定化している。

Figure 12に $H_3$ (上)と $H_3^-$ (下)の軌道エネルギーの角度変化を示した。 $H_3$ は正三角形の構造( $\angle H-H-H = 60^\circ$ )から直線の構造( $\angle H-H-H = 180^\circ$ )になるに従って、 $1\sigma\alpha$ 、 $\beta$ が不安定化し、 $2\sigma\alpha$ が安定化する。 $2\sigma\beta$ 、 $3\sigma\alpha$ はほとんど変化しない。また $H_3^-$ は正三角形の構造( $\angle H-H-H = 60^\circ$ )のとき、 $2\sigma$ が正の軌道エネルギーを持つが、角度



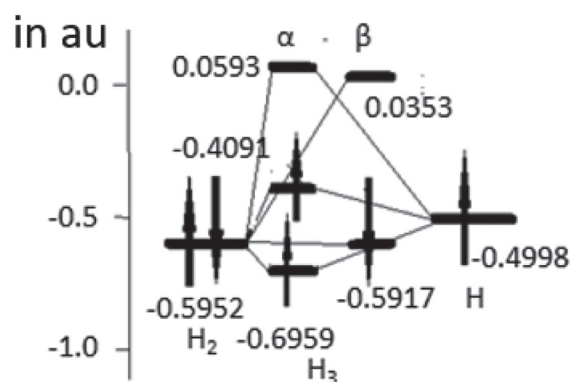


Figure 10. Orbital correlation diagram of linear  $H_3$ .

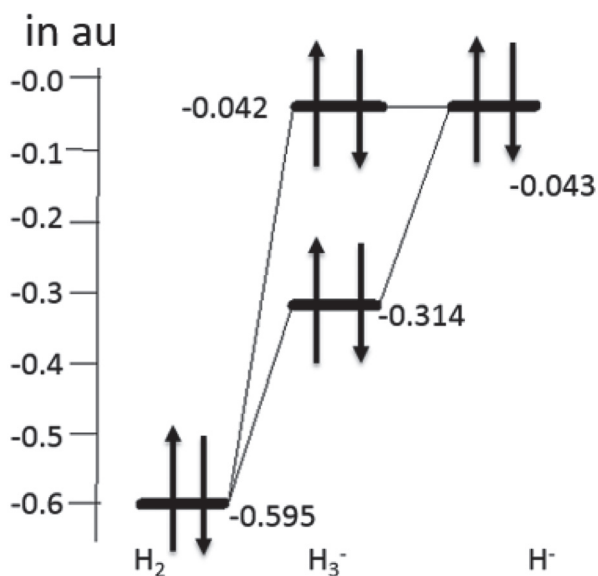


Figure 11. Orbital correlation diagram of linear  $H_3^-$ .

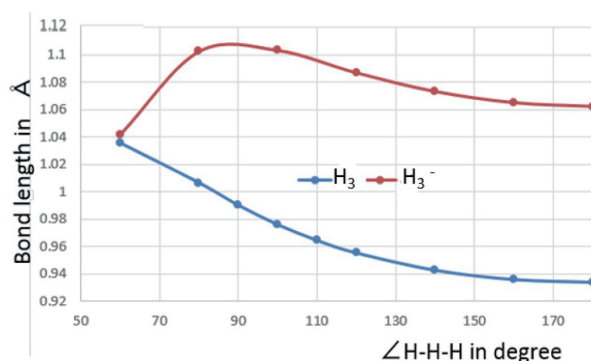


Figure 14. Change of bond length of  $H_3$  (blue) and  $H_3^-$  (red) along with  $\angle H-H-H$ .

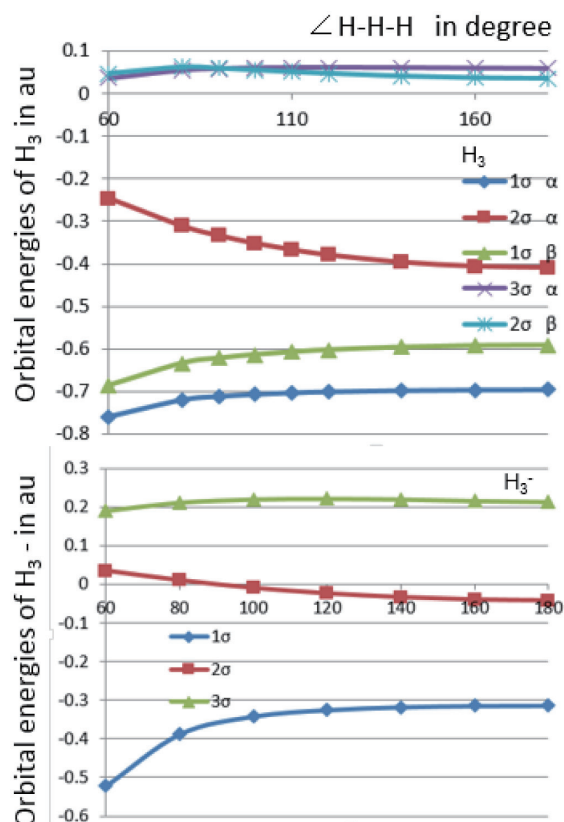


Figure 12. Change of orbital energies along with  $\angle H-H-H$  of  $H_3$  (upper) and  $H_3^-$  (lower).

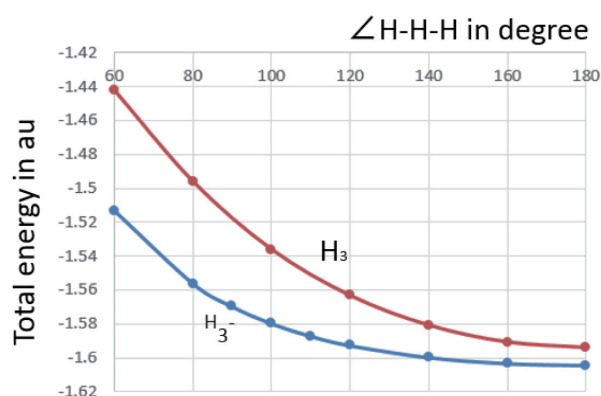


Figure 13. Change of total energy of  $H_3$  (red) and  $H_3^-$  (blue) along with  $\angle H-H-H$ .

が大きくなるにしたがって安定化する。これらの傾向は Figure 5 に示した  $H_3^+$  の傾向と同様である。

Figure 13 に  $H_3$  と  $H_3^-$  の全エネルギー (au) の角度変化を示した。  $H_3$  と  $H_3^-$  の両者とも  $60^\circ$  (正三角形) の所はエネルギーが高く、  $180^\circ$  (直線) の構造が最安定構造となる。これは分子軌道からも予想できる。

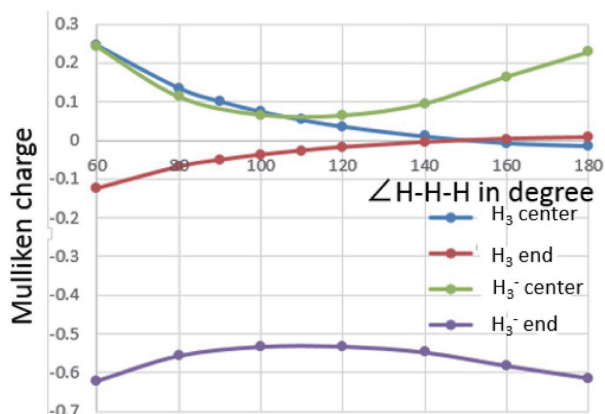


Figure 15. Change of Mulliken charge of H<sub>3</sub> end (red) and center (blue), and H<sub>3</sub><sup>-</sup> end (purple) and center (green) along with  $\angle$  H-H-H.

Figure 14にH<sub>3</sub>とH<sub>3</sub><sup>-</sup>のH-H結合長の角度変化を示した。H<sub>3</sub>は正三角形の構造( $\angle$  H-H-H = 60°)から直線の構造( $\angle$  H-H-H = 180°)まで単調に結合距離が短くなっていくが、H<sub>3</sub><sup>-</sup>では $\angle$  H-H-Hが60°から90度までH-H結合長は急速に長くなり、徐々に短くなっていく。

Figure 15には、H<sub>3</sub>とH<sub>3</sub><sup>-</sup>のMulliken電荷の角度変化を示した。H<sub>3</sub>では青い線で示した中心のH原子の電荷は単調に減少し140°付近から、負となる。他方赤い線のH<sub>3</sub>の端のH原子の60°の電荷はわずかに負であったものが、180°では正となる。H<sub>3</sub><sup>-</sup>は中心のH原子は緑の線で示すように常に正であり、端のH原子が多くの電荷をもっている。H<sub>3</sub><sup>-</sup>の電荷は複雑なふるまいをする。

今回例示した多中心結合メカニズムを適用するとH<sub>4</sub><sup>2+</sup>はノードレスの1σに2電子が入る4中心2電子結合の分子として、どこか宇宙で発見されても良い。本ノートと同じ基底関数を用いて構造を最適化すると、その構造は正四面体でH-H距離は1.223Åである。

## 参考文献

- [1] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **21**, 225 (1911). [[CrossRef](#)]
- [2] For example, [http://en.wikipedia.org/wiki/Trihydrogen\\_cation](http://en.wikipedia.org/wiki/Trihydrogen_cation).
- [3] For example, C. Foroutan-Nejad, P. Rashidi-Ranjbar, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **901**, 243 (2009). [[CrossRef](#)]
- [4] For example, M. Pavanello, W.-C. Tung, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **131**, 184106 (2009). [[Medline](#)]
- [5] For example, A. K. Belyaev, A. S. Tiukanov, W. Domcke, *Chem. Phys.* **325**, 378 (2006).
- [6] For example, G. C. Pimentel, R. D. Sprateley, *Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics*, Holden-Day, 1969.
- [7] M. Cafiero, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 405 (2001).
- [8] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [9] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, "Gaussian 03 Rev.C02," Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [11] A. Sagan, S. Tajima, N. Nakayama, U. Nagashima, H. Teramae, S. Nagaoka, *J. Comput. Chem. Jpn.* **12**, 230 (2013). [[CrossRef](#)]

# Bonding Structure of $\text{H}_3^+$ , $\text{H}_3$ and $\text{H}_3^-$

Amih SAGAN<sup>a</sup>, Sumie TAJIMA<sup>b</sup>, Naofumi NAKAYAMA<sup>c</sup>, Umpei NAGASHIMA<sup>a\*</sup>,

Hiroyuki TERAMAE<sup>d</sup> and Shin-ichi NAGAOKA<sup>e</sup>

<sup>a</sup> NanoSystem Research Institute (NRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan,

<sup>b</sup> Faculty of Media Communication, Edogawa University, 474 Komaki, Nagareyama, Chiba 270-0198, Japan,

<sup>c</sup> Conflex Corporation, MG Meguro 6F, 2-15-19, Kami-Osaki,, Shinagawa, Tokyo 141-0021, Japan,

<sup>d</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, 1-1 Keyakidai, Sakado, Saitama 350-0295, Japan,

<sup>e</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

*\*e-mail: u.nagashima@aist.go.jp*

$\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$  and  $\text{H}_3^-$  are the simplest homo nucleus three atomic molecules and examples of three center two/three/four electron bond respectively. The structure of  $\text{H}_3^+$  takes the equilateral triangle that three H atomic nuclei become equivalent, because two electrons of  $\text{H}_3^+$  occupy the first node-less  $\sigma$ orbital. In the case of  $\text{H}_3$  and  $\text{H}_3^-$ , an electron (or two electrons) occupies the second  $\sigma$ orbital which has a node through an H atom and a center of H-H bond of the equilateral triangle of  $\text{H}_3^+$ . Thus, the structures of  $\text{H}_3$  and  $\text{H}_3^-$  become linear. In this note, we show the angular dependence of molecular structure, orbital energy, total energy and Mulliken charge of  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$  and  $\text{H}_3^-$  using HF/6-311++G\*\*.

**Keywords:** Three-center two-electron bonding, Three-center three-electron bonding, Three-center four-electron bonding, HF/6-311++G\*\*,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3^-$