

О СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРАХ МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн и В. Г. Шустров

Вращательный спектр аммиака в различных изотопических комбинациях (не нарушающих симметрию молекулы) исследовался методами радиоспектроскопии в [1-3], причем часть результатов [1-3] совпала в пределах точности эксперимента, что свидетельствует об их надежности. Имеющееся же частичное несовпадение результатов заставило нас провести детальный анализ [1-3] и контрольные измерения. В итоге выяснилось, что в [3] приведено ошибочное значение частоты перехода $J=0 \rightarrow 1$, $K=0$ изотопической разновидности аммиака $N^{15}H_3$, а в [1, 2] при расчете использовались более старые (и, по-видимому, менее точные) значения центробежной постоянной D_J [4] и вращательной постоянной B_0 ($N^{14}D_3$) [15], уточненные значения которых имеются в [3].

Таким образом, совместный анализ работ [1-3] дает возможность весьма надежного определения структурных параметров молекулы аммиака, что и является предметом настоящей работы. При этом устраняется противоречие результатов [3] выводам [7] относительно сравнительной длины связей для изотопов H и D.

Вращательные постоянные $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$

Средние значения частот переходов $J=0 \rightarrow 1$, $K=0$ для $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$, полученные нами в [1, 2] и подтвержденные контрольными опытами, приведены в табл. 1, где для сравнения приведены и данные [3]. В то время как для $N^{14}H_3$ данные [1-3] совпадают в пределах точности, для $N^{15}H_3$ значение [3] отличается на ~ 60 МГц, что в несколько десятков раз превышает ошибку эксперимента и, по-видимому, связано с дискретной ошибкой в цепи умножения стандартной частоты в [3].

Таблица 1

Вещество	Источник	ν_{0-1} , МГц	B_0 , МГц
$N^{14}H_3$	Настоящая работа (по [1, 2])	572497.5 ± 1.2	298115.1
	Данные [3]	572496.69 ± 0.6	298114.68
$N^{15}H_3$	Настоящая работа (по [1, 2])	572112.2 ± 1.2	297388.6
	Данные [3]	572053.18 ± 0.5	297359.32

Наличие инверсии у аммиака усложняет расчет вращательной постоянной по сравнению с обычным симметричным волчком. Значение вращательной постоянной B_0 по измеренному значению частоты нижнего вращательного перехода $J=0 \rightarrow 1$, $K=0$ с учетом центробежного возмущения и инверсионного расщепления определяется как

$$B_0 = 0.5 [\nu_{0-1} + 4D_J + 0.5 (\nu_{00} + \nu_{01})]. \quad (1)$$

где ν_{0-1} — частота перехода $J=0-1$, $K=0$, D_J — константа центробежного возмущения, принятая равной $D_J=24.33$ МГц [3] для $N^{14}H_3$ и $N^{15}H_3$, $0.5 (\nu_{00} + \nu_{01})$ — полусумма частот инверсионного расщепления уровней $J=0$, $K=0$ и $J=1$, $K=0$, равная 23635.34 МГц для $N^{14}H_3$ и 22567.58 МГц [2] или 22568.14 МГц для $N^{15}H_3$ [6]. Различие последних значений лежит в пределах ошибки эксперимента. Рассчитанные значения вращательных постоянных приведены в табл. 1.

Расчет структурных параметров

Для молекулы типа симметричного волчка, к которым принадлежит аммиак, из наблюдаемого вращательного спектра отдельного изотопа может быть получен лишь момент инерции I_B (относительно оси, перпендикулярной оси симметрии), т. е. лишь одно уравнение для определения двух характеризующих структуру молекулы параметров. Обычной процедурой для получения второго уравнения является измерение вращательного спектра изотопически замещенной молекулы той же симметрии и расчет в предположении тождественности структуры молекулы [4]. Для аммиака это соответствует замене изотопом ядра азота или одновременной замене изотопами всех ядер водорода. Каждому варианту присущи свои достоинства и недостатки. Так, замещение ядер водорода на дейтерий приводит по современным данным к изменению структуры молекулы, а именно — к укорочению связи N—H [7]. В этом случае по

¹ Значение [4] равнялось $D_J=19$ МГц.

комбинации NH_3 , ND_3 определяется лишь некоторая условная структура молекулы. Однако этот метод дает меньший вклад экспериментальной ошибки в результат благодаря большой разности частот переходов NH_3 и ND_3 . Замещение ядра азота (N^{14} на N^{15}) практически не меняет структуру молекулы. При этом появляется возможность сравнения длин связей N—H и N—D . Однако малое изменение массы ядра, к тому же расположенного вблизи от центра масс молекулы, приводит к увеличению ошибки ввиду близости частот изотопов. Нами рассчитаны все вышеуказанные комбинации изотопов, причем значения вращательных постоянных дейтерированного аммиака взяты по данным работы [3], а при расчете использовалась следующая связывающая структурные параметры и вращательную постоянную формула [4]

$$h/8\pi^2 B_0 = m_{\text{H}} r_0^2 (1 - \cos \Theta_0) + \frac{m_{\text{H}} m_{\text{N}}}{3m_{\text{H}} + m_{\text{N}}} r_0^2 (1 + 2\cos \Theta_0). \quad (2)$$

Здесь r_0 и Θ_0 — соответственно эффективные значения длины связи N—H (N—D) и угла связи H—N—H (D—N—D), усредненные по основному колебательному состоянию молекулы, m_{H} и m_{N} — массы ядер водорода и азота, численные значения которых были взяты из работы [8]. Полученные структурные параметры для различных пар изотопов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Изотопические комбинации	r_0 , Å	Θ_0
N^{14}H_3 , N^{15}H_3	1.0156	107°17'
N^{14}D_3 , N^{15}D_3	1.0143	107°04'
N^{14}H_3 , N^{15}D_3	1.0130	106°31'
N^{15}H_3 , N^{15}D_3	1.0132	106°35'
N^{14}H_3 , N^{14}D_3	1.0133	106°35'
N^{15}H_3 , N^{14}D_3	1.0134	106°38'

Обсуждение результатов

Рассмотрение табл. 2 показывает, что замещение водорода на дейтерий приводит к укорочению соответствующей связи, что согласуется с [7], причем это явление находится за пределами экспериментальной ошибки, составляющей в наихудшем случае (N^{14}H_3 , N^{15}H_3) по нашей оценке ± 0.0002 Å по длине и $\pm 4'$ по углу связи. К противоположному результату в [3] привело ошибочное значение частоты перехода N^{15}H_3 . Однако укорочение длины связи, определенное в настоящей работе, несколько меньше значения $0.003 \div 0.005$ Å, приведенного в [7] для любой связи, включающей водород (дейтерий). Интересно сравнить разность длин связей для NH_3 и ND_3 , полученную нами, с данными инфракрасной спектроскопии [9] (абсолютное значение длины связи [9] менее точно). В табл. 3 приведены соответствующие значения $\Delta r_0 = r_0(\text{NH}_3) - r_0(\text{ND}_3)$, $\Delta \Theta_0 = \Theta_0(\text{NH}_3) - \Theta_0(\text{ND}_3)$, показывающие хорошее согласие результатов [9] и настоящей работы.

Рассмотрение нижней части табл. 2, содержащей структуры, определенные из пар изотопических разновидностей, включающих как водород, так и дейтерий, показывает более слабую, но определенную тенденцию к увеличению длины и угла связи при сближении масс составляющих пары разновидностей.

Авторы благодарят Е. Н. Карякина за помощь в контрольных измерениях.

Литература

- [1] А. Ф. Крупнов, В. А. Скворцов, Л. А. Синегубко. Изв. вузов, радиофизика, 11, 1186, 1968.
- [2] А. Ф. Крупнов, Л. И. Герштейн, В. Г. Шустров, В. В. Поляков. Изв. вузов, радиофизика, 12, 1584, 1969.
- [3] P. Helminger, W. Gordy. Phys. Rev., 188, 100, 1969.
- [4] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М. 1959.
- [5] G. Erlandsson, W. Gordy. Phys. Rev., 106, 513, 1957.
- [6] E. Schnabel, T. Törring, W. Wilke. Z. Phys., 188, 167, 1965.
- [7] J. E. Wollrab. Rotational spectra and molecular structure. Acad. Press, N. Y., L., 1967.
- [8] J. H. E. Mattauch, W. Thiele, A. H. Wapstra. Nucl. Phys., 67, 1, 1965.
- [9] W. S. Benedict, E. K. Plyler. Can. J. Phys., 35, 1235, 1957.

Поступило в Редакцию 28 сентября 1970 г.

- нос энергии от ионов редких земель к красителям в твердых растворах 648
- И. И. Ипполитов и Ю. С. Макушкин.** Возмущения в спектре, вызванные случайным резонансом Кориолиса 655
- А. Г. Лазарев и И. Ф. Ковалев.** Вычисление силовых постоянных молекулы аммиака в валентно-силовой системе координат с использованием квантово-механической теоремы Гельмана—Фейнмана 660
- Е. И. Креденцер и Л. М. Сverdlov.** Преобразование постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и среднеквадратичных амплитуд колебаний при повороте координатных осей 664
- Н. И. Афанасьева, М. О. Буланин и Н. Д. Орлова.** Контуры инфракрасных полос поглощения и вращательное движение молекул в жидкостях. Полосы 2—0 и 3—0 окиси углерода и хлористого водорода в растворах 669
- А. П. Гальцев и В. М. Осипов.** Влияние резонанса Ферми на температурную зависимость интенсивности ИК полос поглощения CO₂ 674
- И. С. Перельгин и Т. Ф. Ахунов.** Инфракрасные спектры и водородные связи гидроксидов хлорзамещенных фенолов. II. 679
- Т. Г. Мейстер и В. М. Неманов.** О разделении вкладов универсальных межмолекулярных взаимодействий и межмолекулярной водородной связи в наблюдаемые сдвиги электронных полос. II. 684
- Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова и Н. В. Богачев.** Корреляция между интенсивностью линий комбинационного рассеяния света в жидкости (растворе) и газе 693
- Ю. Д. Колпаков и В. П. Скрипов.** О связи дисперсии рассеяния с асимметрией индикатрисы в окрестности критической точки 700
- М. Н. Баранов и Е. Ф. Кустов.** Спектры поглощения некоторых ионов группы железа в гексаалюминате бария 703
- Л. А. Климова, А. И. Оглоблина и В. И. Глядкоцкий.** Исследование зависимости резкости спектров ароматических углеводородов от их концентрации в замороженных н.-парафиновых растворах 707
- И. И. Шаганов, Г. С. Соловьева и В. С. Либов.** Учет различий эффективного и среднего полей световой волны при определении спектроскопических характеристик молекул в анизотропных кристаллах 714
- Transfer from Rare-Earth Ions to Dyes in Solid Solutions 648
- I. I. Ippolitov a. Yu. S. Makushkin.** Perturbations in a Spectrum Caused by an Accidental Coriolis Resonance 655
- A. G. Lazarev a. I. F. Kovalev.** Calculation of Force Constants of Ammonia Molecule in Valency-Force System of Axes Using Quantum-Mechanical Theorem of Helman—Feynman 660
- E. I. Kredentser a. L. M. Sverdlov.** Transformation of Constants of Vibration-Rotation Interaction and Mean-Square Amplitudes of Vibrations at Coordinate Axes Turning 664
- N. I. Afanasieva, M. O. Bulanin a. N. D. Orlova.** Profiles of Infrared Absorption Bands and Rotational Motion of Molecules in Liquids. 2—0 and 3—0 Bands of Carbon Monoxide and Hydrogen Chloride in Solutions 669
- A. P. Gal'tsev a. V. M. Osipov.** Effect of Fermi Resonance on Temperature Dependence of Intensity of Infrared Absorption Bands of CO₂ 674
- I. S. Perelygin a. T. F. Akhunov.** Infrared Spectra and Hydrogen Bonds of Hydroxyls of Chlorine Substituted Phenols. II 679
- T. G. Meister a. V. M. Nemanov.** On the Separation of Contributions from Universal Intermolecular Interactions and Intermolecular Hydrogen Bond to Observed Shifts of Electronic Bands. II 684
- N. K. Sidorov, L. S. Stal'makhova a. N. V. Bogachyov.** Correlation between Lines Intensities for Combination Scattering of Light in Liquid (Solution) and in Gas 693
- Yu. D. Kolpakov a. V. P. Skripov.** On the Relation between Dispersion of Scattering and Indicatrix Asymmetry Near a Critical Point 700
- M. N. Baranov a. E. F. Kustov.** Absorption Spectra of Some Ions of Iron Group in Barium Hexaaluminate 703
- L. A. Klimova, A. I. Ogloblina a. V. I. Glyadkovsky.** Study of the Relation between Sharpness of Spectra of Aromatic Hydrocarbons and Their Concentration in Frozen Solutions of n-Paraffin 707
- I. I. Shaganov, G. S. Solov'yova a. V. S. Libov.** Consideration of Distinctions between Effective and Mean Fields of Light Wave in Determining Spectroscopic Characteristics of Molecules in Anisotropic Crystals 714