

The Dissociation Energies of Rhodium Phosphide and Platinum Phosphide

S. SMOES, R. HUGUET, and J. DROWART

Laboratory for Physical Chemistry, Free University of Brussels
B-1050 Brussels, Belgium

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1936—1937 [1971]; received 15 October 1971)

The identification of stable monoborides^{1,2}, monocarbides^{2,3}, and monosilicides^{1,4} of several transition elements suggested the existence of phosphides of similar stability. This paper reports on the identification of the molecule RhP and its dissociation energy as well as on an upper limit for the dissociation energy of the molecule PtP.

Experimental

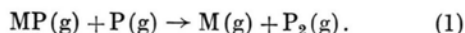
The mass spectrometer, the general experimental technique, and the methods for obtaining thermodynamic data have been described previously^{5,6}. In the present investigation, the Knudsen cells were made of high density graphite and contained rhodium or platinum metal and gadolinium phosphide. The channel orifices had 0.8 and 1.0 mm diameter and 1 mm length.

Results

The identification of the neutral species effusing from the Knudsen cell was based, after their ionization by electron impact, on the measurement of the mass, the isotopic ratio, the intensity profile in the molecular beam and, where possible, the appearance potentials.

In addition to the species already observed in the C—P—Gd⁷, the Rh—C³, and the Pt—C³ systems, the molecule RhP was observed. At 2500 K, for ionizing electrons of 20 eV, the relative intensities of P⁺ (corrected for a 7% contribution due to fragmentation of P₂), P₂⁺, Rh⁺, RhP⁺ were about 5·10⁴/10⁵/7·10²/1 in the system C—P—Gd—Rh. In the case of Pt, at 2267 K the corresponding intensities were 8·10³/3·10⁴/6/l. Due to more pronounced interaction of Pt than of Rh with the C—P—Gd system, an appreciable vaporization of phosphorus occurred at 2000—2200 K, thereby explaining the less favorable detection limit for the PtP molecule.

The dissociation energies were determined using the reaction



The equilibrium constants K_p were calculated from the relative ion intensities assuming the product of the ionization cross sections and of the secondary electron multiplier gains to be unity. A possible deviation of 50% from this assumption is taken into account in the evaluation of the final uncertainty.

For the calculation of the reaction enthalpy by the third law method, the numeric values of the free energy functions were taken from the literature⁸ for P(g), P₂(g), Rh(g) and Pt(g), while those for RhP and PtP were calculated with the statistical mechanical formulae for the harmonic oscillator and rigid rotator. The interatomic distances,

$$r(\text{RhP}) = 2.02 \text{ \AA} \quad \text{and} \quad r(\text{PtP}) = 2.06 \text{ \AA},$$

were evaluated by comparison with those of RhC, RuO, PtC and PtO⁹. The vibration frequencies,

$$\omega(\text{RhP}) = \omega(\text{PtP}) = 600 \text{ cm}^{-1},$$

were similarly estimated.

The electronic ground states, ¹Σ for RhP and ²Π for PtP, were chosen by analogy with those of the isoelectronic molecules PtC⁹ and AuSi⁹ respectively; the multiplet separation, 1071 cm⁻¹, in the latter molecule was also retained. The numeric values of the free energy functions $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ at 2200 and 2500 K are 65.84 and 66.93 for RhP and 69.91 and 71.07 cal/deg. mole for PtP.

Table 1. Enthalpy change for the reactions
MP(g) + P(g) → M(g) + P₂(g).

Exp. No.	T K	log K _p	$-\Delta(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ cal/deg. mole	ΔH° kcal/mole
Rh				
3807	2451	3.27	1.12	-33.6
	2502	3.11	1.14	-32.4
	2502	3.11	1.14	-32.4
3808	2472	3.15	1.13	-32.5
	2498	3.15	1.14	-32.8
	2472	3.14	1.13	-32.4
	2472	3.19	1.13	-33.0
	4272	3.09	1.13	-31.8
	2518	3.06	1.14	-32.0
Average:				-32.5 ± 0.6
Pt				
3806	2267	≥ 1.35	1.05	≤ -16.4

Reprint requests to Prof. Dr. J. DROWART, Chimie Physique Moléculaire, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, Avenue F.-D. Roosevelt, 50, B-1050 Brussels, Belgium.

¹ A. VANDER AUWERA-MAHIEU, R. PEETERS, N. S. MCINTYRE, and J. DROWART, Trans. Faraday Soc. **66**, 809 [1970].

² N. S. MCINTYRE, A. VANDER AUWERA-MAHIEU, and J. DROWART, Trans. Faraday Soc. **64**, 3006 [1968].

³ A. VANDER AUWERA-MAHIEU and J. DROWART, Chem. Phys. Letters **1**, 311 [1967].

⁴ A. VANDER AUWERA-MAHIEU, N. S. MCINTYRE, and J. DROWART, Chem. Phys. Letters **4**, 198 [1969].

⁵ J. DROWART, A. PATTOTRET, and S. SMOES, Proc. British Ceramic Soc. **8**, 67 [1967]. — A. PATTOTRET, J. DROWART, and S. SMOES, Bull. Soc. Franç. Ceram. **77**, 75 [1969].

⁶ J. DROWART and P. GOLDFINGER, Angew. Chem. Intern. Ed. **6**, 581 [1967].

⁷ S. SMOES, C. E. MEYERS, and J. DROWART, Chem. Phys. Letters **8**, 10 [1971].

⁸ D. R. STULL and G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Adv. Chem. Ser., Vol. 18 (Amer. Chem. Soc. 1956).

⁹ Spectroscopic Data, B. ROSEN, Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford 1970.

The dissociation energies of the molecules RhP and PtP derived from the enthalpy differences (Table 1) associated with reaction (1) and $D_0^\circ(\text{P}_2) = 116.0 \pm 1$ kcal/mole¹⁰, are

$$D_0^\circ(\text{RhP}) = 83.5 \pm 4 \text{ kcal/mole}$$

$$\text{and } D_0^\circ(\text{PtP}) \leq 99.6 \pm 4 \text{ kcal/mole.}$$

The trends in dissociation energies from $D_0^\circ(\text{RhSi}) = 94 \pm 4$ ¹ to $D_0^\circ(\text{RhP}) = 84 \pm 4$ and from $D_0^\circ(\text{PtSi}) = 119 \pm 4$ ¹ to $D_0^\circ(\text{PtP}) \leq 100 \pm 4$ are similar, respectively, to those from $D_0^\circ(\text{RhSi}) = 94 \pm 4$ to $D_0^\circ(\text{PdSi}) = 74 \pm 3$ ¹ and from $D_0^\circ(\text{PtSi}) = 119 \pm 4$ to $D_0^\circ(\text{AuSi}) = 74 \pm 3$ ¹ kcal/mole, as expected for isoelectronic molecules. These trends are also similar to those suggested² for the nitrides of these metals. They tend thereby to confirm the molecular orbital scheme^{2, 11} pro-

posed for this type of molecules, based on the filling of bonding molecular orbitals correlating with the d shell of the metal, followed by σ and π orbitals correlating with the non-metal, the π orbital being occupied for AuSi and presumably PtP, but not for RhSi, RhP or PtSi. It is however delicate to deduce the bonding characteristics of the latter orbital from the measured dissociation energies since the marked increase in ionization potential from IP(Si) = 8.151 to IP(P) = 10.486 eV¹² probably determines to a large extent the variation of the bond strength from RhSi to RhP and from PtSi to PtP.

Acknowledgment

The authors are indebted to the Fund for Collective Fundamental Research, Belgium, for support.

¹⁰ JANAF Thermochemical Tables (The Dow Chemical Co., Midland, Michigan).

¹¹ R. SCULLMAN, University of Stockholm, Institute of Physics, Report USIP 71-02, April 1971.

¹² C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, NBS Circ. 467, Vol. 1 [1949], 3 [1958].

Anisotropie der ¹⁹⁵Pt-KMR-Verschiebungen kristalliner Tetracyanoplatinate(II) und des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$

H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1937—1939 [1971]; eingeg. am 20. Oktober 1971)

The principle values of the ¹⁹⁵Pt-shift tensor in a series of tetracyanoplatinates(II) crystallizing in columnar stacks do not depend essentially on the platinum-platinum distance. Knight-shifts and line broadening of ¹⁹⁵Pt resonances in $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$ prove the existence of a one-dimensional metallic state.

Im Rahmen von Untersuchungen an quadratisch koordinierten Übergangsmetallkomplexen mit sogenannter Kolumnarstruktur wurde kürzlich die Anisotropie der ¹⁹⁵Pt-KMR-Verschiebungen von kristallinen Chloro-, Oxalato-, Ammin- und Cyano-Komplexen des Platin(II) bestimmt^{1, 2}. Dabei zeigte sich, daß die $\sigma_{||}$ -Komponente des Verschiebungstensors mit zunehmender Stärke der äquatorialen Liganden bei deutlich höherem Magnetfeld auftritt, während die $\sigma_{\perp}$ -Komponente nur wenig von der Charakter dieser Liganden abhängt.

Um den Einfluß einer möglichen Wechselwirkung zwischen den Zentralmetallionen benachbarter Komplexeinheiten einer Kette auf die chemische Verschie-

bung zu ermitteln, wurden die ¹⁹⁵Pt-Messungen an einer Reihe von Tetracyanoplatinaten(II) fortgeführt (Tab. 1). Bei diesen Verbindungen variiert der Pt-Pt-Abstand zwischen 3,09 und 3,60 Å³. Die bemerkenswerte Vertiefung der Farbe mit abnehmender Distanz⁴ zwischen den Platinionen wurde schon früher einer merklichen Überlappung der Metall-d-Orbitale entlang der Kette zugeschrieben^{5, 6}. Wie aus den in Tab. 1 angeführten Ergebnissen hervorgeht, verschiebt sich die $\sigma_{\perp}$ -Komponente mit abnehmendem Pt—Pt-Abstand nur unwesentlich nach tieferem Magnetfeld, d. h. die elektronische Umgebung eines Platinkerns ändert sich dabei relativ wenig.

Kürzere Pt—Pt-Abstände werden möglich durch Verringerung der Elektronendichte zwischen den Komplexeinheiten einer Säule durch partielle Oxidation. So entsteht z. B. aus Kaliumtetracyanoplatinat(II) durch Behandeln mit Brom⁷ die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$, in der dem Zentralmetallion eine mittlere Oxidationszahl von 2,3 zukommt⁸. Der Pt—Pt-Abstand erreicht mit 2,887 Å⁸ fast den Wert von metallischem Platin (2,78 Å)⁹. Durch wirksame Überlappung der hier nur teilweise besetzten d_{z^2} -Bahnfunktionen entlang der Platinkette ist mit der Ausbildung eines Leitungsbandes zu rechnen. Eine metallische Leitfähigkeit entlang der kristallographischen c-Achse ist allerdings wegen der unvermeidlichen Kristallbaufehler nicht zu erwarten und auch bislang nicht beobachtet wor-

Reprint requests to Dr. H. H. RUPP, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg I, Im Neuenheimer Feld 7.

¹ H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **25 a**, 312 [1970].

² H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **26 a**, 785 [1971].

³ K. KROGMANN u. D. STEPHAN, Z. Anorg. Allg. Chem. **362** 290 [1968].

⁴ S. YAMADA, Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

⁵ R. E. RUNDLE, J. Phys. Chem. **61**, 45 [1957].

⁶ J. R. MILLER, J. Chem. Soc. **1965**, 713.

⁷ W. KNOP, Ann. **43**, 112 [1842].

⁸ K. KROGMANN u. H. D. HAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 67 [1968].

⁹ E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. [7], **15**, 477 [1933].

¹⁰ H. H. RUPP, Dissertation, TU München, Januar 1971.

Tab. 1. ^{195}Pt -KMR-Verschiebungen einiger kristalliner Erdalkalitetracyanoplatinate (II).

$\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ M n	Farbe	Pt—Pt ^d Å	$\sigma_{\perp}$ ^a [°/00]	$\sigma_{\parallel}$ ^a [°/00]
Mg 7	rot	3,155	$5,52 \pm 0,25$ ^b	$3,8 \pm 0,4$ ^b
Mg 4,5	gelb	3,36	$5,73 \pm 0,25$ ^b	—
Sr 5	farblos	3,60	$6,12 \pm 0,15$ ^c	$3,32 \pm 0,25$ ^c
Sr 3	violett	3,09	$5,87 \pm 0,25$ ^b	—
Ba 4	grüngelb	3,32	$5,93 \pm 0,15$ ^c	$3,40 \pm 0,25$ ^c

^a Chemische Verschiebung relativ zum ^{195}Pt -KMR-Signal einer 1-m. wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 .^b Polykristalline Probe.^c Orientierte Kristalle.^d Ref. ³.

den ^{8, 10–12}. Die Delokalisierung der Elektronen kann somit vorerst nur mit der metallartigen, in Richtung der Platinketten polarisierten Reflexion von sichtbarem Licht belegt werden.

Als empfindliche Sonde für diesen eindimensional-metallischen Charakter sollte die kernmagnetische Resonanz geeignet sein. Deshalb wurden die ^{195}Pt -KMR-Untersuchungen auf die sogen. „kupferfarbenen“ Platinverbindungen ausgedehnt ¹³.

Obwohl mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer ohne große Schwierigkeiten von jeder polykristallinen Platin(II)-verbindung ^{195}Pt -KMR-Signale zu erhalten sind, blieben Messungen an polykristallinen Proben von partiell oxidierten Verbindungen dieses Typs selbst nach tausendfacher Spektrenakkumulation erfolglos. Erst nachdem die Züchtung genügend großer Kristalle von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$ gelang, ergaben sich die in Tab. 2 angeführten Verschiebungswerte. Sowohl $\sigma_{\perp}$ als auch $\sigma_{\parallel}$ treten — verglichen mit den ^{195}Pt -Resonanzen von Tetracyanoplatinaten(II) — um rund drei Promille nach tieferem Feld verschoben auf. Die Linienbreite erhöht sich auf mindestens den vierfachen Wert (ungefähr 20 Oe), womit sich auch die Schwierigkeiten bei der Untersuchung der polykristallinen Proben erklären. Die großen Verschiebungen lassen sich nicht durch die verringerte elektronische Abschirmung nach der partiellen Oxidation deuten; denn beim Übergang von Pt(II)- zu Pt(IV)-Komplexen treten erfahrungsgemäß nur Verschiebungen von weni-

ger als zwei Promille zu tieferen Feldwerten auf. Es handelt sich vielmehr um eine von den Leitungselektronen verursachte Knight-Verschiebung ¹⁴. Die Verbreiterung der ^{195}Pt -Signale wird durch die starke Kopplung der im Leitungsband delokalisierten Elektronen an die Kernspins, d. h. die dadurch stark verkürzte Kernspin-Gitter-Relaxationszeit bewirkt. Daß die damit nachgewiesene metallische Elektronendelokalisierung nur auf einen engen Bereich entlang der Platinketten beschränkt ist, geht aus den ^1H -Resonanzen der Kristallwasserprotonen hervor: Es bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen den ^1H -Spektren der Komplexe mit zweiwertigen und den mit partiell oxidiertem Platin.

Durch teilweise Dehydratisierung verliert das „kupferfarbene“ Tetracyanoplatinat seine metallischen Eigenschaften. Neben der grundlegenden Änderung im optischen Verhalten (Verschwinden der metallischen Reflexion sowie der Farbe) zeigt sich dies auch im ^{195}Pt -Spektrum: Die Verschiebungskomponenten $\sigma_{\perp}$ und $\sigma_{\parallel}$ des Platin(II) treten praktisch bei den gleichen Feldwerten auf wie beim $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 1). Ebenso wird die Linienbreite auf einen „normalen“ Wert (ungefähr 5 Gauß) reduziert. Das farblose Pulver nimmt in wasserdampfhaltiger Atmosphäre Wasser auf und wandelt sich vollständig in die „kupferfarbene“ Verbindung zurück. Die Wiedergewinnung des eindimensionalen Metallcharakters zeigt sich im „Verschwinden“ des ^{195}Pt -KMR-Spektrums.

Tab. 2. ^{195}Pt -KMR-Verschiebungen von Kaliumtetracyanoplatinaten.

	Farbe	Pt—Pt ^e Å	$\sigma_{\perp}$ ^a [°/00]	$\sigma_{\parallel}$ ^a [°/00]
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	farblos	— ^f	$5,6 \pm 0,3$ ^b	$3,4 \pm 0,4$ ^b
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$	kupfer-glänzend	2,887	$2,6 \pm 0,4$ ^c	$0,0 \pm 0,5$ ^c
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	farblos	— ^f	$5,7 \pm 0,3$ ^b	$3,5 \pm 0,4$ ^b

^{a–d} siehe Tab. 1.^e Ref. ⁸.^f Struktur unbekannt.¹¹ J. H. MINOT u. M. J. PERLSTEIN, Phys. Rev. Letters **26**, 371 [1971].¹² P. S. GOMM u. A. E. UNDERHILL, Chem. Comm. **1971**, 511.¹³ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Platin [c], S. 121, 124.¹⁴ W. D. KNIGHT, Phys. Rev. **76**, 1259 [1949].

Bei zukünftigen präparativen Arbeiten kann dieses „Ausbleiben“ der ^{195}Pt -Resonanz von polykristallinen Proben zusammen mit der metallischen Reflexion als sicherer Nachweis des eindimensionalen Metallcharakters gewertet werden³. Bei günstigen Relaxationsverhältnissen läßt sich dieser Zustand zusätzlich an einem charakteristischen ESR-Signal erkennen¹⁵.

Die KMR-Messungen erfolgten mit einem Varian VF 16-Breitliniengerät, das mit einem PAR „lock in“-

Verstärker HR 8 und einem Spektrenakkumulator Varian C 1024 ausgestattet ist, bei einer Senderfrequenz von 7,3 MHz. Das Magnetfeld wurde mit 21 Hz moduliert.

Herrn Professor Dr. H. P. FRITZ, Technische Universität München, gilt besonderer Dank für die Überlassung des Spektrometers. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeiten gedankt.

¹⁵ W. GITZEL, H. J. KELLER, H. H. RUPP u. K. SEIBOLD, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Calculation of the Quadrupole Coupling Constant of ^{17}O in the Oxygen Molecule

T.-K. HA and H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
CH-8001 Zürich

(Z. Naturforsch. 26 a, 1939–1940 [1971]; received 24 September 1971)

The purpose of this note is to examine the quality of the molecular wavefunction of the oxygen molecule, constructed by the Nesbet-open-shell-approximation¹ and to study the electronic charge distribution around the oxygen atom by evaluating the field gradient at the site of an oxygen nucleus from the molecular wavefunctions. This quantity may be compared with the nuclear quadrupole coupling constant recently deduced by GERBER² from the hyperfine structure of the ESR spectrum of $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$.

Very accurate molecular wavefunctions which are beyond the Hartree-Fock limit are reported by SCHAEFFER and HARRIS³. However, no field gradients have been evaluated by these authors. We consider it worthwhile to check the degree of accuracy in the field gradient which can be reached with simpler ab initio methods suitable for the application to larger molecules.

We started with the approximate Hartree-Fock SCF atomic orbitals obtained by WHITTEN⁴ which we designate as the frozen basis set (I). It consists of three contractions of 4, 3, and 3 primitive Gaussians respectively for s-orbitals and 5 pairs of primitive Gaussians for each of the three p-orbitals of each oxygen atom. In order to study the influence of the basis on the result we first extended the frozen basis set by including a further s-type contraction of 3 Gaussians which is orthogonal to the previous ones on each oxygen atom (II: frozen+3s). Secondly we have split the p-functions⁵ into two contractions of 3 and 2 pairs (III:

split p). Finally both modifications were applied at once (IV: split p+3s).

Table 1 summarizes the contribution to the electric field gradient from each occupied molecular orbital to the total electric field gradient in the principal axis

Table 1. q_{mol} values for ^{17}O in the oxygen molecule^a.

MO	(I)	(II)	(III)	(IV)
$1\sigma_g$	-0.0845	-0.0845	-0.0846	-0.0846
$1\sigma_u$	-0.0838	-0.0838	-0.0841	-0.0840
$2\sigma_g$	-0.3308	-0.3301	-0.3551	-0.3570
$2\sigma_u$	-0.1502	-0.1493	-0.1030	-0.1024
$3\sigma_g$	-1.7334	-1.7040	-2.5671	-2.5565
π_u	0.7734	0.7733	1.0004	1.0002
π_g	1.1665	1.1664	1.4936	1.4921
Electronic contribution	0.6611	0.7227	0.6010	0.6161
Nuclear contribution	1.3473	1.3473	1.3473	1.3473
Net contribution	2.0084	2.0700	1.9483	1.9634
E_T	-149.4888	-149.4955	-149.5234	-149.5287
$e^2 Q q_{\text{mol}}$ (MHz)	-12.429	-12.810	-12.057	-12.150

^a Atomic units. For basis set (I) to (IV) see text for explanation.

system (q_{mol}) for ^{17}O in the oxygen molecule. For the sake of comparison we include the total molecular electronic energy (E_T). The quadrupole coupling constant ($e^2 Q q_{\text{mol}}$) of ^{17}O is evaluated with the use of

$$Q(^{17}\text{O}) = -0.0263 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2,$$

reported by KELLY⁶. All calculations are carried out at the experimental geometry with $R(\text{O}-\text{O}) = 2.2815$

¹ R. K. NESBET, Proc. Roy. Soc. London A **230**, 312, 322 [1955]. — W. H. FINK, J. Chem. Phys. **49**, 5054 [1968]. — J. A. HORSELEY and W. H. FINK, J. Chem. Phys. **50**, 750 [1969].

² P. GERBER, to be published.

³ H. F. SCHAEFFER III and F. E. HARRIS, J. Chem. Phys. **48**, 4946 [1968]. — H. F. SCHAEFFER III, J. Chem. Phys. **54**, 2207 [1971].

⁴ J. WHITTEN, J. Chem. Phys. **44**, 359 [1966].

⁵ C. T. O'KONSKI and T.-K. HA, J. Chem. Phys. **49**, 5354 [1968]. — T.-K. HA and C. T. O'KONSKI, J. Chem. Phys. **51**, 460 [1969].

⁶ H. P. KELLY, Phys. Rev. **180**, 55 [1969].

a.u. From Table 1 we notice several interesting features. First of all we notice that the total electronic contributions as well as the nuclear contribution are both positive, meaning that the electronic charge distribution as a whole is somewhat compressed along the O—O-axis. Inspecting in detail the contributions to the field gradient from each orbital we notice that the most important contributions come from the $3\sigma_g$ -orbital, the two degenerate π_u -orbitals, and the π_g -orbital. All of them consisting to a large amount or entirely of atomic p-orbitals it is to be expected that some additional flexibility of these orbitals may improve the result. Indeed the value of the quadrupole coupling constant calculated with the "split p" basis set

$$e^2 Q q_{\text{mol}} = -12.06 \text{ MHz}$$

is the nearest to the experimental value $-8.42 \pm .18$ MHz measured by GERBER². We also notice that including the 3s-orbital to the basis set — still lowering

⁷ T.-K. HA, unpublished result.

the total energy — does not improve the field gradient value. Thus the main problem in evaluating the field gradient is to find an appropriate description of the atomic p-orbitals. A similar problem arises in calculating ¹⁴N-quadrupole coupling constants where the field gradient is very sensitive to the shape of the lone pair orbital⁵.

Using the same frozen basis set for a closed shell calculation on formaldehyde yields the q_{mol} value of -3.5142 a.u. (for ¹⁷O $e^2 Q q_{\text{mol}} = 21.6$ MHz)⁷ which is 1.75 times the experimental value of 12.37 MHz⁸. This provides some evidence that Nesbet's open-shell approximation employed in this note introduces no additional errors and may be applicable to the study of the electron distribution in open shell systems in general.

We thank the Swiss National Science Foundation for support of this study.

⁸ W. H. FLYGARE and J. T. LOWE, J. Chem. Phys. **43**, 3654 [1965].