

- ¹ S. N. RAI and S. N. THAKUR, *Austr. J. Chem.* **23**, 881 [1970].
- ² S. N. RAI and S. N. THAKUR, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **8**, 367 [1970].
- ³ J. C. CARTER, R. F. BRATTON, and J. F. JACKOWITZ, *J. Chem. Phys.* **49**, 3751 [1968].
- ⁴ J. L. DUNCAN, *J. Mol. Spectry.* **18**, 62 [1965].
- ⁵ T. SHIMANOCHI, I. NAKAGAWA, J. HIRASHI, and M. ISHII, *J. Mol. Spectry.* **19**, 78 [1966].
- ⁶ J. C. CARTER, J. F. JACKOWITZ, J. E. DEVIA, and R. F. BRATTON, *J. Chem. Phys.* **53**, 3827 [1970].
- ⁷ N. PARISEAU, E. WU, and J. OVEREND, *J. Chem. Phys.* **39**, 217 [1963].
- ⁸ E. C. CURTIS and J. S. MUIRHEAD, *J. Phys. Chem.* **70**, 3330 [1966].
- ⁹ SHIH-TUNG KING and J. OVEREND, *J. Phys. Chem.* **73**, 406 [1969].
- ¹⁰ L. BAYERSDORFER, U. ENGELHARDT, K. HOCHME, J. FISHER, and J. JANDER, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1602 [1968]; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 169 [1969].
- ¹¹ W. GORDY, W. V. SMITH, and R. F. TRAMBARULO, *Micro-wave Spectroscopy*, Wiley, New York 1953.
- ¹² A. MÜLLER, *Z. Phys. Chem.* **238**, 116 [1968]. — C. J. PEACOCK and A. MÜLLER, *J. Mol. Spectry.* **26**, 454 [1968].
- ¹³ S. N. THAKUR, Miss D. V. R. A. RAO and D. K. RAI, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **8**, 196 [1970].
- ¹⁴ S. N. THAKUR and S. N. RAI, *J. Mol. Struct.* **5**, 320 [1970].
- ¹⁵ D. E. MANN, T. SHIMANOCHI, J. A. MEAL, and L. FANO, *J. Chem. Phys.* **27**, 43 [1967].

On the Application of OVFF to MX₆ Type Ions

J. N. RAI, S. N. TIWARY, and S. N. RAI *

Spectroscopy Laboratory, Department of Physics
Banaras Hindu University, Varanasi-5, India

(*Z. Naturforsch.* **27 a**, 867—869 [1972]; received 5 April 1972)

Force constants for nine ions belonging to O_h point group have been evaluated by using Orbital Valence Force Field. The constants have been compared with their values obtained by using Urey-Bradley Force Field. The validity of the two methods has been discussed.

Introduction

Simplified force fields such as Urey-Bradley Force Field (UBFF) and Orbital Valence Force Field (OVFF) play very important roles in the determination of molecular force fields of polyatomic molecules, specially when additional experimental data e.g. Coriolis coupling constants or frequencies of isotopic species are not available. Thus it becomes necessary to test carefully the validity of these model force fields and to assess their relative merits. Recently, KIM et al.¹ have emphasized the applicability of OVFF and have shown its superiority over UBFF in hexafluorides. We have also been interested in the studies of MX₆ type molecules and ions possessing O_h symmetry to see whether the superiority of the OVFF over UBFF claimed by KIM et al.¹ in hexafluorides holds in hexachlorides and hexabromides also and have shown in a recent paper² that it does not hold. However, in the previous paper² only a limited number of ions and one molecule were studied, it was thought worthwhile to extend the work. In the present communication the OVFF has been applied to nine ions. THAKUR et al.³ have already reported the UBFF constants for these ions. An attempt has been made to judge the suitability of these two model force fields for different hexahalides.

Method of Calculations

The elements of the kinetic and potential energy matrices used by us are the same as reported in our earlier paper². The vibrational frequencies for the first six ions i.e. PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, SiF₆⁻, GeF₆⁻, SnF₆⁻, have been given by BEGUN and RUTENBERG⁴, and data for the remaining ions i.e. ReCl₆⁻, ReBr₆⁻, OsCl₆⁻ were taken from NAGARAJAN's paper⁵. An initial set of force constants was obtained by an educated guess. This set was refined using the weighted least squares process described by MANN et al.⁶. The elements of the Jacobian matrix were calculated by giving an increment of 0.01 mdyne/A to each of the force constants in turn and determining the corresponding changes in frequencies. A new Jacobian was constructed after each iteration and the process repeated. Convergence was obtained usually after three or four itera-

Table 1. OVFF constants (in mdyne/A) for some MX₆ type ions.

Molecule	K	D	F	F'
PF ₆ ⁻	2.71 (2.95)	0.86 (0.11)	0.88 (0.92)	0.03 (-0.14)
AsF ₆ ⁻	3.12 (3.46)	0.49 (0.13)	0.52 (0.42)	0.00 (-0.11)
SbF ₆ ⁻	3.69 (3.69)	0.00 (-0.03)	0.32 (0.33)	-0.19 (-0.22)
SiF ₆ ⁻	2.03 (2.06)	0.27 (0.05)	0.72 (0.73)	-0.07 (-0.10)
GeF ₆ ⁻	2.16 (2.16)	0.16 (0.00)	0.52 (0.55)	-0.06 (-0.09)
SnF ₆ ⁻	2.41 (2.55)	0.01 (0.06)	0.35 (0.33)	-0.07 (-0.15)
ReCl ₆ ⁻	1.38 (1.37)	-0.07 (-0.03)	0.27 (0.27)	-0.03 (-0.06)
ReBr ₆ ⁻	1.06 (1.03)	0.10 (-0.03)	0.23 (0.29)	0.00 (-0.04)
OsCl ₆ ⁻	1.31 (1.52)	0.04 (0.00)	0.28 (0.21)	-0.01 (-0.07)

* Senior Research Fellow, C.S.I.R., New Delhi.



Table 2. Observed and calculated vibrational frequencies (in cm^{-1}).

Ions	ν_1 (A_{1g})	$\Delta\nu_1$ %	ν_2 (E_g)	$\Delta\nu_2$ %	ν_3 (F_{1u})	$\Delta\nu_3$ %	ν_4 (F_{1u})	$\Delta\nu_4$ %	ν_5 (F_{2g})	$\Delta\nu_5$ %
PF_6^-	obs. 751	0.40	580	0.69	830	-0.72	558	0.71	477	-0.21
	calc. 748		576		836		554		478	
AsF_6^-	obs. 685	0.29	576	1.04	699	-1.14	392	1.02	372	0.02
	calc. 683		570		707		388		371	
SbF_6^-	obs. 668	0.30	558	0.72	669	-1.04	350	2.28	294	-2.72
	calc. 666		554		679		342		302	
SiF_6^{--}	obs. 663	0	477	0	741	-0.54	483	0.41	408	0
	calc. 663		477		745		481		408	
GeF_6^{--}	obs. 624	1.12	471	0.63	603	-1.16	359	2.23	335	-2.39
	calc. 617		468		610		351		343	
SnF_6^{--}	obs. 592	1.35	477	0	559	-1.43	300	2.00	252	-9.52
	calc. 584		477		567		294		276	
ReCl_6^{--}	obs. 346	0	275	0	313	-1.91	172	11.04	159	-1.26
	calc. 346		275		319		153		161	
ReBr_6^{--}	obs. 213	3.29	174	4.60	217	2.76	118	4.24	104	-4.81
	calc. 206		166		223		113		109	
OsCl_6^{--}	obs. 346	0.29	274	-0.36	314	-0.63	177	3.95	165	-6.66
	calc. 345		275		316		170		176	

N. B.: $\Delta\nu_i\% = (\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}})/\nu_{\text{obs.}} \times 100$.

tions. The calculated OVFF constants are summarized in Table 1, along with the UBFF constants (given in parentheses) reported by THAKUR et al.³. The percentage errors in the calculated frequencies have been given in Table 2 which contains the observed and the calculated frequencies.

Results and Discussions

The OVFF constants reported in this paper seem physically meaningful and it is clear from Table 1 that they compare well with the UBFF constants reported earlier by THAKUR et al.³. It may be also seen that symmetrized force constants obtained by the OVFF constants are in good agreement with their values reported by RAO⁷ calculated by the use of extremal properties of the force constants. Bending force constants are negative for SiF_6^{--} and ReCl_6^{--} but they are very small in magnitude and hence they do not mar the physical significance of the constants.

It is obvious from Table 2 that the percentage errors in calculated frequencies are very small in hexa-

fluorides. It should be mentioned here that the UBFF method³ introduces comparatively larger errors than those due to the OVFF method in these hexafluorides. Thus it may be safely stated that the superiority of the OVFF over the UBFF as claimed by KIM et al.¹ holds in hexafluorides. However, it may be seen from Table 2 that for hexachlorides and hexabromides, both models are equally effective. The same conclusion has already been drawn by us². It is also important to point out that the errors are larger in bending frequencies than stretching frequencies. The number of ions or molecules studied by us is very limited as yet and so it is still highly desirable to study a large number of cases before one may arrive at a certain conclusion about the suitability of these two model force fields to fix the vibrational frequencies.

Acknowledgements

The authors wish to record their grateful thanks to Prof. N. L. SINGH for his kind interest in this work and to Prof. A. MÜLLER, University of Dortmund, West Germany, for his kind comments on the manuscript.

- ¹ H. KIM, P. A. SOUDER, and H. H. CLAASEN, *J. Mol. Spectry.* **26**, 46 [1968].
² S. N. RAI, S. N. THAKUR, and D. K. RAI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **74 A**, 243 [1971].
³ S. N. THAKUR, D. V. R. A. RAO, and D. K. RAI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **71 A**, 42 [1970].

- ⁴ G. M. BEGUN and A. C. RUTENBERG, *J. Inorg. Chem.* **6**, 2212 [1967].
⁵ G. NAGARAJAN, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **73**, 799 [1963].
⁶ D. E. MANN, T. SHIMANOCHI, J. A. MEAL, and L. FANO, *J. Chem. Phys.* **27**, 43 [1957].
⁷ Miss D. V. R. A. RAO, Ph. D. Thesis, Banaras Hindu University 1969.

Elektrisches Dipolmoment von InCl

E. TIEMANN, J. HOEFT, and T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 869—870 [1972]; received 12 April 1972)

Electric Dipole Moment of InCl

Stark-effect measurements on the rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ of InCl are described. The vapour pressure in the absorption cell was chosen so that the quadrupole hyperfine structure due to the Cl-nucleus could not be resolved. Thus we neglect this coupling in the calculation of the Stark-effect. The derived electric dipole moment in the ground vibrational state is:

$$^{115}\text{In}^{35}\text{Cl} : |\mu_0| = (3.79 \pm 0.10) \text{ D.}$$

The electric dipole moment of $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F} : |\mu_0| = 4.2282(8) \text{ D}$ was used for the calibration of the electric field.

Kürzlich haben wir über Messungen des elektrischen Dipolmoments an TlBr und TlJ¹ berichtet. Mit dieser Arbeit soll die systematische Untersuchung an zweiatomigen (III/VII)-Verbindungen durch eine entsprechende Messung im Rotationsspektrum des InCl fortgesetzt werden. Diese Experimente innerhalb einer ganzen Klasse von Molekeln haben das Ziel, Vergleiche von isoelektronischen Molekülgruppen vornehmen zu können und daraus gemeinsame Züge der molekularen Konstanten abzuleiten. Erste Hinweise dazu haben wir in einer Studie über die zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen² erhalten; die Gruppe der (III/VII)-Molekeln ist isoelektronisch dazu.

Die Experimente werden mit dem gleichen Stark-Effekt-Mikrowellenspektrometer durchgeführt, wie es schon in ¹ benutzt wurde und näher in ³ beschrieben ist. In und Cl haben beide einen Kernspin $I \geq 1$, so daß InCl Quadrupolhyperfeinstruktur (HFS) von beiden Kernen zeigt. Diese HFS ist seit langem bekannt, die neueste Auswertung⁴ ergibt Quadrupolkopplungskonstanten im Schwingungsgrundzustand zu:

$$^{115}\text{In} : e q_0 Q = -657,52(50) \text{ MHz},$$

$$^{35}\text{Cl} : e q_0 Q = -13,63(20) \text{ MHz}.$$

Da die Cl-HFS hinreichend klein ist, gelingt es durch entsprechende Wahl der Temperatur, den Dampfdruck von InCl so einzustellen, daß die Druckverbreiterung gerade die Cl-Aufspaltung verschmiert. Dadurch wird es möglich, die Auswertung des Stark-Effekt-Spektrums unter Vernachlässigung der Cl-HFS vorzunehmen. Man

muß nur noch dafür sorgen, daß die für die Messung verwendeten elektrischen Felder groß genug sind, um bezüglich der Cl-Hyperfeinkopplung im Fall des starken Feldes zu sein. Dann ergeben sich symmetrisch durch die nichtaufgelöste Struktur verbreiterte Absorptionslinien, und systematische Verschiebungen des Linienschwerpunktes durch die Cl-Hyperfeinenergien sind innerhalb unserer Meßgenauigkeit zu vernachlässigen.

InCl ist im festen Zustand hinreichend stabil, so daß es separat hergestellt werden kann. Bei Temperaturen von 200 °C verdampft unter Vakuum InCl aus einem Gemisch von InCl₃ und In und kondensiert an einem wassergekühlten Finger mit oranger Farbe. Dieses Präparat wird erneut in der Absorptionszelle verdampft.

Bei Temperaturen um 250 °C wurde der Rotationsübergang $J=1 \rightarrow 2$, $F_1=11/2 \rightarrow 13/2$ im Schwingungszustand $v=0$ beobachtet. F_1 ergibt sich aus der Kopplung des Rotationsdrehimpulses J mit dem Kernspin $I_1=9/2$ des Indiums; F_1 ist also nicht der Gesamtdrehimpuls. Entsprechend der in ¹ beschriebenen Auswertemethode wurde der Übergang mit maximalem F_1 zu jedem J gewählt und schließlich der Stark-Übergang mit maximalem $|M_{F_1}|=I_1+J$ vermessen. Das bedeutet hier $|M_{F_1}|=11/2 \rightarrow 13/2$.

Die entsprechenden Eigenwerte berechnen sich aus einer eindimensionalen Matrix¹. Die benötigte Rotationskonstante B_v wird der Arbeit⁴ entnommen.

Der Schwerpunkt des Überganges $J, F_1=1, 11/2 \rightarrow 2, 13/2$ im feldfreien Raum wurde auf zwei verschiedene Arten ermittelt. Im Fall 1 wurde ein Mittelwert aus mehrfachen Messungen des druckverbreiterten Überganges bestimmt. Die volle Halbwertsbreite betrug hier 1,1 MHz. Im Fall 2 wurde bei verminderter Temperatur die Cl-HFS dieses Überganges aufgelöst. Bei einer vollen Halbwertsbreite von etwa 150 kHz beobachtet man 4 Linien zu $\Delta F=+1$. Die Übergänge zu $\Delta F=0$ oder $\Delta F=-1$ wurden nicht gemessen, da ihre Intensität mehr als einen Faktor 20 gegenüber den Linien mit $\Delta F=+1$ kleiner ist. Die relativen Intensitäten I dieser Übergänge wurden mit der in ⁴ angegebenen Methode bestimmt und sind so normiert, daß die Summe über alle HFS-Übergänge eines Schwingungszustandes 100% ergibt. Aus den hier gemessenen Linien und den Intensitäten wird schließlich der Schwerpunkt bestimmt. Beide Verfahren liefern das gleiche Ergebnis, wie es in Tab. 1 zusammengestellt ist. Gegenüber dieser Schwerpunktsfrequenz wird die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ durch den Stark-Effekt am Übergang $|M_{F_1}|=11/2 \rightarrow 13/2$ berechnet.

Zur Eichung des elektrischen Feldes in der heißen Zelle wird TlF benutzt, dessen Dipolmoment aus Mes-

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. TIEMANN, II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.