

# Die Mikrowellen-Rotationsspektren des AgCl, AgBr und AgJ

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Fachbereich Physik

(Z. Naturforsch. **26 a**, 240—244 [1971]; eingegangen am 12. Dezember 1970)

The observation of the low lying rotational transitions  $J=0 \rightarrow 1$  of AgCl and  $J=2 \rightarrow 3$  of AgBr resulted in improved quadrupole coupling constants:  $^{107,109}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$ :  $e q_v Q(^{35}\text{Cl}) = -36,50(10)$  MHz ( $v=0, 1$ );  $^{107,109}\text{Ag}^{79}\text{Br}$ :  $e q_0 Q(^{79}\text{Br}) = 297,10(15)$  MHz,  $e q_1 Q(^{79}\text{Br}) = 297,65(15)$  MHz. In contrast to former measurements of KRISHER and NORRIS we obtained the following constants of  $^{107}\text{Ag}^{79}\text{Br}$ :  $Y_{01} = 1943,6420(50)$  MHz,  $Y_{11} = -7,0745(70)$  MHz,  $r_0 = 2,393100(29)$  Å.

The unknown rotational spectrum of AgJ was found. Measurements of the transition  $J=3 \rightarrow 4$  in four vibrational states resulted in the determination of the following molecular constants:

$Y_{01} = 1345,1105(25)$  MHz,  $Y_{11} = -4,2389(30)$  MHz,  $Y_{21} = 1,70(80)$  kHz,  $Y_{02} = -0,2540(2)$  kHz;  $r_0 = 2,544611(31)$  Å;  $e q_0 Q(^{127}\text{J}) = -1062,17(40)$  MHz,  $e q_1 Q(^{127}\text{J}) = -1064,81(40)$  MHz.

Messungen von Mikrowellen-Rotationsspektren zweiatomiger (Ia/VIIa)-Verbindungen (Alkalihalogenide) sind bereits seit Jahren bekannt. Der Vergleich der Molekeleigenschaften dieser Klasse mit denen der (Ib/VIIa)-Verbindungen ist von besonderem molekülphysikalischem Interesse. Die entsprechenden Untersuchungen kommen allerdings nur langsam voran, da die (Ib/VIIa)-Verbindungen in heißen Metallabsorptionszellen sehr reaktionsfreudig sind. Erste Messungen wurden von KRISHER und NORRIS<sup>1</sup> an AgCl und AgBr im Bereich der cm-Wellen und von PEARSON und GORDY<sup>2</sup> an AgCl im Bereich der mm-Wellen durchgeführt. Im vergangenen Jahr berichteten wir über Messungen an AgF und CuF<sup>3</sup>. Diese Arbeit haben wir mit Nachmessungen an AgCl und AgBr fortgesetzt, um die Quadrupol-Hyperfeinstruktur der Kerne von Cl und Br (Spins  $I=3/2$ ), die zur Diskussion der chemischen Bindung von Interesse ist, so genau wie möglich zu bestimmen. Mit der Beobachtung des Rotationsspektrums von AgJ kommen die Messungen an den Silberhalogeniden zu einem vorläufigen Abschluß. Da  $^{127}\text{J}$  einen Kernspin  $I=5/2$  hat, zeigt auch das Rotationsspektrum des AgJ Quadrupol-Hyperfeinstruktur.

Die Messungen wurden mit einem konventionellen Mikrowellen-Stark-Effekt-Spektrometer durchgeführt. Als Absorptionszelle wurde ein heizbarer Typ mit rechteckförmigem Wellenleiterquerschnitt (siehe

Abb. 1) verwendet, wie er von HOEFT und TIEMANN<sup>4</sup> beschrieben worden ist. Alle drei Substanzen zeigten in der Dampfphase starke Zersetzung an den Metallwänden. Dadurch entstand im heißen Be-

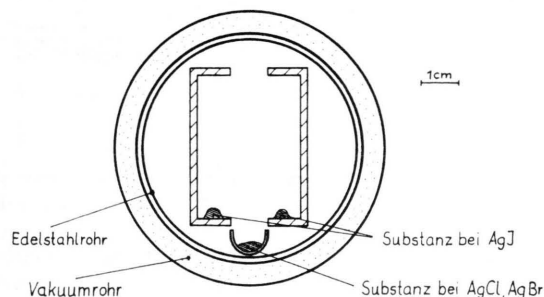


Abb. 1. Querschnitt der heizbaren Absorptionszelle.

reich eine dicke Silberschicht auf den Oberflächen des Wellenleiters. Diese nicht immer feste Schicht verursachte leicht Kurzschlüsse zwischen den Zellenhälften, die zur Erzeugung des elektrischen Modulationsfeldes isoliert sein müssen. Außerdem verursachten innerhalb der Zelle lose Schichten Störmodulationen.

Nach jeder Messung mußte die Zelle gründlich gereinigt werden. Hierbei wurden vor allem die an den kalten Enden reichlich kondensierten, z. Tl. stark hygroskopischen Reaktionsprodukte entfernt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es günstig ist, die im heißen Bereich entstandene Silberschicht nur soweit zu entfernen, wie es durch leichtes Schmirgeln mög-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. HOEFT, II. Physikalisches Institut der FUB, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.

<sup>1</sup> AgCl: L. C. KRISHER u. W. G. NORRIS, J. Chem. Phys. **44**, 391 [1966]; AgBr: L. C. KRISHER u. W. G. NORRIS, J. Chem. Phys. **44**, 974 [1966].

<sup>2</sup> E. PEARSON u. W. GORDY, Phys. Rev. **152**, 42 [1966].

<sup>3</sup> J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **25 a**, 34 [1970].

<sup>4</sup> J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Angew. Phys. zur Veröffentlichung.

lich ist. Dadurch konnte die Meßzeit mit einer Substanzmenge von etwa 0,03 Mol von anfänglich 20 Minuten auf 1,5 Stunden ausgedehnt werden.

Die Auswertung erfolgte nach der in <sup>3</sup> angegebenen Methode. Dabei wurde die Quadrupol-Hyperfeinstruktur in allen Fällen in zweiter Näherung gerechnet (siehe hierzu <sup>5</sup>). Effekte der magnetischen Wechselwirkung zwischen Kernspins und Drehimpuls des Molekülgerüsts waren nicht meßbar. Es ergaben sich in keinem Fall Kopplungskonstanten mit Fehlern kleiner als 100%.

### AgCl

Die Messungen an AgCl wurden bei Temperaturen zwischen 650 und 700 °C durchgeführt. Es gelang, den niedrigsten Rotationsübergang  $J=0 \rightarrow 1$  zu beobachten. Dieser Übergang zeigt die einfachste Hyperfeinstruktur-Aufspaltung und liefert zudem die größten Frequenzabstände zwischen den wenigen intensiven Hyperfeinstrukturlinien. Die Linienbreite lag zwischen 250 und 300 kHz. KRISHER und NORRIS<sup>1</sup> hatten an den Übergängen  $J=2 \rightarrow 3$  und  $J=3 \rightarrow 4$  gemessen. Linienbreiten geben sie nicht an, doch dürften diese entsprechend den von ihnen angegebenen Fehlern mindestens 1 MHz gewesen sein. Bei unseren Messungen ließ sich also auch die

Einzellinie genauer einmessen. Tabelle 1 enthält die an den beiden häufigsten Isotopenkombinationen beobachteten Linienfrequenzen.

Die Rotationskonstanten  $Y_{lk}$  sind durch die Messungen im mm-Bereich<sup>2</sup> sehr genau bekannt, so daß sie für die Auswertung herangezogen werden konnten. Es wurde daher nur eine Ausgleichsrechnung für die Quadrupolkopplungskonstante  $eqQ$  durchgeführt. Eine Schwingungsabhängigkeit von  $eqQ$  war nicht zu beobachten, obwohl an zwei Schwingungszuständen gemessen wurde. Ebenso reichte die Genauigkeit der Linienfrequenzen nicht zur Bestimmung der magnetischen Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten aus. Als Quadrupolkopplungskonstante für die Schwingungszustände  $v=0$  und  $v=1$  ergab sich

$$^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}, ^{109}\text{Ag}^{35}\text{Cl}:$$

$$eq_v Q = -36,50(10) \text{ MHz}, \quad v=0, 1.$$

Die Messungen am Übergang  $J=1 \rightarrow 2$  wurden zur Kontrolle der Konsistenz durchgeführt.

Der von KRISHER und NORRIS<sup>1</sup> angegebene Wert  $eqQ = -37,32(20) \text{ MHz}$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit unserem Ergebnis überein. Hinweise auf die Ursache dieser Diskrepanz geben bei KRISHER und NORRIS Unstimmigkeiten in ihren Tabellen I und V bei den Frequenzangaben und ein

Tab. 1. Linienfrequenzen von AgCl. Der Meßfehler beträgt durchgehend  $\pm 30 \text{ kHz}$ . Die letzte Spalte enthält die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

	$v$	$J \rightarrow J+1$	$\nu_s$ (MHz) <sup>a</sup>	$F \rightarrow F'$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
<sup>107</sup> Ag <sup>35</sup> Cl	0	0 $\rightarrow$ 1	7356,0799 (10)	3/2 $\rightarrow$ 5/2	7357,918	-12
	0			3/2 $\rightarrow$ 3/2	7348,795	-12
	0			3/2 $\rightarrow$ 1/2	7365,233	-24
	1	0 $\rightarrow$ 1	7320,4556 (15)	3/2 $\rightarrow$ 5/2	7322,295	-13
	1			3/2 $\rightarrow$ 3/2	7313,158	-4
	1			3/2 $\rightarrow$ 1/2	7329,567	+18
	0	1 $\rightarrow$ 2	14712,117 (2)	5/2 $\rightarrow$ 7/2 } 3/2 $\rightarrow$ 5/2 }	14712,890	+9
	0			3/2 $\rightarrow$ 3/2	14719,399	+23
	0	0 $\rightarrow$ 1	7322,8288 (10)	3/2 $\rightarrow$ 5/2	7324,670	-16
	0			3/2 $\rightarrow$ 3/2	7315,558	-26
<sup>109</sup> Ag <sup>35</sup> Cl	0			3/2 $\rightarrow$ 1/2	7331,945	+13
	1	0 $\rightarrow$ 1	7287,4464 (15)	3/2 $\rightarrow$ 5/2	7289,289	-18
	1			3/2 $\rightarrow$ 3/2	7280,118	+31
	1			3/2 $\rightarrow$ 1/2	7296,576	-1
	0	1 $\rightarrow$ 2	14645,613 (2)	5/2 $\rightarrow$ 7/2 } 3/2 $\rightarrow$ 5/2 }	14646,399	-4
				3/2 $\rightarrow$ 3/2	14652,929	-11

<sup>a</sup> Hypothetischer ungestörter Rotationsübergang, berechnet aus den Rotationskonstanten von <sup>2</sup> und als Konstante in die Ausgleichsrechnung eingesetzt.

<sup>5</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectro-

scopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

Vergleich des hypothetischen Überganges ohne Hyperfeinstruktur von  $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}$   $J=2 \rightarrow 3$ ,  $v=0$  nach ihrer Tab. V mit dem entsprechenden aus Konstanten von PEARSON und GORDY<sup>2</sup> berechneten Wert. Dabei erhält man eine Abweichung von 110 kHz, die mit der von Krishner und Norris angegebenen Genauigkeit von  $e q Q$  nicht verträglich ist.

### AgBr

Der Rotationsübergang  $J=2 \rightarrow 3$  wurde bei Temperaturen zwischen 620 und 700 °C beobachtet. Es ergaben sich Linienbreiten um 300 kHz. Es wurde nur an den isotopen Molekeln  $^{107}\text{Ag}^{79}\text{Br}$  und  $^{109}\text{Ag}^{79}\text{Br}$  gemessen, weil für  $^{79}\text{Br}$  die größte Quadrupolkopplungskonstante  $e q Q$  zu erwarten ist [Verhältnis der Quadrupolmomente der Br-Kerne<sup>5</sup>:

$$Q(^{79}\text{Br})/Q(^{81}\text{Br}) = 1,19707].$$

Tabelle 2 enthält die gemessenen Linienfrequenzen. Für das Dublett  $F=3/2 \rightarrow 5/2$ ,  $1/2 \rightarrow 3/2$  ist ein Fehler von 80 kHz angegeben, da durch die in 2. Näherung erfolgende Aufspaltung die beobach-

Tab. 2. Linienfrequenzen des Rotationsüberganges  $J=2 \rightarrow 3$  von AgBr. Die letzte Spalte enthält die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

Molekel	$v$	$F \rightarrow F'$	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
$^{107}\text{Ag}^{79}\text{Br}$	0	$7/2 \rightarrow 9/2$	11637,065 (30)	+10
		$5/2 \rightarrow 7/2$		
	0	$3/2 \rightarrow 5/2$	11655,346 (80)	+ 5
		$1/2 \rightarrow 3/2$		
	0	$7/2 \rightarrow 7/2$	11711,409 (30)	+ 8
	0	$5/2 \rightarrow 5/2$	11602,729 (30)	+25
	0	$3/2 \rightarrow 3/2$	11580,750 (30)	+48
	1	$7/2 \rightarrow 9/2$	11594,695 (30)	-13
		$5/2 \rightarrow 7/2$		
	1	$3/2 \rightarrow 5/2$	11612,925 (50)	-52
	1	$1/2 \rightarrow 3/2$	11613,175 (50)	+ 4
	1	$7/2 \rightarrow 7/2$	11569,165 (30)	- 3
	1	$5/2 \rightarrow 5/2$	11560,285 (30)	+14
	1	$3/2 \rightarrow 3/2$	11538,290 (30)	- 1
$^{109}\text{Ag}^{79}\text{Br}$	0	$7/2 \rightarrow 9/2$	11546,415 (30)	-30
		$5/2 \rightarrow 7/2$		
	0	$3/2 \rightarrow 5/2$	11564,669 (80)	-10
		$1/2 \rightarrow 3/2$		
	0	$7/2 \rightarrow 7/2$	11620,710 (30)	+17
	0	$5/2 \rightarrow 5/2$	11512,090 (30)	-24
	0	$3/2 \rightarrow 3/2$	11490,130 (30)	-35
	1	$7/2 \rightarrow 9/2$	11504,505 (30)	-20
		$5/2 \rightarrow 7/2$		
	1	$3/2 \rightarrow 5/2$	11522,715 (80)	+77
	1	$1/2 \rightarrow 3/2$	11578,970 (30)	- 5
	1	$7/2 \rightarrow 7/2$	11578,970 (30)	- 5
	1	$5/2 \rightarrow 5/2$	11470,095 (30)	+10
	1	$3/2 \rightarrow 3/2$	11448,080 (30)	+ 8

tete Linie etwa 800 kHz breit ist. Deshalb wurde dieser Meßwert in die Ausgleichsrechnung nicht hineingenommen. Die entsprechende Aufspaltung bei  $F=7/2 \rightarrow 9/2$ ,  $5/2 \rightarrow 7/2$  ist noch nicht merklich.

Bei der Auswertung sind die Massenrelationen der Rotationskonstanten verschiedener Isotopenkombinationen, wie sie in<sup>3</sup> angegeben sind, benutzt worden, so daß die Ausgleichsrechnung für beide isotope Molekeln gleichzeitig durchgeführt wurde. Die  $e q Q$ -Werte sind dabei als massenunabhängig angenommen worden. Die relativen Atommassen wurden den Tabellen von MATTAUCH, THIELE und WAPSTRA<sup>6</sup> entnommen. In Tab. 3 sind die ermittelten Rotationskonstanten und die Quadrupolkopplungskonstanten angegeben. Außerdem sind zum Tab. 3. Molekülkonstanten des AgBr.

$^{107}\text{Ag}^{79}\text{Br}$	Diese Arbeit	KRISHER, NORRIS <sup>1</sup>
$Y_{01} (\approx B_e)$	1943,6420 (50)	1943,668 (3) MHz
$Y_{11}$	-7,0745 (70)	-7,0742 (50) MHz
$Y_{21}$	—	5,02 (45) kHz
$Y_{02} (= -4 B_e^3/\omega_e^2)$	-0,521 a	-0,53 (13) kHz
$e q_0 Q (^{79}\text{Br})$	297,10 (15)	307 (20) MHz
$e q_1 Q (^{79}\text{Br})$	297,65 (15)	— MHz
$r_e$ b	2,393100 (3) d	c Å

a Berechnet aus  $\omega_e = 250,49 \text{ cm}^{-1}$  von B. A. BRICE, Phys. Rev. **38**, 658 [1931].

b Naturkonstanten zur Umrechnung aus E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965]:  
 $r_e = [5,053749 \cdot 10^5 / Y_{01} (\text{MHz}) \cdot \mu_r (\text{amu})]^{1/2} \text{ Å}$ .

Fehler der Umrechnung  $(\Delta r_e / r_e) = \pm 12 \cdot 10^{-6}$ .

c Wir geben hier den Wert von KRISHER und NORRIS nicht an, weil von diesen Autoren andere Werte für die in die Umrechnung eingehenden Konstanten benutzt wurden.

d Meßfehler.

Vergleich die von KRISHER und NORRIS<sup>1</sup> früher ermittelten Werte angegeben. Die Konstante  $Y_{01}$  weist dabei Abweichungen größer als der Meßfehler auf. Nach unserer Meinung ist der Fehler von  $Y_{01}$  bei Krisher und Norris entsprechend der bei ihren Beobachtungen großen Linienbreite zu günstig abgeschätzt. Bei ihrer Umrechnung von  $Y_{01}$  auf  $B_e$  (vgl. hierzu<sup>5</sup>, Kap. I) liegt ein Rechenfehler vor. Der Unterschied beträgt nur etwa  $6 \cdot 10^{-7}$ , so daß er innerhalb unserer Meßfehler vernachlässigbar ist. Die übrigen Konstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.  $Y_{21}$  konnte von uns nicht bestimmt werden, da nur zwei verschiedene Schwingungszustände gemessen wurden. Daher wurde für unsere Auswertung der Wert von Krisher und Nor-

<sup>6</sup> J. H. E. MATTAUCH, W. THIELE u. A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **67**, 1 [1965].

ris herangezogen. Bei AgBr gelang uns die Beobachtung der Schwingungsabhängigkeit des  $e q Q$ -Wertes:  $\text{Ag}^{79}\text{Br}$ :

$$(e q_v Q)_{\text{Br}} = [296,82 + 0,55(v + \frac{1}{2})] \text{ MHz}, \quad v = 0, 1.$$

### AgJ

An AgJ liegen bisher nur Messungen von Elektronenübergängen im optischen Bereich vor. BARROW, CLEMENTS und WRIGHT<sup>7</sup> führten eine Rotationsanalyse der beobachteten Spektren durch. Die so ermittelten Rotationskonstanten wurden für die Vorhersage der reinen Rotationsübergänge herangezogen. Dadurch konnte der Frequenzbereich, in dem Absorptionslinien zu vermuten waren, sehr eingegrenzt werden.

Die Substanz wurde nicht wie bei AgCl und AgBr in Quarzschiffchen unter den Spalt zwischen beiden Wellenleiterhälften gelegt, sondern in die Absorptionzelle gefüllt, wie es die Abb. zeigt. Dies war erforderlich, da AgJ im gasförmigen Zustand noch stärkere Zersetzung als AgCl und AgBr zeigte, und somit wenig Substanz in die Zelle gelangte. Außerdem bildeten sich vom Quarzschiffchen aus faden-

artige Silberkristalle, die durch Kurzschlüsse zwischen den Zellenhälften das Modulationsfeld zerstörten. Die Erfahrung zeigte, daß eine Beimengung von  $\text{CaF}_2$  zum AgJ im Volumenverhältnis 1 : 1 die Meßdauer wesentlich verlängerte und gleichzeitig auch die Bildung der Silberfäden erheblich verzögerte.  $\text{CaF}_2$ -Beimengungen wurden schon bei den Messungen an  $\text{AgF}^3$  mit Erfolg verwendet.

Der Übergang  $J = 3 \rightarrow 4$  des AgJ wurde bei Temperaturen zwischen 580 und 650 °C beobachtet. Dabei ergab sich eine Linienbreite von 300 kHz. Die Linienfrequenzen sind in Tab. 4 angegeben. Die Auswertung wurde wie bei AgBr für beide Isotopenkombinationen  $^{107}\text{Ag}^{127}\text{J}$  und  $^{109}\text{Ag}^{127}\text{J}$  gleichzeitig mit Hilfe der Massenrelationen der Rotationskonstanten  $Y_{lk}$  durchgeführt. Für die Hyperfeinstruktur-Auswertung wurde bis zur zweiten Näherung gerechnet. Es wurde nicht geprüft, ob noch die nächste Näherung hätte herangezogen werden müssen. Dadurch sind vielleicht manche größeren Abweichungen  $\Delta\nu$  zwischen den aus den ermittelten Molekülkonstanten berechneten Linienfrequenzen und den gemessenen zu erklären. Als Ergebnis der Ausgleichsrechnung sind in Tab. 5 die Rotations-

Tab. 4. Linienfrequenzen des Rotationsüberganges  $J=3 \rightarrow 4$  von AgJ. Die Spalten  $\Delta\nu$  enthalten die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Linienfrequenzen.

$v$	$F \rightarrow F'$	$^{107}\text{Ag}^{127}\text{J}$		$^{109}\text{Ag}^{127}\text{J}$	
		$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)	$\nu$ (MHz)	$\Delta\nu$ (kHz)
0	11/2 $\rightarrow$ 13/2	10752,165 (30)	+ 2	10645,185 (30)	- 5
	9/2 $\rightarrow$ 11/2	10758,565 (30)	- 6	10651,605 (30)	-34
	7/2 $\rightarrow$ 9/2	10734,706 (30)	+24	10627,701 (30)	+31
	5/2 $\rightarrow$ 7/2	10710,709 (30)	-15	10603,689 (30)	+12
	3/2 $\rightarrow$ 5/2	10703,190 (50)	- 1	10596,163 (50)	+39
	11/2 $\rightarrow$ 11/2	10563,680 (50)	-20	10456,640 (50)	+31
	7/2 $\rightarrow$ 7/2	10809,670 (50)	- 3	—	—
	5/2 $\rightarrow$ 5/2	10826,065 (50)	-21	—	—
1	11/2 $\rightarrow$ 13/2	10718,291 (30)	+15	10611,834 (30)	-11
	9/2 $\rightarrow$ 11/2	10724,710 (30)	+ 3	10618,256 (30)	-26
	7/2 $\rightarrow$ 9/2	10700,781 (30)	+38	10594,276 (30)	+49
	5/2 $\rightarrow$ 7/2	—	—	10570,223 (30)	+15
	3/2 $\rightarrow$ 5/2	—	—	10562,703 (50)	+20
	1/2 $\rightarrow$ 3/2	10687,340 (50)	- 8	—	—
	11/2 $\rightarrow$ 11/2	10529,334 (50)	- 6	10422,870 (50)	-27
	7/2 $\rightarrow$ 7/2	10775,885 (50)	+59	—	—
2	11/2 $\rightarrow$ 13/2	10684,470 (30)	+ 1	10578,505 (30)	-12
	9/2 $\rightarrow$ 11/2	10690,880 (30)	+14	10584,885 (30)	+30
	5/2 $\rightarrow$ 7/2	10642,835 (50)	-50	10536,805 (50)	- 3
3	11/2 $\rightarrow$ 13/2	10650,660 (50)	+ 3	10545,185 (50)	+ 5
	9/2 $\rightarrow$ 11/2	10657,110 (50)	- 8	10551,625 (50)	+ 3

<sup>7</sup> R. F. BARROW, R. M. CLEMENTS u. C. V. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **63**, 2874 [1967].

Tab. 5. Molekülkonstanten des AgJ.

$^{107}\text{Ag}^{127}\text{J}$	Diese Arbeit	BARROW <sup>7</sup>	
$Y_{01} (\approx B_e)$	1345,1105 (25)	1345,3	MHz
$Y_{11}$	-4,2389 (30)	-4,42	MHz
$Y_{21}$	1,70 (80)	—	kHz
$Y_{02} (= -4 B_e^3 / \omega_e^2)$	-0,2540 (2)	—	kHz
$\omega_e$	—	206,52	cm <sup>-1</sup>
$r_e$ <sup>a</sup>	2,544611 (3) <sup>b</sup>	2,5443	Å
$e q_0 Q$ ( <sup>127</sup> J)	-1062,17 (40)	—	MHz
$e q_1 Q$ ( <sup>127</sup> J)	-1064,81 (40)	—	MHz

<sup>a</sup> Zur Umrechnung siehe Tab. 3, Ref. <sup>b</sup> Meßfehler.

konstanten für  $^{107}\text{Ag}^{127}\text{J}$  angegeben. Die Schwingungsabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten  $e q Q$  war noch gut meßbar. Die  $e q Q$ -Werte für die Schwingungszustände  $v=2$  und 3 wurden mit Hilfe der Gleichung

$$\text{Ag}^{127}\text{J} : (e q_v Q)_J = [-1060,85 - 2,64(v + \frac{1}{2})] \text{ MHz}$$

durch Extrapolation ermittelt. Diese Gleichung beruht auf den von uns gemessenen Daten der Schwingungszustände  $v=0$  und 1. Die Schwingungsabhängigkeit zeigt den gleichen Trend wie AgBr. Der Vergleich der Rotationskonstanten in Tab. 5 mit den von BARROW et al. <sup>7</sup> ermittelten Werten macht deutlich, wie gut die Rotationsanalyse des betreffenden Elektronenübergangs gelungen ist.

## Bemerkungen

Bei AgF, CuF und AgCl ist über Messungen des elektrischen Dipolmoments <sup>1,2</sup> mit Hilfe des Stark-Effekts berichtet worden. Bestimmungen des elektrischen Dipolmoments von AgBr und AgJ sind bisher nicht gelungen. Dies liegt im wesentlichen an der linienreichen Quadrupol-Hyperfeinstruktur der beobachteten höheren Rotationsübergänge, zum Beispiel  $J=2 \rightarrow 3$  bei AgBr. Entsprechend linienreicher ist das Spektrum des Übergangs im elektrischen Feld, so daß die Auflösung der Linien nicht gelingt oder die Intensität der Einzellinie zu gering ist. Die Dipolmomentmessung an AgCl von Krisher und Norris sollte wiederholt werden, da die Auswertung des Stark-Effekts ohne Berücksichtigung der Quadrupol-Hyperfeinstruktur durchgeführt wurde. Diese Nachmessung sollte am Rotationsübergang  $J=0 \rightarrow 1$  geschehen.

Messungen der Rotationsspektren der übrigen (Ib/VIIa)-Verbindungen sind bisher nicht gelungen. Die Arbeiten sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. F. J. L. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.