

# Chapitre 8 : États stationnaires rovibrationnels d'une molécule

Pascal Parneix<sup>1</sup>

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay  
Université Paris-Sud 11, Orsay

November 26, 2018

---

<sup>1</sup>[pascal.parneix@u-psud.fr](mailto:pascal.parneix@u-psud.fr)

# Plan du cours :

- ❶ L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- ❷ Structure électronique d'un atome à  $n_e$  électrons
- ❸ Calcul des énergies propres pour un atome à  $n_e$  électrons
- ❹ Spin-orbite pour un atome à  $n_e$  électrons
- ❺ Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- ❻ Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- ❼ Interaction d'un atome avec un champ extérieur
- ❽ États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- ❾ Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- Repartons de l'hamiltonien général décrivant le mouvement de la molécule :

$$H = H^{(0)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \vec{\nabla}_B^2\right)}_{T_N} \quad (1)$$

avec  $H^{(0)}$  l'hamiltonien électronique.

- En utilisant la masse réduite du système formé par les deux noyaux, nous pouvons transformer cet hamiltonien comme :

$$H = H^{(0)} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 \quad (2)$$

avec la masse réduite donnée par :

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (3)$$

- Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger, s'écriront sous la forme d'une **fonction d'onde rovibronique**  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ .
- Dans l'approximation B.O., nous allons les écrire comme un produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$  et d'une fonction d'onde rovibrationnelle  $\Psi_N(\vec{R})$  dépendant des coordonnées nucléaires :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \approx \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \times \Psi_N(\vec{R}) \quad (4)$$

- Cette approximation revient à dire que la dynamique des noyaux et des électrons est totalement découplée l'une de l'autre. Nous allons voir que cette approximation simplifie grandement la résolution complète de l'équation de Schrödinger.

- Notons  $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$  la fonction d'onde électronique, solution de l'équation :

$$H^{(0)} \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) = E_e(R) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \quad (5)$$

- Ainsi, nous avons à résoudre :

$$(H^{(0)} + T_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) \quad (6)$$

- Après intégration sur les coordonnées électroniques, nous trouvons :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (7)$$

- Cette dernière équation a été obtenue en négligeant le terme  $\langle \Psi_e | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 | \Psi_e \rangle$  qui est responsable des **transitions non-adiabatiques**.

- Nous voyons que **les propriétés rovibrationnelles dépendront de la masse des noyaux** et seront donc affectées lors d'un changement isotopique (par exemple la molécule HD n'aura pas les mêmes caractéristiques que H<sub>2</sub>).
- En explicitant l'opérateur d'énergie cinétique  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2$  en coordonnées sphériques  $(R, \theta, \varphi)$ , on trouve :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\vec{J}^2}{\hbar^2 R^2} \right] + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (8)$$

avec  $\vec{J}$  l'opérateur vectoriel de moment cinétique associé à la rotation des noyaux.

- **Nous** nous retrouvons formellement sur un problème équivalent à celui rencontré lors de la recherche des états propres dans le cas de l'atome d'hydrogène ou hydrogénoïde.
- **Une** différence notable est cependant la forme de l'énergie potentielle.
- **Alors** que dans le cas d'un système hydrogénoïde, l'énergie potentielle était un potentiel coulombien, proportionnel à  $1/r$ , nous avons ici une fonction énergie potentielle  $E_e(R)$  présentant un minimum pour un état lié.
- **Cette** fonction énergie potentielle  $E_e(R)$  dépendra de l'état électronique considéré.

- Comme dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, la fonction d'onde va pouvoir se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction radiale  $\Psi^{(\text{vib})}(R)$  (notation *vib* pour vibration) et d'une fonction angulaire  $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$  (notation *rot* pour rotation). Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  caractérisent l'orientation de la diatomique par rapport à un système d'axes liés au laboratoire.
- On a ainsi :

$$\Psi_N(\vec{R}) = \Psi^{(\text{vib})}(R) \times \Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi) \quad (9)$$

- Seul l'opérateur  $\hat{J}^2$  agit sur la partie angulaire. La fonction d'onde  $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$  doit être état propre de cet opérateur et est donc simplement égale à l'harmonique sphérique  $\mathcal{Y}_{JM}(\theta, \varphi)$ .



- Pour la partie radiale, nous en déduisons facilement l'équation différentielle qu'elle satisfait, à savoir :

$$-\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d\Psi^{(\text{vib})}(R)}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E_e(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Psi^{(\text{vib})}(R) = E \Psi^{(\text{vib})}(R) \quad (10)$$

- Cette équation **gouverne le mouvement radial de la molécule**, c'est-à-dire sa vibration. Considérons le changement de variable  $\chi(R) = R \Psi^{(\text{vib})}(R)$ . L'équation (10) peut s'écrire maintenant :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \chi(R) = 0 \quad (11)$$

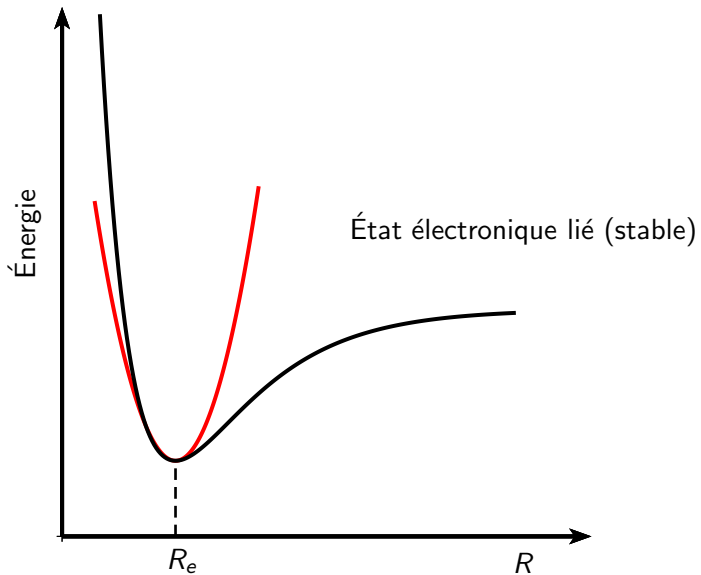
- Notons que les fonctions d'onde vibrationnelles seront affectées par la rotation via le terme centrifuge quadratique en  $J$  et que les fonctions vibrationnelles dépendront de l'état électronique à travers la fonction  $E_e(R)$ .
- Dans le cas général, cette équation n'admet pas de solutions analytiques.
- Considérons tout d'abord le cas d'une vibration pure, c'est-à-dire traitons le problème vibrationnel pour une molécule sans rotation en imposant  $J = 0$ .

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_e(R)] \chi(R) = 0 \quad (12)$$

- Dans cette situation, il nous faut maintenant expliciter la fonction  $E_e(R)$ . Pour simplifier le problème, nous allons tout d'abord utiliser l'approximation harmonique.
- Dans cette approximation, un développement de Taylor est effectué au voisinage de la position d'équilibre  $R_e$  en ne retenant que le terme quadratique en  $(R - R_e)$ . Ainsi, on obtient :

$$E_e(R) = E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (13)$$

avec  $E_e(R_e)$  une constante égale à la valeur de l'énergie potentielle en  $R = R_e$ , et  $k$  la constante de force telle que  $k = \left. \frac{d^2 E_e(R)}{dR^2} \right|_{R_e}$ .



- Les énergies propres vibrationnelles du système sont maintenant analytiques et sont données par :

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (14)$$

avec  $\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  et  $v$  un entier positif ou nul appelé le nombre quantique vibrationnel.

- L'écart d'énergie entre ces niveaux dépend de la forme du potentiel harmonique mais également de la masse réduite de la molécule. Les fonctions d'onde vibrationnelles pour l'**oscillateur harmonique** s'écrivent :

$$\Psi_v^{(\text{vib})}(R) = N_v H_v \left(\sqrt{a}(R - R_e)\right) e^{-\frac{a(R-R_e)^2}{2}} \quad (15)$$

$N_v$  est un facteur de normalisation,  $a = \left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^2$  et les fonctions  $H_v$  sont les **polynômes d'Hermite de degré  $v$** .

- Les fonctions d'onde vibrationnelles données par l'équation (15) sont orthonormées, c'est-à-dire qu'elles satisfont la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dR \psi_v^{(\text{vib})}(R) \psi_{v'}^{(\text{vib})}(R) = \delta_{vv'} \quad (16)$$

$v$	$H_v(x)$
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$
3	$8x^3 - 12x$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$

Table: Polynômes d'Hermite pour  $v=0-5$ .

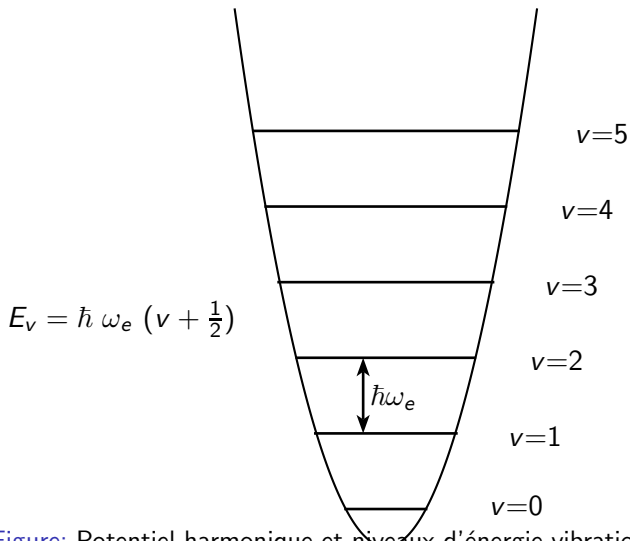


Figure: Potentiel harmonique et niveaux d'énergie vibrationnelle.

- L'approximation harmonique sera d'autant moins bonne que l'énergie vibrationnelle sera importante.
- Pour aller au-delà de l'approximation harmonique, il faut donc effectuer un développement de Taylor en  $R = R_e$  à un ordre supérieur à 2 :

$$E_e(R) = \underbrace{E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2}_{V^{(\text{harm.})}(R)} + \underbrace{\sum_{k \geq 3} V^{(k)} (R - R_e)^k}_{V^{(\text{anharm.})}(R)} \quad (17)$$

$$\text{avec } V^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_e(R)}{dR^k} \right|_{R=R_e}.$$



- Les courbes de potentiel moléculaire  $E_e(R)$  peuvent très souvent être assimilées à un **potentiel de Morse** donné par :

$$V^{(\text{Morse})}(R) = D \left[ 1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2 \quad (18)$$

$D$  et  $\alpha$  sont des paramètres qui peuvent être déterminés pour reproduire au mieux la courbe de potentielle “réelle”  $E_e(R)$ .

- Ce potentiel admet **des solutions analytiques exactes**. Les énergies propres sont données par:

$$E_v = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (19)$$

avec la fréquence  $\omega_e = \alpha \sqrt{\frac{2D}{\mu}}$  et le paramètre sans dimension d'anharmonicité  $\chi_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D}$  ( $>0$ ).

- On voit que, pour une masse réduite donnée,  $\omega$  dépend à la fois de la profondeur du puits de potentiel ( $D$ ) et de sa portée ( $\alpha$ ), ceci étant dû au fait que ces deux paramètres influent sur la courbure du potentiel en  $R = R_e$ .
- La différence d'énergie entre deux états vibrationnels n'est plus constante et est simplement donnée par :

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_e [1 - 2\chi_e (v + 1)] \quad (20)$$

- Comme le paramètre d'anharmonicité  $\chi_e$  est positif, l'écart d'énergie entre états vibrationnels diminue quand  $v$  augmente.
- Les propriétés vibrationnelles ne dépendent pas de la géométrie d'équilibre  $R_e$  de la molécule

- Par définition, on appellera la fréquence fondamentale, la fréquence égale à la différence d'énergie entre  $v = 1$  et  $v = 0$ .

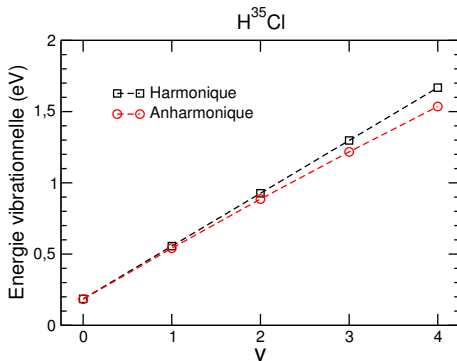


Figure: Énergie vibrationnelle de la molécule  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  en fonction du nombre quantique vibrationnel dans les approximations harmonique et anharmonique.

Molécule	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	4401	121,3
D <sub>2</sub>	3116	61,8
H <sup>35</sup> Cl	2990	52,8
D <sup>35</sup> Cl	2145	27,2
H <sup>37</sup> Cl	2988	52,7
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	2170	13,29

**Table:** Fréquences harmoniques et paramètres d'anharmonicité de certaines molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental.

Sensible à la composition isotopique de la molécule

- Dans le cas général, les états propres vibrationnels et énergies propres vibrationnelles peuvent être calculés numériquement, il suffit en effet de résoudre une équation de Schrödinger à une dimension, connaissant l'énergie potentielle  $E_e(R)$  de l'état électronique considéré.

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_e(R)] \chi(R) = 0 \quad (21)$$

- Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en compte la rotation de la molécule.
- Nous allons introduire celle-ci en traitant le problème avec  $J \neq 0$ , le nombre quantique  $J$  étant un entier positif ou nul.

# Rotateur rigide

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ (E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}) \right] \chi(R) = 0$$

- Imposons  $R = R_e$  dans le terme centrifuge. Ainsi, on tient compte de la rotation de la molécule en supposant que l'énergie de rotation est celle d'une molécule diatomique rigide telle que  $R = R_e$  pour l'état électronique considéré.

Approximation du rotateur rigide.

- L'équation radiale devient :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [(E - E_e(R) - B_e J(J+1))] \chi(R) = 0 \quad (22)$$

avec  $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ , appelée la constante rotationnelle à l'équilibre.

- Cette constante rotationnelle dépend de la masse réduite  $\mu$  mais également de la distance d'équilibre  $R_e$ .

# Rotateur rigide

- La constante rotationnelle  $B_e$  est homogène à une énergie. Elle est généralement exprimée en nombre d'onde ( $\sigma$ ) via la relation  $E = hc\sigma$ .  
Donc  $B_e(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \times \frac{1}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_e^2}$ .
- Comme dans l'équation (22) le terme centrifuge est une constante, il n'influera pas sur la détermination des fonctions d'onde vibrationnelles.
- L'énergie rovibrationnelle s'écrira simplement comme la somme d'une énergie vibrationnelle ( $E_{\text{vib}}$ ) et d'une énergie rotationnelle égale à  $B_e J(J+1)$ . Dans le cas de l'approximation harmonique, on aura donc :

$$E = \underbrace{\hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (23)$$

# Rotateur rigide

- Pour un potentiel de Morse, l'approximation du rotateur rigide donnerait :

$$E = \underbrace{\hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (24)$$

- Les états rotationnels, caractérisés par une valeur du moment cinétique de rotation  $J$ , ne sont pas équidistants.
- La différence d'énergie entre deux valeurs successives de  $J$  est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) &= B_e (J+1)(J+2) - B_e J(J+1) \\ &= 2B_e (J+1) \end{aligned} \quad (25)$$



# Distortion centrifuge

- Les propriétés rotationnelles de la molécule dépendent de sa masse réduite (sensible donc aux effets isotopiques) mais également de sa géométrie.
- Comme cette dernière grandeur est dépendante de l'état électronique, les écarts entre états rotationnels seront sensibles à celui-ci.
- À ce stade du raisonnement, la rotation et la vibration sont totalement découplées l'une de l'autre.
- Nous allons maintenant analyser différents types de couplage apparaissant dans une molécule diatomique.
- En fait la constante rotationnelle d'une molécule va dépendre de la valeur de  $J$ . En effet la molécule vibre dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(R)$  donné par :

$$V_{\text{eff}}(R) = E_e(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (26)$$

# Distortion centrifuge

- Dans le cas général, il faut calculer l'effet de  $J$  sur la position d'équilibre du potentiel effectif.
- Soit  $R_e^{(J)}$  cette nouvelle distance d'équilibre qui dépendra paramétriquement de  $J$ . La valeur de  $R_e^{(J)}$  est telle que :

$$\left. \frac{dV_{\text{eff}}(R)}{dR} \right|_{R_e^{(J)}} = k(R_e^{(J)} - R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R_e^{(J)3}} = 0 \quad (27)$$

ce qui permet d'écrire :

$$R_e^{(J)} - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^{(J)3}} \quad (28)$$

et,

$$R_e^{(J)} = R_e \left( 1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^4} \right) \quad (29)$$

# Distortion centrifuge

- On en déduit :

$$\begin{aligned}\frac{1}{R_e^{(J)2}} &= \frac{1}{R_e^2} \times \left(1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e R_e^{(J)3}}\right)^{-2} \\ &\approx \frac{1}{R_e^2} - \frac{2J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^6} + \dots\end{aligned}\quad (30)$$

- Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}(R)}{\partial R^2} \Big|_{R_e^{(J)}} (R - R_e^{(J)})^2 + \dots \quad (31)$$

avec,

$$\begin{aligned}V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^{(J)2}} + \frac{1}{2} k (R_e^{(J)} - R_e)^2 \\ &\approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^6} [J(J+1)]^2\end{aligned}\quad (32)$$

# Distortion centrifuge

- Ceci correspond à la nouvelle expression pour l'énergie rotationnelle :

$$E_{\text{rot}}(J) = \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rot. rigide}} - \underbrace{D_e [J(J+1)]^2}_{\text{Terme centrifuge}} \quad (33)$$

avec les constantes  $B_e$  et  $D_e$  données par :

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (34)$$

et,

$$D_e = \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6} = \frac{2}{kR_e^2} \times B_e^2 = \frac{4 B_e^3}{(\hbar \omega_e)^2} \quad (35)$$

en utilisant  $\omega_e^2 = \frac{k}{\mu}$ . Ainsi, on obtient :

$$\frac{D_e}{B_e} = 4 \left( \frac{B_e}{\hbar \omega_e} \right)^2 \quad (36)$$

# Distortion centrifuge

Molécule	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e$ ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2$	60,85	16,0
$\text{D}_2$	30,44	11,0
$\text{H}^{35}\text{Cl}$	10,59	0,53
$\text{D}^{35}\text{Cl}$	5,45	0,14
$\text{H}^{37}\text{Cl}$	10,57	0,53
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1,931	0,0061

**Table:** Constantes rotationnelles à l'équilibre  $B_e$  et paramètres de distortion centrifuge  $D_e$  pour différentes molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental.

# Distortion centrifuge

$J$	$B_e J(J+1)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$D_e [J(J+1)]^2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{rot}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	0	0	0
1	121,700	0,064	121,636
2	365,100	0,576	364,524
3	730,200	2,304	727,896
4	1217,000	6,400	1210,600
5	1825,500	14,400	1811,100

**Table:** Effet de la distortion centrifuge sur l'énergie rotationnelle pour la molécule  $\text{H}_2$  dans son état électronique fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ .

# Couplage vibration-rotation

- La vibration de la molécule influence également sur la rotation. En effet nous avons :

$$T_{vib}(\propto 1/\omega_e) \ll T_{rot}(\propto \hbar/B_e)$$

- Au cours d'une période de rotation, la molécule a effectué un grand nombre de vibrations, donné par :

$$\frac{\hbar\omega_e}{B_e} \approx 10^2 - 10^3$$

- À partir de ce petit raisonnement classique, on comprend que les propriétés rotationnelles devront être obtenues en partant de grandeurs radiales moyennes.
- Résolvons tout d'abord le problème vibrationnel pour  $J = 0$ . Notons  $|v\rangle$  les états propres et  $E_v$  les énergies propres associées.

# Couplage vibration-rotation

- Dans une seconde étape, le terme centrifuge est pris en compte dans une approche perturbative au second ordre :

$$E(v, J) = E_v + \langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle + \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v' \rangle|^2}{E_v - E_{v'}} \quad (37)$$

- On peut en déduire :

$$E = E_v + [B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + \dots] \quad (38)$$

- La dépendance de ces constantes par rapport au nombre quantique vibrationnel est donnée sous la forme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (39)$$

et

$$D_v = D_e + \beta_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (40)$$



# Couplage vibration-rotation

Molécule	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
H <sub>2</sub>	60,85	3,06	59,32	56,26	53,20
D <sub>2</sub>	30,44	1,08	29,90	28,82	27,74
OH	18,871	0,714	18,514	17,800	17,086
CO	1,931	0,017	1,922	1,905	1,888
O <sub>2</sub>	1,446	0,016	1,438	1,422	1,406

**Table:** Constantes rotationnelles à l'équilibre et paramètres de couplage vibration-rotation pour cinq molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental. Les constantes rotationnelles dans les états vibrationnels pour  $v=0, 1$  et  $2$  sont également reportées.

