

## Résumé :

L'objectif de cette thèse est d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle (PES) et de moment dipolaire (DMS) ab initio de haute précision, permettant le calcul de niveaux d'énergie rovibrationnelle et la simulation de spectres de molécules qui appartiennent à une classe de molécules à effet de serre avec une durée de vie très longue dans l'atmosphère terrestre.

Le premier chapitre est consacré à un aperçu des méthodes ab initio qui sont utilisées dans des études récentes en chimie quantique. Ce chapitre donne également une description de la méthode variationnelle pour la résolution du problème de mouvement nucléaire, qui offre un outil efficace pour la modélisation de spectres à haute résolution, afin d'arriver à une meilleure compréhension de ses structures complexes surtout pour des bandes chaudes dans une large gamme spectrale.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'approche théorique pour calculer les surfaces ab initio (PES et DMS) pour les molécules de type de toupie sphérique CF<sub>4</sub> et SF<sub>6</sub>. La prise en compte de la symétrie élevée et l'utilisation d'une représentation tensorielle irréductible ont permis d'obtenir une grille optimale dans l'espace des configurations géométrique nucléaires.

Le troisième chapitre est consacré à la construction de listes de raies par la méthode ab initio pour les transitions rovibrationnelles des molécules tétraédrique (CF<sub>4</sub>) et octaédrique (SF<sub>6</sub>) à partir de calculs variationnels. En raison des fréquences vibrationnelles relativement basses, les bandes chaudes de ces molécules contribuent de manière significative aux spectres d'absorption infrarouge, même à température ambiante. Les calculs de spectres incluant tous les degrés de liberté représentent une tâche extrêmement difficile car des états moléculaires fortement excités doivent être prises en compte afin de modéliser les bandes chaudes. Afin de simuler le spectre, une méthode variationnelle optimisée pour le calcul des mouvements des noyaux a été utilisée et est implémentée dans le code TENSOR [M. Rey]. Cette approche a permis de prédire de manière fiable les spectres à haute résolution et de bien comprendre les modèles de bandes chaudes sur une large gamme spectrale IR.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse du spectre de la molécule CF<sub>4</sub> dans la gamme 2160–2210 cm<sup>-1</sup>. La complexité des spectres CF<sub>4</sub> dans cette gamme provient des nombreuses transitions froides et chaudes, comprenant des bandes à trois, quatre et cinq quanta. L'absorption la plus forte dans cette région est associée à la bande  $\nu_1+\nu_3$  avec une intensité intégrée de  $\sim 5,0 \times 10^{(-19)}$  cm/molécule. Les bandes  $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_4$  et  $\nu_1+2\nu_4$  sont cinq fois plus faibles que cette bande, tandis que les bandes  $\nu_1+\nu_3+\nu_4-\nu_4$ ,  $\nu_1+\nu_2+2\nu_4-\nu_2$ ,  $\nu_1+3\nu_4-\nu_4$ ,  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3-2\nu_2$  et  $2\nu_2+\nu_3$  sont un ordre de grandeur plus faibles. Pour une analyse plus précise des spectres

expérimentaux dans cette gamme, une "approche mixte" a été utilisée, combinant un modèle effectif par polyade obtenu par les transformations de contact successives et les intensités ab initio. Cette approche permet décrire les résonances rovibrationnelles de manière plus précise et de lever ainsi certaines ambiguïtés inhérentes aux modèles purement empiriques.