

**Résumé :** Les travaux présentés dans ce manuscrit sont consacrés à l'étude des paramètres structuraux et des spectres IR et UV des trois peroxydes défiant toute description théorique précise pendant plus que trente ans. Le premier résultat atteint dans cette thèse montre que le désaccord entre les expérimentateurs et les théoriciens concernant l'angle de torsion COOC de diméthyl peroxyde s'explique par une structure dynamique avec un mouvement de torsion très lent. Une deuxième étude a été réalisée sur la molécule FOOF pour laquelle les théoriciens ont échoué pendant des décennies à obtenir la bonne structure d'équilibre. Nous avons alors réussi de montrer que la vraie raison est liée à la planéité de la surface d'énergie potentielle, conduisant à des mouvements de grande amplitude. La structure d'équilibre doit être donc moyennée par la vibration pour obtenir des longueurs de liaison précises. La dernière étude est menée sur le peroxyde de chlore, ClOOCl, l'une des molécules clés contribuant à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Le premier résultat montre que la structure de ClOOCl doit être moyennée par la vibration tout en incluant les effets de la corrélation core-valence et les effets relativistes pour améliorer les résultats et avoir plus de précision. Le deuxième résultat prouve que la décomposition de ClOOCl en  $O_2 + 2Cl$  sur les surfaces de l'état excité ne se produit pas en deux étapes, mais suit un mécanisme concerté. Finalement, nous avons démontré que les isomères ClClOO et ClOCIO contribuent également à la destruction catalytique de l'ozone. Ces résultats constituent alors une nouvelle découverte sans précédent.

---

**Mots-clés :** Peroxyde, Spectre UV, Paramètres structuraux, Méthodes ab initio, DFT, Photochimie, Appauvrissement de l'Ozone Stratosphérique

---

*Study of the structural and spectroscopic properties of peroxides at the*

*DFT and ab initio levels*

---

**Abstract:** This PhD research is devoted to the study of the structural parameters and the IR and UV spectra of three peroxides which have been challenging scientists for many decades. The first result achieved in this thesis shows that the disagreement between experimentalists and theorists concerning the COOC torsional angle of dimethyl peroxide could be explained by a dynamic structure with a very slow torsional movement. A second study was carried out on the FOOF molecule for which theorists had failed, for decades, to obtain an accurate equilibrium structure. We successfully demonstrated that the true reason is related to the flatness of the potential energy surface, leading to large-amplitude motions. The equilibrium structure must therefore be averaged vibrationally to obtain accurate bond lengths. The last study concerns chlorine peroxide, ClOOCl, one of the key molecules contributing to stratospheric ozone depletion. The first result shows that the structure of ClOOCl not only needs to be averaged vibrationally but that core-valence correlation and relativistic effects must also be accounted for. The second result proves that the decomposition of ClOOCl into  $O_2 + 2Cl$  on excited state surfaces does not occur in two steps, but follows a concerted mechanism. It has finally been demonstrated that the isomers ClClOO and ClOCIO also contribute to the catalytic destruction of ozone. These results represent a completely new and unprecedented discovery.

---

**Key Words:** Peroxide, UV Spectra, Structural Parameters, ab initio Methods, DFT, Photochemistry, Stratospheric Ozone Depletion

---

**Discipline :** Physique

**Spécialité :** Physique moléculaire

---

Université de Reims Champagne-Ardenne  
Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA),  
UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles  
Moulin de la Housse, Bt. 6, BP 1039  
51687 Reims Cedex 2 - FRANCE

