

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude des molécules CH_4 , NF_3 , CH_2O et C_2H_2 à quatre et cinq atomes. L'objectif est de calculer les spectres de gaz à effet de serre (CH_4 , NF_3 , C_2H_2) ou polluants (CH_2O). Des spectres sont nécessaires à la fois pour contrôler les concentrations de ces molécules dans l'atmosphère terrestre par des méthodes à distance et pour évaluer avec précision leur contribution au réchauffement climatique. Le premier chapitre présente une brève description des méthodes utilisées en chimie quantique ainsi que la forme analytique décrivant la surface d'énergie potentielle (PES). De plus, la définition des coordonnées et des opérateurs tensoriels utilisés pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger est donnée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la molécule de trifluorure d'azote. Il décrit en détail la construction de la PES et de la surface de moment dipolaire (DMS) de NF_3 . Les étapes nécessaires à la construction du spectre théorique de NF_3 sont discutées, et ce spectre est comparé au spectre expérimental PNNL. La précision ab initio des intensités de raie fortes des bandes froides de NF_3 est en moyenne de 5 % voire mieux. Sur la base de spectres expérimentaux à haute résolution enregistrés par V. I. Serdyukov et al., une liste de raies NF_3 a été obtenue dans la plage 1765 – 1975 cm^{-1} . La liste de raies qui en résulte décrit bien tous les pics d'absorption expérimentaux qui correspondent aux trois bandes NF_3 dans cette région : $2\nu_3$ (A1), $2\nu_3$ (E) et $\nu_1+\nu_3$ (E).

Le troisième chapitre traite de la molécule de formaldéhyde, ainsi que de ses isotopologues. Pour cela, une PES ainsi qu'une DMS ont été construites. La PES inclut diverses corrections qui permettent d'approcher la précision spectroscopique dans les calculs ab initio sur une grande gamme d'énergies vibrationnelles. Pour la première fois, dans le cas d'une molécule à quatre atomes avec 16 électrons, il a été possible d'obtenir (ab initio - expérimental) un écart type RMS = 0.2 cm^{-1} . Une précision similaire a été obtenue pour les niveaux vibrationnels de l'isotopologue deutéré D_2CO , ce qui confirme la fiabilité de nos calculs ab initio. Une PES empirique optimisée a été obtenue en ajustant six paramètres de second ordre sur vingt niveaux vibrationnels expérimentaux, avec un écart type (obs-calc) RMS de 0.008 cm^{-1} . À l'aide du programme TENSOR, les listes vibrationnelles pour quatre isotopologues H_2CO , D_2CO , H_2^{13}CO et H_2^{18}O ont été calculées dans la gamme spectrale 0 - 5000 cm^{-1} .

Le chapitre 4 décrit la construction de la surface d'énergie potentielle de la molécule d'acétylène. Les calculs ab initio du PES ont été effectués à l'aide de méthodes de clusters couplés, en tenant compte des corrélations électroniques dynamiques, y compris des excitations triples, quadruples et quintuples, ainsi que des corrections. De manière générale, la construction du PES a été réalisée selon le même schéma que les

molécules de formaldéhyde décrites dans le deuxième chapitre. Les calculs des niveaux vibrationnels pour $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ et C_2D_2 sont présentés.

Dans le cinquième chapitre, une analyse des spectres à haute résolution de la molécule de méthane a été effectuée dans la région de l'octade entre 3760 et 4600 cm^{-1} . Une nouvelle liste a été mise à jour avec un total de 25324 attributions jusqu'à $J = 2$, ce qui représente environ 99 % de l'intensité intégrée dans cette plage. Notons qu'environ seulement 3000 attributions étaient auparavant disponibles, avant ce travail, dans les bases de données HITRAN et GEISA. La liste qui en résulte décrit bien les spectres à haute résolution et peut être utilisée dans des applications atmosphériques et astrophysiques. À la suite de tous les travaux, les PES et DMS pour NF_3 , H_2CO , C_2H_2 ont été obtenues, les spectres théoriques de H_2CO , D_2CO , H_2^{13}CO , H_2^{18}O ont été calculés et les spectres de NF_3 et CH_4 ont été analysés. Cela a débouché sur six articles ont été publiés dans des revues de haut niveau.