


 Indiquer dans ce cadre une éventuelle  
mention spéciale (Cotutelle, confidentiel)

**Cotutelle**
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE**
**NOM-PRENOM DU CANDIDAT(E) : Sophie Kervazo**

- Ecole doctorale : SMRE
- Unité de Recherche : PhLAM
- Discipline : Physique – Milieux dilués et Optique fondamentale
- Si cotutelle, établissement partenaire : McMaster University, Hamilton, ON, CANADA

**JURY :**

- Directeurs de thèse : Valérie Vallet (Université de Lille), Paul Ayers (McMaster University) - Co-encadrants de thèse : Florent Réal (Université de Lille), André Severo Pereira Gomes (Université de Lille)
- Rapporteurs : Nathalie Guihery (Université de Toulouse), Emmanuel Fromager (Université de Strasbourg)
- Examineurs (rices) : Laurent Maron (Université de Toulouse), Dominique Guillaumont (CEA Marcoule)

**SOUTENANCE : 26 Octobre 2018 14h à 1A12 – IUT A**
**TITRE DE LA THESE :**

Computational Actinide Chemistry : Structure, Bonding and Thermodynamics

**RESUME :**

La question générale traitée dans cette thèse est de déterminer si, à l'heure actuelle, nous disposons d'outils théoriques efficaces pour décrire la structure, la liaison et les propriétés thermodynamiques de système comprenant un actinide. Cette large question va être abordée à l'aide de trois études différentes. Les deux premières sont directement liées à l'industrie plastique et à la sûreté nucléaire. La dernière, plus fondamentale concerne une analyse comparative d'une approche théorique nouvellement développée sur des systèmes comprenant des éléments f.

Tout d'abord, les cations alkyles contenant un actinide (Th, U) ou un métal de transition (Zr) coordonné à un arène se sont révélés efficaces pour la catalyse de la synthèse du polyéthylène. Étonnamment, les activités catalytiques des cations alkyles dépendent du solvant. Pour comprendre cela et confirmer la tendance qu'ont ces complexes à se lier à l'arène, une étude en DFT dans un contexte relativiste combinée à une caractérisation de liaison avec la méthode ETS-NOCV fut faite. La deuxième étude vise à étoffer les bases de données thermodynamiques qui servent à explorer numériquement les scénarios d'accidents. Notre étude in silico porte sur la détermination des enthalpies de formation des deux espèces pour lesquelles des incertitudes expérimentales subsistent ( $\text{PuO}_3$  ou  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  ...), en utilisant une méthode quantique multiconfigurationnelle et relativiste. La dernière partie de la théorie se concentre sur l'estimation de la précision de la fonctionnelle B2-PLYP pour les éléments f, qui s'avère assez précise en comparaison aux données expérimentales et à la méthode de référence CCSD(T).


 Enter here any special mention  
(Co-tutelle thesis, confidential)

<b>Cotutelle</b>
------------------

## *DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE*

<b>NAME-SURNAME OF THE CANDIDATE: Sophie Kervazo</b>
--

- Doctoral School: SMRE
- Laboratory: PhLAM
- Discipline: Physics – Diluted medium and fundamental optics
- In case of co-tutelle thesis, provide the partner institution: McMaster University, Hamilton, ON, CANADA

### THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisors Valérie Vallet (Université de Lille), Paul Ayers (McMaster University) -Thesis co-supervisors: Florent Réal (Université de Lille), André Severo Pereira Gomes (Université de Lille)
- Referees: Nathalie Guihery (Université de Toulouse), Emmanuel Fromager (Université de Strasbourg)
- Examiners: Laurent Maron (Université de Toulouse), Dominique Guillaumont (CEA Marcoule)

<b>DEFENSE: October the 26<sup>th</sup> at 2p.m. in 1A12 – IUT A</b>
--

### TITLE OF THE THESIS:

Computational Actinide Chemistry : Structure, Bonding and Thermodynamics

### ABSTRACT:

The main question of this thesis is: do we have today the tools to efficiently describe the structure, the bonding and the thermodynamics of actinide systems? This broad question is answered thanks to three studies. The first two are directly applied to the plastic industry and the nuclear plant safety. The last one, more fundamental, concerns the benchmarking of newly developed theoretical approach on f-element systems.

First, actinides and transition metal arene-coordinated alkyl cations have been recently proven to be efficient catalysts for ethylene polymerizations. Interestingly, thorium, uranium and zirconium alkyl cations' catalytic activity depends on the solvent. To understand these behaviors and to confirm the tendency of these complexes to engage in unusual-arene coordination, relativistic DFT calculations combined with a characterization of the interaction thanks to the ETS-NOCV method are used. Second, in accident scenario along the reprocessing of spent nuclear fuel, plutonium can be released in various volatile forms (PuO<sub>2</sub>, PuO<sub>3</sub> or PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, ...). The exploration of these scenarios by the use of simulations requires, among the various parameters, the knowledge of the thermodynamic properties of the possibly formed elements. Our in-silico study focusses on the determination of the enthalpies of formation of the former two species for which experimental uncertainties remain, using multi-configurational relativistic wavefunction method. The last part of the thesis focusses on the benchmark of the B2-PLYP functional for f-element systems, which turns out quite accurate with respect to the experimental data and the gold-standard CCSD(T) method.