

---

---

# Mise en perspective didactique d'un dossier de recherche : Modélisation de la Chimie des Actinides : Structure, liaison et thermodynamique

---

---

Sophie Kervazo

Thèse supervisée par Valérie Vallet, Paul Ayers, Florent Réal et André Severo Pereira Gomez  
Soutenance à Lille le 26 Octobre 2018

Dans ce dossier de mise en perspective didactique, vous trouverez en première partie une succincte présentation de mon parcours, la seconde partie sera consacrée aux travaux de recherches effectuées lors de mon doctorat et ATER (Assistant Temporaire d'Enseignement et Recherche) puis mes activités d'enseignements et de médiation scientifique seront ensuite présentées. Mes travaux de recherches étant à la frontière entre chimie et physique, j'ai pris le parti de présenter des applications directes dans les deux domaines grâce aux types d'encadrés suivants :

Les encadres verts pour les activités pouvant être proposées dans le cadre de l'enseignement de chimie.

Les encadres bleus pour les activités pouvant être proposées dans le cadre de l'enseignement de physique.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Parcours</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Travaux de recherche</b>	<b>2</b>
2.1	Introduction de la problématique . . . . .	2
2.2	Grands concepts de la chimie théorique et méthodes de modélisation . . . . .	3
2.3	Propriétés thermodynamiques des oxydes de plutonium . . . . .	7
2.4	Coordination d'un cation alkyle avec un benzène pour la polymérisation de l'éthylène : Exploration de la liaison . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Activités d'enseignement et de valorisation de la recherche</b>	<b>9</b>
3.1	Activités d'enseignement . . . . .	9
3.2	Diffusion et Médiation Scientifiques . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Annexes : Réponses aux questions</b>	<b>11</b>

## 1 Parcours

Mon parcours post-bac commence en 2009 où j'ai passé une année scolaire au CPP (Cycle Préparatoire Polytechnique) de Nancy. Cependant je n'ai pas souhaité continuer dans la voie de l'ingénierie préférant préparer les concours de l'enseignement avec la licence de Physique-Chimie à Angers. En seconde année de Licence, je me suis passionnée pour la chimie quantique et la chimie théorique, c'est pourquoi après une troisième année passée en échange Erasmus à l'Université de Strathclyde à Glasgow, j'ai choisi le master de Chimie Moléculaire de Rennes comprenant un parcours de chimie théorique. Ce master m'a permis ensuite

de postuler à une thèse en chimie théorique.

C'est ainsi que j'ai obtenu la thèse en co-tutelle proposée par l'équipe PCMT (Physico-Chimie Moléculaire Théorique) du laboratoire PhLAM (Physique des Lasers, Atomes et molécules) de l'Université de Lille et l'équipe du professeur Ayers à l'Université de McMaster (Hamilton - Canada). Durant la première année de thèse passée au Canada, et malgré une demande de ma part, je n'ai pas pu enseigner. Ceci m'a conforté dans l'idée que mon goût pour l'enseignement était plus développé que celui pour la recherche. À la fin de ma thèse, j'ai effectué un service d'ATER (Assistant Temporaire d'Enseignement et Recherche) de six mois dans le même laboratoire lillois. J'ai pu suivre des élèves en travaux dirigés et travaux pratiques sur tout un semestre ainsi que terminer la rédaction des articles concernant mes travaux de recherches. Dans la section 2, la différence entre les recherches effectuées durant ma thèse et l'ATER ne sera pas distinguée.

## 2 Travaux de recherche

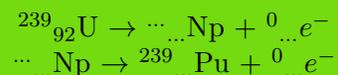
### 2.1 Introduction de la problématique

Les actinides sont les atomes les plus lourds situés sur la dernière période du table périodique, leur numéro atomique est compris entre 89 et 103. Même s'ils sont disponibles en quantité limitée, leur utilité est présente dans notre vie quotidienne (ex : les réacteurs nucléaires, les détecteurs de fumées). Cependant nombre d'entre eux sont radioactifs et rendent leur étude difficile, d'où le choix de la Modélisation. La modélisation en chimie quantique consiste à utiliser les postulats de la mécanique quantique pour simuler les atomes et leurs électrons. Cependant, certains effets liés à la présence d'actinides tels que la corrélation électronique ou la relativité rendent cette simulation plus délicate.

Lors de mes travaux de thèse, j'ai cherché à savoir si nous possédions les outils théoriques pour modéliser correctement ces effets relativistes et de corrélation et donc les actinides. Pour cela, je me repose sur deux sujets différents, le premier consiste en la Modélisation des propriétés thermodynamiques d'oxydes de plutonium, le second en l'exploration de la liaison entre un cation alkyl (contenant un actinide) et un benzène.

La première étude est en collaboration avec IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire). En effet lors du recyclage du combustible nucléaire, on souhaite séparer l'uranium-238 du plutonium-239. Ceci est fait avec le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction), c'est une extraction liquide-liquide faite dans un mélange de tributylphosphate (TBP) et de dodécane. Malheureusement le TBP peut s'enflammer facilement comme en 1953 et 1975 à Savannah River (USA) ou à Tomsk (Russie) en 1993 conduisant à un dégagement de produits de fission dans l'atmosphère. On se concentre ici sur le plutonium car même s'il ne représente que 0.9% des produits de fission, il est responsable de plus de 50% de la radio-toxicité résiduelle des déchets nucléaires après 100 ans.

**Enseignement scientifique de seconde :** Utilisez les lois de conservation de la charge et de la masse pour compléter les réactions nucléaires suivantes conduisant à la formation du plutonium-239.



L'IRSN veut modéliser la quantité d'oxydes de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ,  $\text{PuO}_3$  et  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ ) que pourrait relâcher un tel accident. Pour ce faire, les chercheurs de l'institut ont besoin de valeurs précises pour les enthalpies de formation de ces différentes molécules. Pour le dioxyde, la littérature récente présente six valeurs comprises entre  $-410 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [1] et  $-440 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [2], le trioxyde possède deux valeurs proches l'une de l'autre ( $-562.8 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [6] et  $-567.6 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [5]) et une seule est présente pour  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  ( $-1018.2 \pm 3.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [6]). Ces données sont expérimentales, toujours issues de mesures indirectes, faites sur des molécules particulièrement volatiles et dont la dangerosité rend la manipulation extrêmement complexe. Notre objectif est donc de confirmer ou infirmer ces valeurs grâce à une approche complètement indépendante des résultats expérimentaux.

La seconde étude est faite sur des systèmes beaucoup plus grands (plus de 100 atomes). Ici nous recherchons des informations concernant la liaison entre un complexe et un arène. En effet le professeur Emslie de l'Université de McMaster travaille sur la mise au point de catalyseur pour la polyaddition du polyéthylène et particulièrement sur des catalyseurs à base d'actinides. Cherchant à rationaliser le mécanisme, l'équipe canadienne a pu observer une liaison entre l'actinide du catalyseur et le benzène du solvant. Comprendre cette liaison pourrait, à terme, donner les clés du mécanisme et de l'amélioration du catalyseur.

**Licence 1 :** Donner l'équation de polyaddition du polyéthylène en précisant son monomère et son motif.

## 2.2 Grands concepts de la chimie théorique et méthodes de modélisation

Dans cette partie sont introduites l'équation de Schrödinger, les contraintes imposées à la fonction d'onde, les effets importants pour décrire les actinides ainsi que les méthodes et les types de calculs utilisés durant mes recherches.

### 2.2.1 Équation de Schrödinger

L'équation de base pour décrire la physique d'un édifice moléculaire est l'équation aux valeurs propres appelée équation de Schrödinger (équation 1) indépendante du temps :

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

où  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde avec  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  les positions respectives des N électrons et des M noyaux,  $E$  l'énergie associée à la fonction d'onde et  $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  l'opérateur hamiltonien associée à l'énergie.

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + \sum_J^M \frac{-1}{2} \nabla_J^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2)$$

À partir de ce point, on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est à dire que les noyaux sont considérés fixes car la masse des électrons est négligeable face à celle des noyaux.

$$\hat{H}^{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

Avant de présenter les méthodes permettant de résoudre cette équation, il est important de préciser quelles propriétés doit avoir la fonction d'onde décrivant le système.

### 2.2.2 Contraintes sur la fonction d'onde

La seconde approximation faite est de considérer les électrons comme indépendants et indiscernables les uns des autres, donc la fonction d'onde  $\psi$  à N-électrons peut s'écrire comme le produit de N orbitales  $\phi$  :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) \quad (4)$$

En première année Préparatoire PCSI les **orbitales atomiques** (OA) sont introduites en associant les quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$  d'un électron à une OA. Ces nombres quantiques doivent être différents pour chaque électron pour respecter le **principe d'exclusion de Pauli** (deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique). La structure électronique des atomes est ensuite obtenue par remplissage des OA par niveaux d'énergie croissante (la règle d'Aufbau, dérivée de la règle de Klechkowski uniquement valable pour les hydrogénéoïdes). Plus tard il est introduit la méthode "L.C.A.O" (Linear Combination of Atomic Orbitals) exprimant les **orbitales moléculaires** (OM) comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

**Première année PC : Donner les configurations électroniques de O ( $Z = 8$ ) et U ( $Z = 92$ ) puis établir le diagramme moléculaire de  $O_2$ .**

Une fonction d'onde est construite à partir des orbitales moléculaires et son carré décrit la probabilité de présence des électrons. Mathématiquement, la fonction d'onde peut être écrite comme d'un déterminant de Slater. On peut voir ce déterminant comme une façon d'arranger les électrons dans les OM. Lorsque la fonction d'onde est constituée d'un seul déterminant de Slater, elle est dite **mono-référence**. Cependant, il est parfois nécessaire de prendre en compte plusieurs distributions d'électrons dans les OM et donc d'écrire la fonction d'onde avec plusieurs déterminants pondérés (une combinaison linéaire de déterminant). La fonction d'onde sera alors dite **multi-références**.

### 2.2.3 Effets importants dans les actinides

- La Corrélation électronique :

Lors de l'étude des interactions fondamentales, il est vu que deux charges de même signes se repoussent. Donc deux électrons se repoussent pour former un trou de Coulomb. De même deux particules avec le même spin se repoussent et forment un trou de Fermi. Ces deux phénomènes physiques sont à l'origine de la **corrélation électronique**. On distinguera deux types de corrélations : la **corrélation statique** et la **corrélation dynamique**. La première est due au fait que s'il y a dégénérescence ou quasi-dégénérescence d'orbitales (orbitales avec une énergie identique) la fonction d'onde doit être "multi-référence" pour décrire le système. Le reste de la corrélation est dite par opposition non-statique ou dynamique. Un exemple de l'importance de cette corrélation est le théorème de Koopmans. Celui-ci établie que énergie de ionisation est égale au signe près à l'énergie de la HO (Haute Occupée) la corrélation étant négligeable dans ce cas. Le théorème de Koopmans ne s'applique pas à la valeur de l'affinité électronique car l'effet de la corrélation dynamique est trop important.

- Effets relativistes :

La théorie de la relativité restreinte nous dit que lorsque d'un objet atteint une vitesse qui n'est pas négligeable devant la vitesse de la lumière la mécanique classique ne s'applique plus. Dans des systèmes physico-chimiques tels que ceux étudiés, les effets relativistes sont divisés en deux catégories. Tout d'abord, les **effets relativistes scalaires** (RS), indépendant du spin de l'électron, viennent du fait que lorsque le nombre de charge du noyau augmente, l'attraction nucléaire sur les électrons augmente donc les électrons internes sont accélérés conduisant à une contraction orbitale *i.e.* la probabilité de présence des électrons maximale est plus proche du noyau. Cette contraction des orbitales *s* et *p* conduit à leur stabilisation en énergie. Les électrons internes étant plus proches du noyau ils écrantent la charge du noyau. Ainsi les électrons externes (orbitales *d* et *f*) seront déstabilisés en énergie et il y aura une modification de la structures des surfaces nodales pour rester perpendiculaires au AO de coeurs. Le deuxième type d'effets est appelé **couplage spin-orbite** (SO), il peut être vu dans une représentation classique comme l'interaction du moment magnétique de l'électron et de l'induction magnétique créée par le mouvement des autres électrons.

### 2.2.4 Méthodes utilisées

Il y a deux grandes familles de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger, celles reposant sur la fonction d'onde et celles reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Au début de la chimie quantique dans les années 60, la puissance calculatoire des ordinateurs était très limitée, de plus les méthodes reposant sur la fonction d'onde ne sont pas facilement applicables aux systèmes solides. Hohenberg and Kohn[3] (1964) ont pu démontrer que l'énergie exacte de l'état fondamental d'un gaz d'électrons est une fonctionnelle de la densité électronique. C'est la philosophie de la **DFT**. Une fonctionnelle est généralement construite à partir de résultat expérimentaux. Elle possède une vision mono-référence de l'occupation des orbitales ce qui réduit le temps de calcul. Malheureusement la DFT n'est pas particulièrement indiquée dans le cas de systèmes fortement corrélés, donc, si possible, des méthodes reposant sur la fonction d'onde lui seront préférées pour mieux prendre en compte ces effets de corrélation. Plus précises, elles requièrent cependant un temps de calcul beaucoup plus important.

Les deux méthodes utilisées ici sont : UCCSD(T) (Unrestricted Coupled Cluster with Single Double and (Triple)) et CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory at the 2<sup>nd</sup> order). Ce sont deux méthodes basées sur une fonction d'onde écrite avec un ou plusieurs déterminants.

La première consiste à écrire un déterminant (configuration électronique dans les OM) puis à autoriser des excitations d'électrons des orbitales occupées vers les inoccupées pour prendre en compte la corrélation dynamique. Lorsqu'un seul électron est excité, on parlera d'excitation simple (S), deux électrons de double (D) et trois de triple (T). Cette méthode étant mono-référence elle ne prend pas en compte la corrélation statique. C'est pourquoi une méthode multi-référence a aussi été utilisée, permettant ainsi de comparer les effets du type de corrélation.

La méthode CASPT2 se compose en réalité de deux calculs. La partie "CAS" permet d'écrire tout les déterminants de Slater qui composent la fonction d'onde et de leur donner une pondération. Il faut alors écrire toutes les combinaisons possibles des  $n$  électrons dans les  $m$  spin-orbitales. Cette fois nous obtenons une fonction d'onde multi-déterminantale.

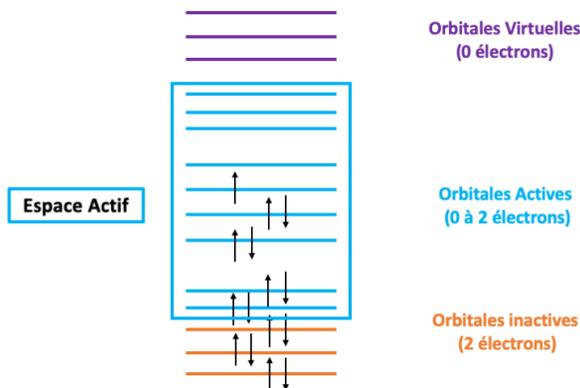


FIGURE 1: Classification des orbitales dans la méthodes CAS

La molécule de O<sub>2</sub> contient 16 électrons, en utilisant 40 orbitales (un calcul gagne en précision en augmentant le nombre d'orbitales) on obtient 62 852 101 650 déterminants possibles. Cela devient très coûteux, très vite!

Pour pallier ce problème, les orbitales sont donc classées en trois catégories comme ci-contre. La méthode "CAS" va donc écrire tous les déterminants possibles à partir de l'espace actif uniquement et laisser les orbitales inactives doublement occupées et les virtuelles vides. Cet espace actif est limité à 18 électrons et 18 orbitales. C'est à l'utilisateur de bien sélectionner les électrons et les orbitales de l'espace actif.

Après cette étape, la partie "PT2" inclue la corrélation statique en permettant à deux électrons de passer des orbitales inactives et/ou actives aux orbitales actives et/ou virtuelles.

Le tableau 1 résume les avantages et inconvénients de chaque méthode. Ces points sont particulièrement importants à prendre en compte en fonction du type de calcul que l'on fait.

Tableau 1: Méthodes de chimie quantique utilisée : avantages et inconvénients

Méthode	Avantages	Inconvénients
DFT	Peu coûteux en temps (quelques minutes à heures)	Fonction d'onde mono-référence
UCCSD(T)	Traite correctement la corrélation dynamique	Coûteux en temps (plusieurs jours à semaines) Fonction d'onde mono-référence
CASPT2	Traite correctement la corrélation statique et dynamique	Coûteux en temps (semaines à plusieurs mois) Limite de la taille de l'espace actif

## 2.2.5 Types de calculs effectués

- Optimisation de géométrie :

Une optimisation de géométrie est un des calculs les plus utiles de la chimie quantique, il permet de reproduire ou de prédire la géométrie d'une molécule. Pour ce faire, il faut trouver le minimum sur une surface d'énergie potentielle de dimension  $(3N-6)$ ,  $N$  étant le nombre d'atomes. Cela peut demander un grand

effort de calcul lorsque N est grand. Afin de vérifier si la géométrie obtenue est bien la plus basse en énergie il est important de faire un calcul de fréquences. Dans la pratique, on effectue souvent les optimisations de géométrie avec la DFT puis on calcule les énergies (ou autres propriétés physico-chimiques) avec des méthodes plus coûteuses, plus précises.

**Niveau Licence 1 :** Calculer l'énergie potentielle d'interaction électrostatique  $E_{pe}$  dans la molécule de  $\text{PuO}_2$  sachant que la distance Pu-O trouvée par le calcul d'optimisation est :  $d(\text{Pu-O}) = 1,808 \text{ \AA}$ , et en prenant pour charge portée par les O : -2e et de +4e pour Pu et  $E_{pe} = \frac{1}{2} \sum_i q_i V(A_i)$

- Fréquences :

Le calcul de fréquences vibrationnelles est effectué en déterminant les dérivées secondes de l'énergie en fonction des coordonnées cartésienne des noyaux. Les fréquences de la molécule dans l'approximation harmonique sont telles que :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ et } \mu = \frac{m(\text{O}) \times m(\text{Pu})}{m(\text{O}) + m(\text{Pu})}$ . Si la géométrie obtenue est un maximum local alors la dérivée seconde est négative et donc k aussi. Une constante de raideur négative n'ayant pas de sens physique on en déduit que l'obtention d'une unique fréquence  $\nu$  négative est en réalité caractéristique de la présence d'un état de transition.

Calculer les fréquences nous donne aussi des informations sur les contributions enthalpiques tel que l'énergie au point zéro (ZPE) et la correction thermique à l'enthalpie ( $H_{corr}$ ). Physiquement la ZPE est la différence d'énergie entre l'état le plus bas donné par la mécanique quantique et celui obtenu par la mécanique classique. Les énergies données par la Modélisation sont calculées à 0K or la plupart des résultats sont souhaités à des températures plus élevées (jusqu'à 1 000K) pour les simulations des feux de solvant cause des accidents durant le procédé PUREX.  $H_{corr}$  est la correction à ajouter pour prendre en compte cette différence de température.

**Niveau Première année MP/PC :** Calculer la fréquence d'élongation de la liaison Pu-O dans la molécule de  $\text{PuO}_2$  dans l'approximation d'un oscillateur harmonique où la liaison est vue comme un ressort de constante de raideur  $k = 2.27 \times 10^{-7} \text{ N/m}$ , avec  $m(\text{O}) = 16 \text{ u}$  et  $m(\text{Pu}) = 239 \text{ u}$ .

- Décomposition d'énergie de liaison avec la méthode ETS-NOCV :

Il est parfois intéressant de regarder précisément une liaison pour comprendre la nature d'une interaction. Le calcul de décomposition d'énergie de liaison avec la méthode ETS-NOCV utilise les résultats de calcul DFT. La partie ETS (Extended Transition State) sépare la molécule en deux au niveau de la liaison étudiée, avec d'un côté le fragment A et de l'autre le fragment B (voir Figure 2). L'énergie totale  $\Delta E_{tot}$  de la liaison entre A et B est décomposée en quatre parties :

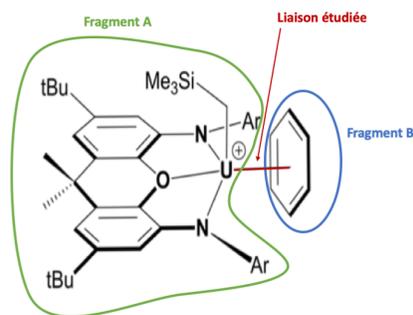


FIGURE 2: Figure de la structure étudiée avec les fragments A et B et la liaison étudiée

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{Dist} + \Delta E_{Elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{Orb} \quad (5)$$

$\Delta E_{Dist}$  est l'énergie de distorsion, correspondant à la différence d'énergie du système tel qu'il est et l'énergie du fragment A isolé et le fragment B isolé. L'énergie électrostatique entre les deux fragments,  $\Delta E_{Elstat}$ , est stabilisante alors que l'énergie de Pauli  $\Delta E_{Pauli}$  est la répulsion entre les orbitales occupées des deux fragments. Enfin,  $\Delta E_{Orb}$  est l'énergie stabilisante du recouvrement orbitalaire entre les orbitales occupées d'un fragment et celles inoccupées du deuxième fragment. Les élèves de deuxième année de Licence (ou prépa) peuvent facilement se représenter cette interaction avec l'approximation des orbitales frontalières. Ainsi, on peut savoir si la liaison est plutôt ionique ( $\Delta E_{Elstat}$  dominant) ou covalente ( $\Delta E_{Orb}$  dominant). La partie NOCV (Natural

Orbital Chemical Valence) de l'analyse nous donne, à partir de l'énergie orbitale  $\Delta E_{Orb}$ , les déformations de densité avec les parties donneuses d'électrons et celles acceptrices d'électrons. Cette dernière partie est particulièrement intéressante pour observer les donations et éventuelles rétro-donations entre l'actinide et le benzène.

### 2.3 Propriétés thermodynamiques des oxydes de plutonium

Comme mentionné précédemment, le but de cette étude est de confirmer les enthalpies de formation  $\Delta_f H^\ominus$  de trois oxydes de plutonium. L'IRSN pourra ensuite déterminer quelle quantité de chaque oxyde sera formée en cas d'accident.

Pour déterminer l'enthalpie de formation des oxydes de plutonium  $\Delta_f H^\ominus(\text{PuX})$  on utilise la loi de Hess vu en première année (MP, PCSI ou licence) : " La chaleur produite ou absorbée par une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi si celle-ci est effectuée soit à pression soit à volume constant. " Pour la réaction  $\text{A} + \text{Pu} \rightarrow \text{PuX} + \text{C}$  on a :  $\Delta_f H^\ominus(\text{PuX}) = \Delta_r H^\ominus - \Delta_f H^\ominus(\text{A}) - \Delta_f H^\ominus(\text{Pu}) + \Delta_f H^\ominus(\text{C})$ . Les enthalpies de formation des réactifs/produits autres que l'oxyde sont trouvées dans la littérature facilement. L'enthalpie de formation est calculée ainsi :  $\Delta_r H^\ominus = \sum_i (E_i + \text{ZPE}_i + H_{\text{corr},i})$  où  $\text{ZPE}_i$  et  $H_{\text{corr},i}$  sont le point d'énergie zéro et la correction thermique de l'enthalpie toutes deux obtenues par un calcul de fréquences et de thermostatistique effectués après l'optimisation de géométrie. L'énergie électronique  $E_i$  sera donnée par différentes méthodes pour pouvoir comparer ces dernières. Les méthodes que l'on comparera sont celles exposées précédemment : DFT, UCCSD(T) et CASPT2. Bien que le résultat brut de cette étude peut se résumer en un seul chiffre, de nombreux traitements de données sont nécessaires. J'ai pu optimiser ces derniers par des scripts PYTHON, langage que j'ai appris durant ma première année de thèse. Pour obtenir l'enthalpie de formation de chaque oxyde on utilise la moyenne des  $\Delta_f H^\ominus(\text{PuX})$  sur six réactions différentes (Tableau 2) et ce pour chaque méthode.

Tableau 2: Réactions utilisées pour calculer  $\Delta_r H^\ominus$

	PuO <sub>2</sub>	PuO <sub>3</sub>	PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
R <sub>1</sub>	$\text{Pu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R <sub>2</sub>	$\text{Pu} + 2 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{O} \rightarrow \text{PuO}_3$	$\text{Pu} + 4 \text{O} + 2 \text{H} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2$
R <sub>3</sub>	$\text{Pu} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Pu} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
R <sub>4</sub>	$\text{Pu} + 2 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{OH} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}$
R <sub>5</sub>	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 3 \text{H}_2$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$
R <sub>6</sub>	$\text{Pu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + 4 \text{H}$	$\text{Pu} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_3 + 6 \text{H}$	$\text{Pu} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 6 \text{H}$

Tableau 3: Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\ominus$  de PuO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> et PuO<sub>3</sub> en kJ mol<sup>-1</sup> en phase gazeuse incluant les effets relativistes.[4]

$\Delta_f H^\ominus$	PuO <sub>2</sub>	PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	PuO <sub>3</sub>
DFT + SR	-352.8 ± 20.6	-847.8 ± 30.3	-464.7 ± 22.5
DFT + SO	-318.4 ± 20.6	-801.9 ± 30.3	-405.7 ± 22.5
UCCSD(T) + SR	-447.0 ± 6.6	-207.8 ± 26.9	+497.0 ± 8.5
UCCSD(T) + SO	-412.6 ± 6.6	-260.9 ± 26.9	+438.0 ± 8.5
CASPT2 + SR	-448.1 ± 18.5	-1055.5 ± 38.1	-611.2 ± 27.5
CASPT2 + SO	-413.7 ± 18.5	-1012.6 ± 38.1	-553.2 ± 27.5
références	-410 ± 20 [1]; -440 ± 7 [2]-	-1018.2 ± 3.3 [6]	-562.8 ± 5 [6]; -567.6 ± 15 [5]

Concernant les résultats on note tout d'abord qu'aucune de ces méthodes n'est capable de parfaitement décrire les trois oxydes. La DFT échoue pour tous les systèmes ce qui n'est pas surprenant en raison de la présence de forts effets de corrélation. PuO<sub>2</sub> est mieux décrit par la méthode UCCSDT ( $\Delta_f H^\ominus(\text{PuO}_2) =$

-412,6 ± 6.6 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui s'explique du fait que la fonction d'onde de cette molécule est mono-référence contrairement aux deux autres, dont l'enthalpie de formation est donnée par la méthode multi-référence CASPT2 ( $\Delta_f H^\circ(\text{PuO}_3) = -553.2 \pm 27.5$  kJ.mol<sup>-1</sup> et  $\Delta_f H^\circ(\text{PuO}_2(\text{OH})_2) = -1012.6 \pm 38.1$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Concernant l'évaluation des effets relativistes nous noterons qu'ils restent importants puisque que le Spin Orbite représente une énergie déstabilisante allant jusqu'à 10% dans le cas de PuO<sub>2</sub> et PuO<sub>3</sub> et 5% pour PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ces résultats permettent à la fois de confirmer que les outils mentionnés peuvent décrire correctement des oxydes d'actinides ainsi que la valeur de l'enthalpie de formation de PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> rendant ainsi les calculs de spéciation de l'IRSN possibles.

## 2.4 Coordination d'un cation alkyle avec un benzène pour la polymérisation de l'éthylène : Exploration de la liaison

Dans cette seconde partie nous nous intéressons au catalyseur [(XA<sub>2</sub>)An(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(benzène)]<sup>+</sup> avec An = Th, U ; XA<sub>2</sub> = 4,5-bis(2,6-diisopropylanilido)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-diméthylxanthène) (Figure 2). Il est utilisé pour la polyaddition de l'éthylène et dont le mécanisme réactionnel n'est pas encore connu. De part la taille du système seule la méthode DFT peut être utilisée. Nous souhaitons dans un premier temps reproduire sa géométrie avec une optimisation de géométrie puis comprendre la liaison entre le benzène, issu du solvant et le centre actinide (Th ou U) avec la méthode ETS-NOCV.

Les résultats exposés dans le Tableau 4 nous montrent que la DFT reproduit très bien la structure des complexes. Les légères différences observées peuvent être attribuées au fait que la diffraction des rayons X est faite sur des solides cristallins alors que l'optimisation de géométrie est faite en phase gazeuse sur une seule molécule. Les structures optimisées sont ensuite utilisées pour la décomposition de liaison entre l'actinide et le benzène dont les résultats sont données dans le tableau 5. Malgré une énergie de liaison totale quasi identique on note que les décompositions sont différentes. L'énergie  $\Delta E_{Pauli}$  est plus importante dans le cas du complexe d'Uranium que dans le cas du complexe de Thorium. Concernant la nature de la liaison, les énergies électrostatique  $\Delta E_{elstat}$  et orbitalaire  $\Delta E_{orb}$  sont proches l'une de l'autre comme dans de nombreux cas en chimie, la liaison n'est ni ionique ni covalente mais un mélange des deux.

Tableau 4: Longueur des liaisons importantes en Å et mesure des angles en degrés pour (XA<sub>2</sub>)U(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(benzène)<sup>+</sup> (Structures RX et optimisée) et (XA<sub>2</sub>)Th(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(benzène)<sup>+</sup> (Structures RX et optimisée).

Composés	U RX	U optimisé	Th RX	Th optimisé
M-O	2.441(2)	2.428	2.496(5)	2.487
M-N	2.224(2), 2.236(6)	2.222, 2.231	2.278(3), 2.288(3)	2.278, 2.282
M-C <sub>benzène</sub>	3.099(3) - 3.248(3)	3.028 - 3.795	3.18 - 3.31	3.19 - 3.41
M-centre du benzène	2.932	3.136	2.950	2.999
N <sub>1</sub> ... N <sub>2</sub>	3.94	3.99	4.04	4.02
Angle plan XA <sub>2</sub> /benzène	18.9	23.5	8.7	10.8
O-An-C <sub>apical</sub>	87.26(8)	91.90	91.3(1)	91.4
An-C-Si	133.7(2)	135.7	131.0(2)	132.4

Les déformations de densité viennent ici compléter les informations données par la partie ETS (voir Figure 4). Comme l'uranium possède ses orbitales 5f partiellement occupées et non le thorium elles peuvent céder des électrons aux orbitales vacantes du benzène. Ceci explique pourquoi la contribution de Pauli de la partie ETS est plus importante pour (XA<sub>2</sub>)U(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(benzène)<sup>+</sup> que pour l'équivalent Th. L'occupation partielle de ces orbitales peut être une clé pour comprendre pourquoi le catalyseur à l'uranium possède un rendement de polymérisation plus petit que celui au thorium.

Tableau 5: Décomposition d'énergie de liaison en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour  $(\text{X}\text{A}_2)\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$  et  $(\text{X}\text{A}_2)\text{Th}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$  (optimisé) avec la méthode ETS-NOCV.

	$(\text{X}\text{A}_2)\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$	$(\text{X}\text{A}_2)\text{Th}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$
$\Delta E_{Dist}$	153.0	15.5
$\Delta E_{Pauli}$	170.7	143.9
$\Delta E_{elstat}$	-118.7	-115.6
$\Delta E_{orb}$	-128.5	-120.9
$\Delta E_{tot}$	<b>-76.5</b>	<b>-77.1</b>

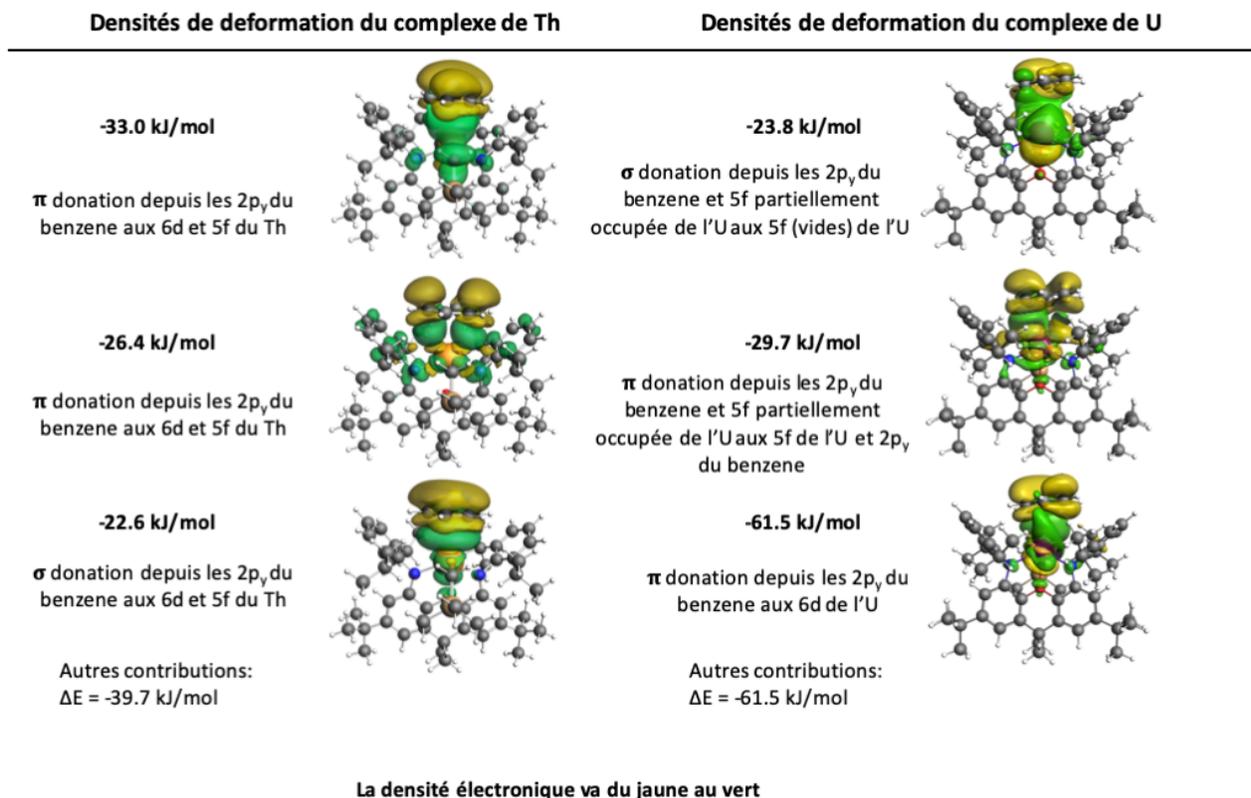


FIGURE 3: Trois plus importantes déformations de densité pour  $(\text{X}\text{A}_2)\text{Th}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$  et  $(\text{X}\text{A}_2)\text{U}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{benzène})^+$

### 3 Activités d'enseignement et de valorisation de la recherche

Pour cette dernière partie, je fais le choix de distinguer Activités d'enseignement et diffusion et médiation scientifiques car même si certaines compétences mobilisées sont communes aux deux activités, la philosophie des deux exercices reste très différente.

#### 3.1 Activités d'enseignement

Comme je l'ai mentionné précédemment j'ai commencé à enseigner lors de mes études en donnant des cours particuliers de mathématiques et de physique-chimie (niveau collège et lycée) seule, en association ou par des organismes de mise en relation parents/enseignants. Ces expériences m'ont montrée les différents types de difficultés que peut connaître un élève (méthodologie, compréhension, dyslexie, ...) et les clés que l'ont peut lui donner à titre individuel pour les surmonter. C'est une activité que je pratique toujours à l'heure actuelle. Durant ma seconde et dernière année de thèse j'ai encadré les travaux pratiques de mécanique des fluides et optique géométrique de première année de licence Sciences de la Vie de la Terre et de l'Environnement (30h)

ainsi que les TP de phénomènes vibratoires pour les élèves de deuxième année de licence Physique-Chimie et deuxième année de prépa intégrée à Polytech Lille (77h). Étant en face pour la première fois à un groupe d'élèves, cette expérience fut pour moi particulièrement enrichissante car ne manipulant pas depuis plusieurs années j'ai pu me familiariser de nouveau avec certains appareils. Lors de mon ATER, j'ai eu pour mission d'enseignement les TD et TP de "Physique" (Statique et mouvements, Interactions Gravitationnelles et Coulombienne, Forces de Lorentz, Force de Pression, Ondes Progressives et Surface d'onde) en suivant deux groupes de TD et quatre groupes de TP sur 84 heures abordant ainsi des aspects plus didactiques dans le choix de certains exercices données aux élèves et pédagogiques dans la gestion des différentes dynamiques de groupe. Cette année je participe au programme de tutorat de l'IUT de Chimie de Lille, ce programme fut particulièrement perturbé par la Covid-19 mais m'a permis d'appréhender les difficultés des cours en distanciel que ce soit du côté des élèves ou celui du tuteur. Enfin, durant 6 semaines, j'ai assisté Stéphane Aloïse docteur de l'université de Lille au LASIRE (Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement). J'ai commencé par faire un regroupement de données statistiques concernant les examens des deux dernières années sur le module d'atomistique et chimie organique pour la licence 1 de Sciences Exactes. Ma mission suivante consistait en la rédaction d'un sujet d'examen pour le module facultatif de L1 intitulé "Bonnes pratiques scientifiques : les bases". A l'issue de l'examen et aux vus des résultats je serai chargée d'optimiser le contenu du cours (diapo) et des TD dans les semaines à venir.

### 3.2 Diffusion et Médiation Scientifiques

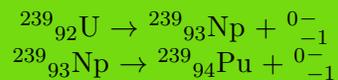
Durant ma thèse il m'a semblé important d'interagir avec un public jeune pour transmettre la passion des sciences. Dans un premier temps, en mars 2017, j'ai participé à Sciences en Livres portant cette année là sur le biomimétisme. Ce forum propose de présenter un ensemble de livres sur un sujet (généralement en invitant un auteur) ainsi que des activités de médiation scientifique autour du thème. Nous avons abordé avec des élèves du primaire au lycée la notion de phosphorescence. J'ai voulu réitérer cet exercice compliqué avec le concours de vulgarisation "Ma thèse en 180 secondes". Les deux journées de formation m'ont appris non seulement à facilement trouver des images fortes et explicatives mais aussi des techniques pour conserver l'attention du public. Ces deux compétences me semblent particulièrement importantes dans la tenue d'un discours didactique et je pense avoir su mettre à profit cette formation puisque que j'ai remporté le premier prix du jury et le prix du public lors de la finale régionale des Hauts de France. J'ai continué la vulgarisation durant mon ATER avec le programme Physique Itinérante de l'Université de Lille. Il consiste à faire venir des enseignants de l'Université dans des collèges avec des montages très visuels pour aborder des concepts plus ou moins complexes. Durant une journée au collège Victor Hugo à Aubry (59) j'ai pu présenter les notions d'état de la matière et de température (manipulation de diazote) et la transmission d'information par fibre optique (transmission du son d'une radio à un ampli).

## 4 Conclusion

Mon parcours et thème de recherche étant à la frontière entre Physique et Chimie je pense avoir acquis ces dernières années une vision globale des deux disciplines me permettant de les enseigner tant dans le secondaire qu'à un niveau post-bac. Mes travaux de recherches en modélisation de propriété physico-chimique ont été particulièrement formateurs pour construire une démarche scientifique rigoureuse et acquérir un regard critique sur mon travail. De plus, elle m'a permis de me confronter au monde de la programmation et d'apprendre le langage Python, langage choisi par l'éducation nationale pour les programmes de lycée. Mes expériences à l'étranger et les multiples collaborations avec d'autres chercheurs/équipes ne possédant pas les mêmes thématiques de recherches m'ont donné l'habitude de très vite m'adapter à mon auditoire par un esprit de synthèse et de contextualisation. Ces attributs ajoutés à l'expérience didactique acquise par l'enseignement et la vulgarisation scientifique font partie des piliers de l'enseignante agrégée que j'aimerais être.

## 5 Annexes : Réponses aux questions

**Niveau Première S** : L'uranium 238 capture un neutron pour former l'uranium-239. Compléter les réactions nucléaires de type  $\beta^-$  suivantes conduisant à la formation du plutonium-239.



**Licence 1** : Donner l'équation de polymérisation du polyéthylène en précisant son monomère et son motif :



Le monomère est  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Le motif est  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$

**Niveau Deuxième année MP/PC** Les configurations O ( $Z=8$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^4$

U ( $Z=92$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$

On notera que U ne suit pas les règles de Klechkowski. Le diagramme moléculaire de  $\text{O}_2$  est visible sur la figure 4.

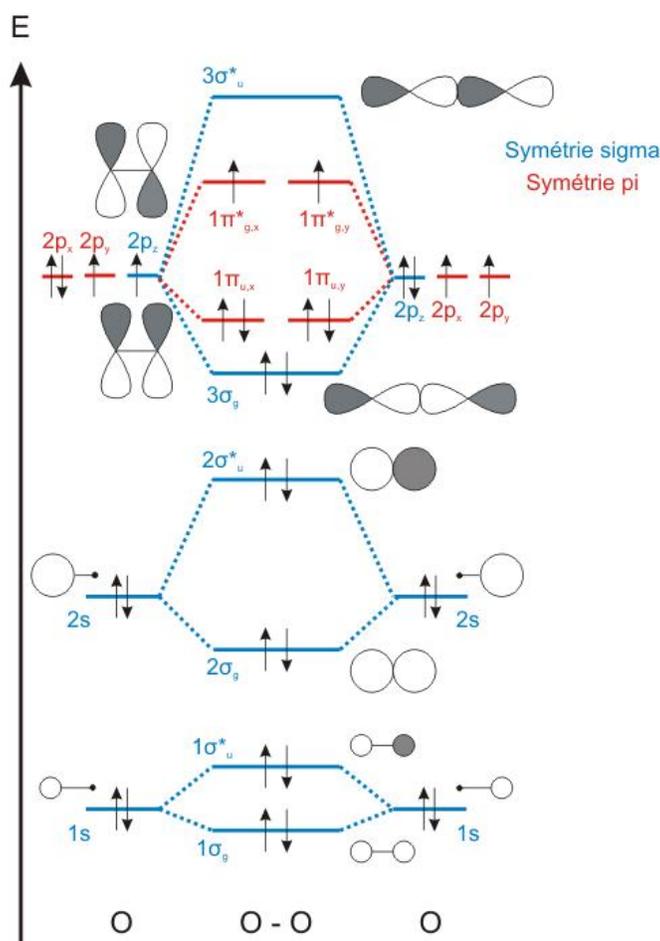


FIGURE 4: Diagramme moléculaire de  $\text{O}_2$  [7]

**Niveau Licence 1** : Calculer l'énergie potentielle d'interaction électrostatique  $E_{pe}$  avec  $d(\text{Pu-O}) = 1,808 \text{ \AA}$ , que la charge portée par les O est de  $-2e$  et de  $+4e$  pour Pu et  $E_{pe} = \frac{1}{2} \sum_i q_i V(A_i)$  :

$$V(A_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j}{d(A_i-A_j)}$$

$$E_{pe} = \frac{1}{2}(q(O_1)V(O_1) + q(\text{Pu})V(\text{Pu}) + q(O_2)V(O_2))$$

Comme la charge sur les deux oxygènes et la distance entre les oxygènes et le Pu sont les mêmes on a :

$$E_{pe} = \frac{1}{2}(2q(O)V(O) + q(\text{Pu})V(\text{Pu}))$$

$$E_{pe} = \frac{1}{2}\left(\frac{-e}{\pi\epsilon_0}\left(\frac{4e}{d(\text{Pu-O})} + \frac{-2e}{2 \times d(\text{Pu-O})}\right) + \frac{e}{\pi\epsilon_0} \times \frac{-4e}{d(\text{Pu-O})}\right)$$

$$E_{pe} = -1,786 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$E_{pe} = -111,5 \text{ eV}$$

*Remarque : cette valeur est surévaluée car les charges sur les atomes sont en réalité plus petites.*

**Niveau Première année MP/PC** : Calculer la fréquence d'élongation de la liaison Pu-O dans la molécule de  $\text{PuO}_2$  dans l'approximation d'un oscillateur harmonique où la liaison est vue comme un ressort de constante de raideur  $k = 2.27 \times 10^{-7} \text{ N/m}$ , avec  $m(\text{O}) = 16 \text{ u}$  et  $m(\text{Pu}) = 239 \text{ u}$ .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ et } \mu = \frac{m(\text{O}) \times m(\text{Pu})}{m(\text{O}) + m(\text{Pu})}$$

$$\mu = 15 \text{ u} = 2,4908 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\nu = 491 \text{ MHz}$$

## Références

- [1] E. H. P. Cordfunke and R. J. M. Konings. Thermochemical data for reactor materials and fission products : The ecn database. *Journal of Phase Equilibria*, 14(4) :457–464, Aug 1993.
- [2] P. Gotcu-Freis, J.-Y. Colle, J.-P. Hiernaut, F. Naisse, C. Guéneau, and R.J.M. Konings. Mass spectrometric studies of the vapour phase in the (pu+o) system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(8) :1164 – 1173, 2011.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [4] Sophie Kervazo, Florent Réal, François Virot, Andre Severo Pereira Gomes, and Valérie Vallet. Accurate predictions of volatile plutonium thermodynamic properties. *Inorganic chemistry*, 58(21) :14507–14521, 2019.
- [5] Rudy J. M. Konings, Ondrej Beneš, Attila Kovács, Dario Manara, David Sedmidubský, Lev Gorokhov, Vladimir S. Iorish, Vladimir Yungman, E. Shenyavskaya, and E. Osina. The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. part 2. the lanthanide and actinide oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(1) :013101, 2014.
- [6] Oscar H. Krikorian, Alfred S. Fontes, Bartley B. Ebbinghaus, and Martyn G. Adamson. Transpiration studies on the volatilities of  $\text{puo}_3(\text{g})$  and  $\text{puo}_2(\text{oh})_2(\text{g})$  from  $\text{puo}_2(\text{s})$  in the presence of steam and oxygen and application to plutonium volatility in mixed-waste thermal oxidation processors. *Journal of Nuclear Materials*, 247 :161 – 171, 1997. Thermodynamics of Nuclear Materials.
- [7] L'encyclopédie libre Wikipédia. Diagramme d'orbitales moléculaires, 2021.