

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42427****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : SKOVIERA JAN**

Ecole doctorale : SMRE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratoire : PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)
Discipline : Chimie théorique, physique, analytique
Si cotutelle, établissement partenaire : Université Comenius (Slovaquie)

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Pr. I. CERNUSAK / Dr. F. LOUIS
- Rapporteurs : Pr. S. EVANGELISTI / Dr. S. MATEJCIK
- Examineurs : Pr. J. NOGA / Pr. L. GASNOT / Dr. F. HOLKA / Dr. B. SIRJEAN

SOUTENANCE: 25/09/2017, 10h, Faculty of Natural Sciences, Bratislava**TITRE DE LA THESE :****STRUCTURE, INTERACTIONS ET RÉACTIVITÉ DE MOLÉCULES QUI NE SONT PAS FACILEMENT MANIPULABLES EXPERIMENTALEMENT****RESUME :**

Le réacteur ITER exploitera trois types de chauffage : injection de neutres (NBI), chauffages ohmique et haute fréquence. Les sources NBI utilisent un jet d'atomes d'hydrogène et de deutérium. La région du conducteur à l'intérieur de la bobine radiofréquence produit des ions hydrogènes par des collisions avec des électrons chauds. Les ions sont extraits par le champ électrique dans la région d'expansion où le césium évaporé entre dans le plasma. Celui-ci entre alors dans la région d'extraction où les atomes, les ions et les molécules d'hydrogène sont convertis en ions négatifs sur une grille recouverte de césium. La chimie de ces processus est plutôt compliquée et n'est pas très bien comprise. Le but de ce travail est d'examiner la majorité des processus qui pourraient avoir un impact sur les espèces anioniques hydrogénées soit par des réactions de formation ou destruction liées au césium. La réactivité du césium, la dynamique de CsH ainsi que celles d'espèces chimiques associées à CsH peuvent être bien décrites aujourd'hui en utilisant des méthodes ab initio. Les méthodes CASSCF et CASPT2 ont été employées pour calculer les courbes d'énergie potentielle de CsH et CsH⁺ dans leurs états fondamentaux et excités afin d'estimer leurs constantes spectroscopiques et obtenir les représentations des orbitales moléculaires de CsH et de ses ions. Les énergies de réactions ont été également déterminées pour plusieurs espèces chimiques de type Cs_xH_y associées à CsH en utilisant la méthode CCSD(T). L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse permet de mieux comprendre les faits expérimentaux et ainsi de mieux caractériser la chimie de ces processus

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order: 42427****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: SKOVIERA JAN**

Doctoral School : SMRE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratory : PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)
Discipline : Theoretical, physical and analytical chemistry
In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution : Comenius University (Slovakia)

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : : Pr. I. CERNUSAK / Dr. F. LOUIS
- Referees : Pr. S. EVANGELISTI / Dr. S. MATEJCIK
- Examiners : Pr. J. NOGA / Pr. L. GASNOT / Dr. F. HOLKA / Dr. B. SIRJEAN

DEFENSE: 25/09/2017, 10h, Faculty of Natural Sciences, Bratislava**TITLE OF THE THESIS :**

STRUCTURE, INTERACTIOJNS AND REACTIVITY OF MOLECULES NOT EASILY AMENABLE TO EXPERIMENT

ABSTRACT :

The ITER reactor will exploit three types of heating: neutral beam injection (NBI), ohmic heating, and high frequency heating. NBI sources utilize the jet of accelerated H/D atoms. The driver region inside radio-frequency coil produces hydrogen ions by collisions with hot electrons. Ions are extracted by electric field to expansion region where the evaporated caesium enters the plasma. Plasma then enters extraction region where the atoms, ions and molecules of hydrogen are converted to negative ions on a grid that is being covered with caesium to lower its work function. Chemistry of these processes is rather complicated and not well understood. The goal of this work is to investigate the majority of processes which might have impact on hydrogen anions in either formative or destructive way associated with caesium. Reactivity of caesium, caesium hydride dynamics and geometries of chemical species associated with caesium hydride can be well described using *ab initio* methods. We have used CASSCF and CASPT2 methods to calculate the potential energy curves of CsH and CsH⁺ in their ground and excited states, to model their spectroscopy and to analyse the orbital picture of caesium hydride and its ions. We have also calculated the reaction energies of several chemical species Cs_xH_y associated with caesium hydride and applied the CCSD(T) method to calculate the potential curves and precise reaction energies. Altogether our results bring deeper insight into the experimental data and change the understanding of these processes