الملخص:

في العقود الثلاثة الماضية، تم استكشاف دراسات المركبات العضوية المعدنية التي تحتوي على معادن ثقيلة من العنصر f (اللانثانيدات والأكتينيدات) على نطاق واسع، ويشهد هذا المجال حالة ملحوظة من التقدم على المستويين التجريبي والنظري، خاصة بالنسبة للمركبات ثنائية المعدن. هذا النوع تم دراسته مخبريا مؤخرا وقد أعطى خصائص مثيرة للاهتمام، مثل الخصائص المغناطيسية التي تحظى باهتمام كبير من وجهة نظر البحث الأساسي والتطبيق التكنولوجي مثل المغناطيس الجزيئي المفرد أو SMM (Single Molecule Magnet) التي يتم دمجها في تطوير تخزين المعلومات الرقمية.

أحد الأهداف الرئيسية لهذا المجال هو فهم العوامل التي تتحكم وتؤثر على التفاعلات بين المواقع المغناطيسية لمعدنين مرتبطين بروابط عطرية. لهذا نحتاج إلى معرفة التشكيلات الهندسية الإلكترونية والمغناطيسية لهذه المركبات. من الناحية النظرية، يوفر استخدام نظرية دالة الكثافة الوظيفية النسبية DFT-relativiste العديد من الاحتمالات لدراسة تلك الأنظمة الكيميائية التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات.

تظهر دراسة مركبات العنصر f أن لها خصائص هندسية وإلكترونية غير معروفة في كيمياء المعادن الانتقالية، وهذه الخصائص تشير إلى تفاعلات ترابط المعادن اعتمادًا على التأثيرات النسبية للمعادن الثقيلة.

الأهم في هذه الدراسات هو فهم دور مداري التكافؤ d و f للمعدن في تكوين رابطة جسر-معدن وطبيعة الرابطة المعدنية في هذه المركبات من أجل استخلاص و معرفة خواصها الفيزيائية والكيميائية. ولكن هناك دائما صعوبات توجد في إجراء الدراسات التجريبية بسبب العديد من العراقيل مثل السمية الإشعاعية وندرة المادة الخام وأحيانا ارتفاع الميزانية إجراء الدراسات التجريبية. وهذا ما يجعل الدراسات النظرية بديل غير مكلف وآمن قبل كل شيء. ومع ذلك، يبقى إيجاد حلول تتعلق بأساليب الحساب وأدوات الكمبيوتر، على سبيل المثال الأنظمة التي تتضمن عددًا كبيرًا جدًا من الإلكترونات تتطلب سعات ذاكرة كبيرة جدًا ووقت حساب مرتفع جدًا يمكن أن يصل إلى عدة أشهر لمركب واحد دون نسيان المشاكل من الارتباطات والآثار النسبية.

إن العمل الحالي والذي كانت بدايته منذ أواخر سنة 2014، كان يتمحور خصوصا حول تطبيق نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) في دراسة الهندسة الجزيئية وتحديد الخصائص المغناطيسية للمركبات المعدنية العضوية ثنائية النواة للعنصر f، وهو عبارة عن دراسات نظرية مطبقة تشمل مجموعة من الحسابات المنجزة عن طريق البرنامج التطبيقي ADF (Amsterdam Density functional)

يمكننا القول إن هذه الدراسات مكرسة بشكل أساسي للتقدير الكمي لثابت اقتران التبادل المغزلي داخل المركبات الجزيئية ثنائية المعدن يورانيوم U(IV) و U(V)، دراسة الخصائص والسلوك المغناطيسي ونمذجة اقتران هذه المركبات التي تحتوي على مركزين معدنيين من اليورانيوم مرتبطين ببعضهما بواسطة جسر عطري، والتي تقدم تفاعلات التبادل مغناطيسي (ferromagnétique)أو ضد مغناطيسي (antiferromagnétique).

لذلك، هدفنا يتمركز حول فهم دور المدارات المعدنية f في تكوين الروابط الكيميائية جسر-معدن وخصائص المركبات المدروسة. تعتمد الطريقة المستخدمة على نظرية دالة الكثافة "DFT"، مع الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات النسبية بالتقريب ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) مقترنًا بطريقة التماثل المكسور للدوران "BS". أثبتت طريقة DFT/ZORA/BS فاعليتها بنجاح في هذا النوع من الدراسة ومعالجة خصائص هذا النوع من الأنظمة.

بعد عدة سنوات من الحسابات على مستوى البرامج التطبيقية المتزامنة في آن واحد مع العمل البحثي في المقالات والمراجع والمجلات العلمية، تمكنا من جمع واستخراج النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الاطروحة لرسالة الدكتوراه والتي تتكون من عدة أجزاء، والتي تشمل كلا من مقدمة وخاتمة عامتين بالإضافة إلى أربعة فصول تتكلم كلها حول موضوع بحثنا.

يحتوي الفصل الأول بعنوان (**Aspect théorique et méthodologique**) عموما على الجوانب النظرية ومناهج كيمياء الكم. بالإضافة إلى التأثيرات النسبية المهمة والتقريبات والأساليب التي تستعمل في تحقيق وتأكيد هذا النوع من الدراسات النظرية.

أما فيما يخص الفصل الثاني، فهو يتناول المفاهيم والعلاقات الأساسية للنظريات المطبقة في كيمياء الكم، والتي سمحت لنا بالحصول على هذه النتائج، والتي توضح قسم المجالات المغناطيسية والاقتران التبادلي، إضافة إلى المناهج المختلفة التي ساعدتنا على نمذجة ودراسة الاقتران المغناطيسي كطريقة التناظر المكسور BS (Broken symmetry) وطرق وتقنيات تحقيق الحسابات على مستوى البرامج التطبيقية. ارتئينا أن يكون عنوان هذا الفصل (**Magnétisme moléculaire, concept général**).

وفيما يخص الجانب التطبيقي أو بالأحرى جوهر ولب النتائج المتحصل عليها في إطار أطروحة رسالة الدكتوراه، فأن الفصلين الثالث والرابع يشملان هذا الجانب، وكبداية نأخذ الفصل الثالث بعنوان (**étude DFT relativiste de couplage magnétique dans les complexes diuranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid**) حيث كنا مهتمين بدراسة الخاصية المغناطيسية أو المغناطيسية المضادة لثنائي اليورانيوم U(IV) ذات التكوين الالكتروني f^2-$5f^2$، مرتبط بنوعين مختلفين من الجسور العطرية. نموذج diuranium ethynediyl-bispyrazine $[Cp_3U]_2$(ethyne-1,2-diyl)bis(pyrazi-4-ide) مثال نموذجي غير مركب مخبريا يُظهر خصائص مغناطيسية مهمة ، والمركب الثاني هو imino-amido quinoid diuranuim الذي تم تصنيعه مخبريا مؤخرًا و الذي يعطي النتائج والسلوكيات بالاتفاق مع التجربة ، يمثل هذان المركبان سلوكًا مغناطيسيًا مضادًا ، وقد أجرينا حسابات DFT/ZORA/B3LYP ممزوجة مع تقريب التماثل المكسور (BS) لمحاولة شرح السلوك المغناطيسي لمركبين.

لقد قمنا بإثراء دراستنا النظرية بفصل رابع تحت عنوان (**Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphtalène et stilbène-diimide : une étude théorique**). والذي يحتوي على النتائج المقدمة في المقال العلمي الذي قمنا بنشره مؤخرا في إحدي اشهر المجلات العلمية المعروفة عالميا، و هذا الفصل يتحدث عن دراسة النظامين الخماسي التكافؤ و هي مركبات تحتوي على مراكز معدنية متمثلة في اليورانيوم U(V) ذات التكوين التكوين $5f^1$-$5f^1$. قدمنا في هذا الفصل دراسة نظرية لمركبين naphtalène-diimide $[(MeC_5H_4)_3U^V]2(\mu\text{-}1,5\text{-}N_2C_{10}H_6]$ et stilbène-diimide $[(MeC_5H_4)_3U^V]_2(\mu$ -1,2-(4-$NC_6H_4)_2$-$C_2H_2]$, والتي ليس لديها دراسة نظرية منهجية حتى الآن. تم تصنيع هذه الأنظمة وترشيدها من نتيجة تجريبية حصل عليها Rosen وفريق عمله في عام 1989 ولكن لم يتم إثبات سلوكياتهم المغناطيسية بالكامل من خلال قياسات الحساسية. تظهر المجمعات سلوكًا مغناطيسيًا مضادًا في تفاعل التبادل الفائق بين مراكز ذرات اليورانيوم مرورا بالجسر العطري الرابط بينهما.

إن النتائج التي تم الحصول عليها بعد اجراء الحسابات وتحليلها ساعدتنا على تأكيد فعالية الطريقة المستخدمة في هذه الاعمال من جميع النواحي، حيث أن هذه النتائج قد كانت متوافقة مع النتائج التجريبية المخبرية المنشورة من طرف باحثين في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: الخصائص المغناطيسية، اقتران الدوران المغزلي، DFT، تناظر الدوران المكسور، المركبات العضوية المعدنية، اليورانيوم.