



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي
في الكيمياء .
التخصص: كيمياء تحليلية
من إعداد الطالبتين: بوخشبة هالة - بن نجمة فوزية
بعنوان

Etude de la structure électronique des borocarbures de métaux de transition à caractère bidimensionnel

دراسة البنية الإلكترونية للبوروكربورات المعادن الانتقالية ثنائية الأبعاد

نوقشت علنا يوم: الأحد 2022/06/12

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذ محاضر- أ - جامعة قاصدي مرباح ورقلة	هادف الدراجي
مناقشا	أستاذة التعليم العالي جامعة قاصدي مرباح	دقموش مسعودة
مشرف	أستاذة محاضر- أ- جامعة قاصدي مرباح	لسود سهيلة
مساعد	أستاذة محاضر - أ- جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زنخري لويزة
مشرف		

السنة الجامعية : 2021 / 2022

إهداء

بدأنا بأكثر من يد وقاسينا أكثر من هم وعانينا الكثير من الصعوبات وهانحن اليوم والحمد لله نطوي سهر الليلي و تعب الأيام و خلاصة مشوارنا بين دفتي هذا العمل المتواضع.

- الى منارة العلم والامام المصطفى الى الأمي الذي علم المتعلمين الى سيد الخلق الى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.
 - الى الينبوع الذي لايمل العطاء الى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها الى والدتي العزيزة.
 - الى من سعى و شقى لأنعم بالراحة و الهناء الذي لم يبخل بشئ من أجل دفعي في طريق النجاح الذي علمني أن ارتقي سلم الحياة بحكمة و صبر الى والدي العزيز.
 - الى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكرهم فؤادي الى إخوتي و إخواني: نذير - حسام - سورية - رتيبة - حبيبة - هاجر .
 - الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح و الإبداع الى من تكاتفنا يدا بيد الى من عبرنا معنا الطريق خطوة بخطوة صديقتي ورفقاء دربي : ليندة جودي - مروة نيو - خولة كباس.
 - الى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر و عبارات من اسمي و اجلى العبارات في العلم الى من صاغوا لنا علمهم حروفا و من فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم و النجاح الى أساتذتنا الكرام.
- الى كل من نسيهم القلم وحفظهم القلب

هالها تة

اهداء

الى روح أبي الطاهرة رحمة الله علي

أهدي ثمرة ججهدي هذه الى أعز وأعلى إنسانة في حياتي, التي أنارت دربي بنصائحها, وكانت بحر اصافيا
يجري بفيض الحب و البسمة, الى من زينت حياتي بضياء البدر, و شموع الفرح, الى من منحنتي القوة و
العزيمة لمواصلة الدرب وكانت سببا في مواصلة دراستي الى من علمتني الصبر و الاجتهاد, الى الغالية
على قلبي أمي

الى إخواني و الخواتي حفظهم الله عز وجل, الى كل العائلة الكريمة, و زملاء الدراسة متمنية لهم التوفيق.
الى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر و عبارات من اسمى و اجلى العبارات في العلم الى من
صاغو لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم و النجاح الى أساتذتنا الكرام.

الى كل من نسيهم القلم وحفظهم القلب

فوزية

التشكرات

أول من يشكر ويحمد أثناء الليل و أطراف النهار, هو العلي القهار, الأول و الآخر الظاهر و الباطن, الذي أغرقنا بنعمه التي لا تحصى و أغدق علينا برزقه الذي لا يفنى و انار دروبنا, فله جزيل الحمد و الثناء العظيم, هو الذي أنعم علينا إذ أرسل فينا عبده و رسوله محمد بن عبد الله عليه أزكى الصلوات و أظهر التسليم, و أرسله بقرانه المبين فعلمنا ما لم نعلم و حثنا على طلب العلم أين من وجد.

لله الحمد كله و الشكر كله أن وفقنا و ألهمنا الصبر على المشاق التي واجهتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع و الشكر موصول الى كل معلم أفادنا بعلمه من أول المراحل الدراسية حتى هذه اللحظة كما ترفع كلمة شكر الى الدكتورة المشرفة: "سود سهيلة" التي ساعدتنا على إنجاز بحثنا .

ونشكر أيضا الأستاذة المساعدة على دعمها لنا كما لمتبخل علينا بنصائحها وارشاداتها الأستاذة "زنخري لويزة"

كما نشكر كل من مد لنا يد العون من قريب أو بعيد, ونشكر كل أساتذة و عمال قسم الكيمياء

وفي الأخير لا يسعنا الا أن ندعو الله عز وجل أن يرزقنا السداد و الرشاد و العفاف و الغني و أن يجعلنا هداة مهديين

- بن نجمة فوزية
- بوخشبة هالة

الفهرس

.....	الاهداء
.....	التشكرات
10	مقدمة
الفصل الأول: عموميات حول بوروكربورات العناصر النادرة	
15	1-I المركبات $TR_xB_yC_z$ التي تملك شبكات ثنائية الأبعاد بور/ كربون
15	2-I - المركبات من النوع TRB_2C_2
19	3-I - معلومات حول المركب ScB_2C_2
19	1-3-I - السكندنيوم Sc
19	2-3-I - البور B
21	3-3-I - الكربون C
22	4-3-I - العناصر الأرضية النادرة
24	المراجع
الفصل الثاني: دراسة نظرية للمركب ScB_2C_2	
29	1-II - البنية البلورية للمركب ScB_2C_2
31	2-II - دراسة البنية الإلكترونية للشبكة ثنائية الأبعاد B_2C_2
38	3-II - دراسة البنية الإلكترونية للشبكة الفرعية الأنيونية
40	4-II - دراسة البنية الإلكترونية للمركب ScB_2C_2
41	5-II - الحسابات باستخدام بطريقة $Hückel$ الموسعة
45	6-II - الحسابات بطريقة دالية الكثافة DFT
49	2-6-II - دراسة البنية الإلكترونية للمركب ScB_2C_2 المحسن
53	المراجع
55	الخلاصة العامة
57	الملاحق
59	الملخص

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
11	مختلف البوروكربورات العناصر الأرضية النادرة من صيغة $TR_xB_yC_z$	1
21	بعض خواص ذرة البور.	2
22	بعض خواص ذرة الكربون.	3
31	الأبعاد التجريبية بين الذرات في المركب ScB_2C_2 .	4
34	الخصائص الالكترونية المحسوبة بطريقة Hückel الموسعة للشبكة ثنائية الأبعاد $(B_2C_2)^{-n}$ حيث $n = 2, 3$ للنماذج المختلفة.	5
44	الخصائص الالكترونية المحسوبة لمركب ScB_2C_2 .	6
49	مقارنة الأبعاد بين الذرات للمركب ScB_2C_2 المحسن و التجريبي.	7
50	الزوايا الرئيسية المقاسة و المحسنة في المركب ScB_2C_2 .	8

قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الرقم
16	بنية بعض لمركبات من النوع MB_2C_2 .	1
17	صيغ لويس للشبكة الفرعية بور- كربون للمركبات من النوع MB_2C_2 .	2
30	اسقاط المركب ScB_2C_2 وفق المستويين (a) [001] و (b) [100].	3
32	الترتيب الهيكلي للنماذج المختلفة.	4
33	مثال عن تمثيل لويس للشبكة الفرعية $(B_2C_2)^{2-}$.	5
35	منحنيات كثافة الحالات (DOS) للشبكة الأنيونية $(B_2C_2)^{3-}$ للنماذج VI, V, IV, III, II, I .	6
37	مقارنة بين النموذجين (I) و (VI)	7
38	(a) كثافات الحالات الكلية و (b) بنية العصابات الطاقة للشبكة الفرعية n - $n=2, 3 (B_2C_2)$	8
39	DOS الكلية (خط ممتلئ) و PDOS (خط متقطع) للذرات (a) B و (b) C في المركب ScB_2C_2 .	9
41	(a) كثافة الحالات الكلية و (b) بنية العصابات للمركب ScB_2C_2	10
42	DOS الكلية (خط ممتلئ) و PDOS (خط متقطع) للذرات (a) B و (b) C و Sc (c) و (d) 3d للذرات Sc في المركب ScB_2C_2 .	11
46	(a) DOS الكلية و (b) بنية العصابات للمركب ScB_2C_2 المحسوبة ببرنامج LMTO	12
47	PDOS للذرات (a) C و (b) B في المركب ScB_2C_2 .	13
48	PDOS (a) ذرات Sc و (b) للمدارات Sc (3d) في المركب ScB_2C_2 .	14
51	DOS الكلية و PDOS للذرات في المركب ScB_2C_2 المحسن محسوبة باستخدام طريقة LMTO.	15
52	بنية عصابات الطاقة للمركب ScB_2C_2 باستخدام طريقة LMTO.	16

الرموز

Fermi level (مستوى فيرمي)	ϵ_f
The number of valence electron (عدد الالكترونات المكافئة)	CEV
Overall case density (كثافة الحالات الكلية)	DOS
Density of partial syates (كثافة الحالات الجزئية)	PDOS
Rare earths (عناصر الأرضية النادرة)	TRB ₂ C ₂
Tow-dimensional (ثنائية البعد)	2-D
One -dimensional (أحادي البعد)	1-D
Density function theorem (نظرية دالية الكثافة)	DFT

الجزء النظري



الفصل الأول

عموميات حول بوروكربورات المعادن النادرة



مقدمة

إن بوروكربورات المعادن الأرضية النادرة التي تكون تحت صيغة $TR_xB_yC_z$ (TR=Sc,Y,Ln,Ac) حيث تكوّن مجموعة مهمة تمدنا بتنوع طوبولوجي أصلي، حيث يظهر ذلك في الشبكة الفرعية بور/كربون. وهذه المركبات يتم تحضيرها باستخدام فرن بتردد و درجة حرارة عاليتين، وقد حظيت باهتمام خاصة في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الكهربائية و المغناطيسية، فمعظمها موصلات كهربائية و البعض الآخر من الموصلات الفائقة في درجة حرارة منخفضة جدا. وفي الجدول 1 تجدون المركبات التي تم وصفها آنفا.

الجدول 1: مختلف البوروكربورات العناصر الأرضية النادرة من صيغة $TR_xB_yC_z$

Type structural	CEVa	réseau B-C	réf.	
Réseaux bidimensionnels (2-D)				
LaB ₂ C ₂	(Y)	4,25	$2/\infty$ -[B ₂ C ₂ (B ₄ C ₄) ₂]	[1, 2]
CeB ₂ C ₂	(Pr, Nd, Dy, Ho)	4,25	$2/\infty$ -[B ₂ C ₂ (B ₄ C ₄) ₂]	[3]
ScB ₂ C ₂		4,25	$2/\infty$ -[B ₃ C ₂ (B ₄ C ₃) ₂ (B ₃ C ₂) ₂ B ₄ C ₃]	[4]
YB ₂ C	(Sc, Tb to Lu)	4,33	$2/\infty$ -[B ₂ C ₂ (B ₅ C ₂) ₂]	[5, 6]
ThB ₂ C	(Ce, Ub, Np, Pu)	4,33	$2/\infty$ -[B ₆ (B ₆ C ₃) ₂]	[7, 8]
α -UB ₂ Cc		4,33	$2/\infty$ -[B ₆ C ₂) ₂]	[9]
Gd ₂ B ₃ C ₂		4,60	$2/\infty$ -[(B ₈ C ₄) ₃]	[10]
Sc ₂ B _{1.1} C _{3.2}		5,13	[C]- $2/\infty$ -[(BC ₂) ₃]	[11]
Chaînes branchées infinies (1-D)				
YBC	(Dy, Ho, Er)	5,00	$1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[5]
ThBC		5,00	$1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[12]
UBC	(Np, Pu)	5,00	$1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[13]
UB _{0.78} C _{1.22}		5,11	$1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[14]
Th ₃ B ₂ C ₃		5,00d	[C]- $1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[15]
Gd ₄ B ₃ C ₄		5,29	[BC ₂]- $1/\infty$ -[B ₂ C ₂]	[16]
Chaînes (0-D)				
La ₁₅ B ₁₄ C ₁₉		4,94	[B ₄ C ₇][B ₅ C ₆]	[17]
LaBC	(Ce, Pr, Nd, Sm)	5,00	[B ₅ C ₅]	[18]
Ce ₁₀ B ₉ C ₁₂	(La, Nd)	5,00	[B ₅ C ₈][B ₄ C ₄]	[19]
Ce ₅ B ₄ C ₅	(La)	5,22	[B ₄ C ₄][B ₃ C ₃][BC ₂][C]	[20]
La ₅ B ₂ C ₅	(Ce, Nd, Gd, Ho)	5,63	[BC ₃][C]	[21]
Sc ₂ BC ₂	(Nd)	5,67	[BC ₂]	[22]
Gd ₅ B ₂ C ₅	(Sm)	5,86	[BC ₂][C]	[23]
Nd ₂₅ B ₁₂ C ₂₈		5,57	[B ₂ C ₄][B ₃ C ₃][BC ₂][C]	[24]
Lu ₃ BC ₃		6,00	[BC ₂][C]	[25]
Sc ₃ B _{0.75} C ₃		6,20	[BC ₂][C]	[26]

وبالتالي يمكن تقسيم بوروكربورات المعادن الأرضية النادرة الى ثلاثة أنواع وهذا حسب أبعاد ترتيب الذرات الغير معدنية .

ففي الفئة الأول نجد ذرات البور والكربون تشكل صفائح ثنائية الأبعاد (2-D) بالتناوب مع المستويات 2-D المتشكلة من الذرات المعدنية. أما النوع الثاني فهو يمثل ارتباط البور و الكربون والذي يكون سلاسل لا متناهية متموجة أحادية البعد (2-D), وفي آخر فئة تتحد ذرات البور و الكربون مشكلة بذلك جزيئات خطية وهمية أو شبه خطية ذات أبعاد محدودة محصورة في تجاوي القالب المعدني, ويمكن أن تكون هذه السلاسل المحدودة ذات أطوال مختلفة, تتكون من ثلاثة ذرات فنجد BC_2 في المركب (Sc_2BC_2) [30] وقد تصل الى 13 ذرة (B_5C_8) في المركب $(C_{10}B_9C_{12})$ [1]

وبناء على الكهروسالبية للعناصر المدروسة سابقا, فان نقل الشحنات من المعادن النادرة إلى البور و الكربون مهمة جدا لأنها تسمح لنا بإدراج مفهوم Zintl-Klemm [2-3] وهذا المعنى البسيط يفرض علينا تطبيق طريقة ربط أيونية بين الذرات المعدنية المؤكسدة كليا فهي (عادة تكون بصيغة TR^{3+} و أحيانا يكون TR^{4+} مثل CeouTh) و النظام الأيوني B/C. ومن هنا يمكننا حساب متوسط تكافؤ الإلكترونات في كل ذرة غير معدنية فتكون بإضافة الإلكترونات المتكافئة لكل الذرات و تقسمها على عدد ذرات البور و الكربون: $(3x+3y+4z)/y+z$ (راجع الجدول) . المركبات التي تحتوي على شبكات بور / كربون

2-D لها أصغر قيمة لمتوسط الإلكترونات المتكافئة, و أغلبها تكون محصورة بين 4 و 5^{7-6} .
والمركبات التي تحتوي على سلاسل 1-D تمتلك قيمة متوسطة تكافؤ الإلكترونات يصل الى حوالي $5^{(6,7)}$.
وبأكبر قيمة للمتوسط الإلكترونات المتكافئة التي تتوافق مع الحالات التي تشكل فيها الذرات الغير معدنية جزيئات ذات حجم محدود (0-D) [8].

وقيم متوسط تكافؤ الإلكترونات بالنسبة لكل المركبات ذات الصيغة $TR_xB_yC_z$ التي تم تحديدها, تسمح لنا باقتراح أول تفسير لأبعاد الشبكة الفرعية الغير معدنية في هذه المركبات التي تقل عندما يزداد عدد الإلكترونات.

وهذه المقاربة تقدم لنا تحليلا تقريبا لأبعاد الشبكة الفرعية B/C في التركيب $TR_xB_yC_z$. في حين أن حساب متوسط تكافؤ الإلكترونات ليس كافيا لفهم طوبولوجيا هذه المركبات. ومنه تعد الحسابات الكيميائية من الناحية الكمية ضرورية لمحاولة تنظيم الترتيب الهيكلي لبوروكربورات المعادن الأرضية النادرة بشكل أدق. و في الواقع , قيم CEV المحسوبة هي قيم محدودة تفترض إنتقالا كاملا للشحنة من الذرات المعدنية الى ذرات البور و الكربون, و بالتالي الذرات المعدنية لا تحتاج الى أن تتأكسد كليا حتى تلبي المتطلبات الإلكترونية للشبكة الأنيونية بور/ كربون. ومع ذلك تسمح لنا مثل هذه المقاربات بتنظيم نوعي بين عدد الإلكترونات و أبعاد الشبكة الغير معدنية في هذه المركبات, كما ترتبط المركبات التي تحتوي على شبكات $2-D$ من البوروكربون بأقل عدد من الإلكترونات المتكافئة CEV , في حين يتم حساب أعلى قيم للإلكترونات المتكافئة في المركبات التي تحتوي على سلاسل بور/ كربون خطية و محدودة.

وتتميز المواد التي تحتوي على شبكات غير معدنية بقيم تكافؤ وسيطة لعدد الإلكترونات, ويمكن تفسير ذلك بالنسبة لمركب مستقر, حيث ستؤدي إضافة الإلكترونات الى الإنتقال الى مستويات B/C الغير رابطة. لذلك فإن كسر الرابطة يؤدي الى إنخفاض الترابط بين الذرات و بالتالي إنخفاض أبعاد الشبكة الغير معدنية. ويمكن الوصول إلى أفضل تنظيم هيكلي من خلال إجراء عدة تحاليل نظرية و التيم تطبيقها فعليا على هذه المركبات , وتم تنفيذ غالبية هذه الأعمال النظرية المخصصة لهذا النوع من المركبات بواسطة طريقة هيوكل الموسعة ($Hückelétendue$) أو بطريقة دالية الكثافة (DFT) وفقا للنتائج المتحصل عليها , يمكن فهم نوعية الروابط بين الذرات الخفيفة من خلال افتراض وضع رابطة أيونية بحتة بين الكاتيون

المعدني والشبكة الأنيونية بور/ كربون , حتى لو كانت هناك رابطة تكافؤية بين الذرات المعدنية والغير معدنية في هذه الأشكال. ومع هذا يسمح لنا في معظم الحالات بفهم طوبولوجيا الشبكات الغير معدنية. وهنا السؤال المطروح فيما يتعلق بالرابطة بور/ كربون في مركب معين $TR_xB_yC_z$ و هي درجة تأكسد المعدن؟ بمعنى آخر كم هو عدد الكترولونات المعدن اللازم تحويلها لتلبية الحاجات الإلكترونية بور/ كربون؟

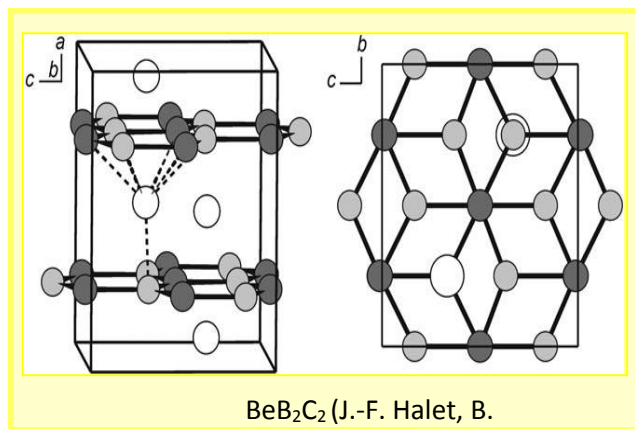
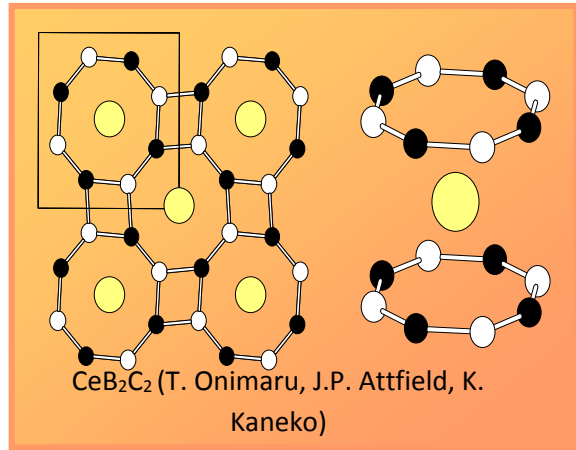
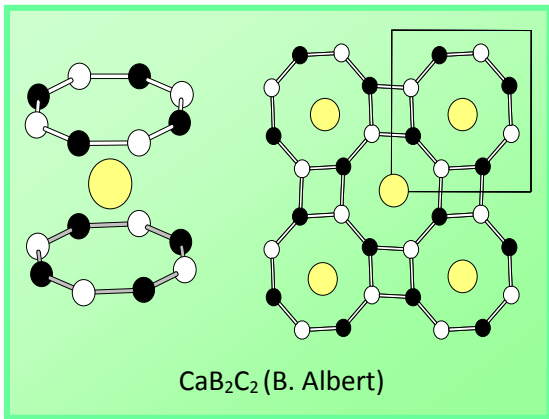
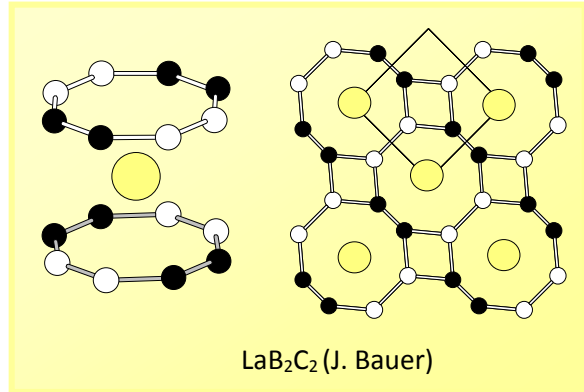
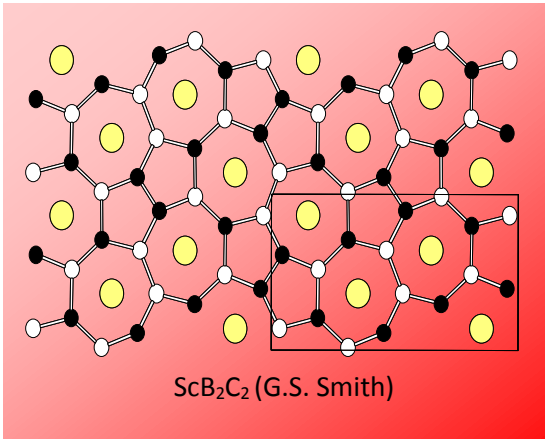
I-1 المركبات $TR_xB_yC_z$ التي تملك شبكات ثنائية الأبعاد بور/ كربون

مع قيم CEV التي تتغير في المجال 4 - 4.5 تتبنى مركبات البوروكربورات صيغ مختلفة : TRB_2C_4 , TRB_2C_2 , TRB_2C , TR_2B_4C كلها تشمل شبكات ثنائية الأبعاد من البورو الكربون. سوف نركز على المركبات من الشكل TRB_2C_2 والتي سيكون البعض منها موضوع دراسة نظرية لاحقا.

I-2- المركبات من النوع TRB_2C_2 :

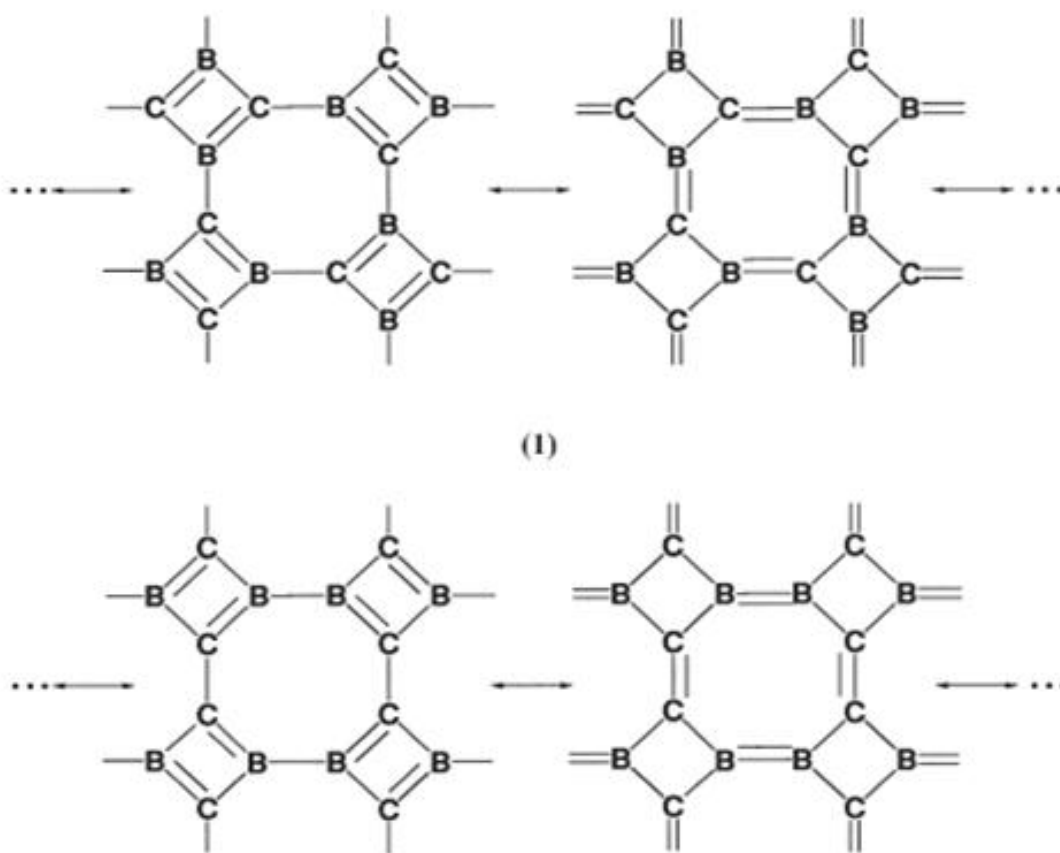
ثلاث أنواع هيكلية مختلفة قد تم تمييزها حتى الآن بالنسبة لعناصر المعادن الأرضية النادرة وهي $[9]LaB_2C_2$, $[10]CeB_2C_2$ و $[6]ScB_2C_2$ تظهر في الشكل 1. النوع LaB_2C_2 يوجد أيضا مع $[11]Dy$ و $[12]Ho$ بينما النوع CeB_2C_2 يكون أيضا مع Pr و Nd. نفس الهياكل في مستويات البور - كربون مع تراص مختلف قد اكتشف مع $[5, 2, 3]Ca$ وعلى عكس ذلك, هناك هياكل مختلفة مع المعادن ثنائية التكافؤ مثل $Be^{[14, 15, 16, 17, 18]}$ و Mg

الشكل 1 : بنية بعض المركبات من النوع MB_2C_2



يتضح أن هناك توزيعات متعددة للذرات الغير معدنية في شبكات البور- كربون هذا مايسمى coloring « [19, 20] problem التي نوقشت على نطاق واسع ولا تزال مثيرة للجدل [21]. على سبيل المثال، في حالة مركبات من النوع MB_2C_2 حيث تتكون شبكة البور/كربون من معينات وحلقات ثمانية.

الشكل 2 : صيغ لويس للشبكة الفرعية بور- كربون للمركبات من النوع MB_2C_2



(الشكل 2). Smith و al. اقترحا مبدئياً نموذج حيث يكون هناك تناوب لذرات البور و الكربون في كل ثماني و معين (النموذج 1) ²² هذا ما تم تأكيده تجريبيا بعد بضع سنوات من اجل (Ce,Nd,Pr,Ca). صيغتان للويس محتملتان لمثل هذا النموذج موضحتان في الشكل 2 .

بعد بضع سنوات اقترح Bauer و al. نموذجا بديلا مع تناوب BCBC في المعين ولكن توزيع BB CC BB CC يكون في الحلقات الثمانية (نموذج 2) بالنسبة للمركبين YB_2C_2 و LaB_2C_2 [18,8,7]

صيغ لويس الموضحة في 1 و 2 نفترض شبكة $(B_2C_2)^{2-}$ وبالتالي $2+$ بالنسبة للمعدن. و لذلك فإن الشحنة الأيونية للشبكة الغير معدنية لا تسمح بتفضيل نموذج على آخر.

أشارت الحسابات التي تم إجراها باستخدام طريقة (Hückelétendue) من طرف Burdett على هذين الهيكلين الممكنين تشير الى أن النموذج 1 كان أكثر استقرار من حيث قيم الطاقة للنظام من اجل $(B_2C_2)^{2-}$ (2-D) و هو معزول , إن مقارنة منحنيات كثافة الحالات (DOS) للشبكتين 2-D (1) و (2) للشبكة الفرعية $(B_2C_2)^{2-}$ تشير الى أن الأخير لا توجد فيه فجوة نطاق على مستوى فيرمي (Ef).

أجريت دراسة على الهياكل ثلاثية الأبعاد للمركبين CaB_2C_2 و LaB_2C_2 بطريقة دالية الكثافة (DFT) من طرف Rocquefelte et al [23] ومن طرف Albert et al [24] والتي جاءت تؤكد التفضيل الطاقوي للنموذج 1 مما يشير أن ذرات اللانثانيوم تعمل كمانح لإلكترونين للشبكة B/C, ويبقى إلكترون التكافؤ الثالث في أسفل النطاق المعدني. أدت هذه الدراسات الى استنتاج مفاده أنه مهما كان المعدن فإن النموذج 1 هو المفضل دائما أما الترتيب في المستويات الغير معدنية في المركب ScB_2C_2 مختلف (الشكل 1).

في الواقع تتكون طبقات البور-كربون من حلقات خماسية و سباعية تقع ذرات المعدن في أسفل وأعلى الحلقات السباعية. مثل ما هو موضح في المركبات الأخرى من النوع MB_2C_2 , كل ذرات البور و الكربون ثلاثية الترابط. غالبا ما يترجم هذا الترتيب الهيكلي أنه ناتج عن صغر حجم ذرة Sc مقارنة بحجم اللانثانيدات^[6] (lanthanides). ومع ذلك , اقترح Burdett al تفسيراً إلكترونياً^[20] يعتمد على حالات الأكسدة لذرات المعدن . وفقا لهؤلاء الباحثين, فإن المركب ScB_2C_2 يتم وصفه بطريقة أفضل باستخدام الصيغة الأيونية $(B_2C_2)^{3-} (Sc^{3+})$.

المركب ScB_2C_2 موضوع دراسة نظرية و سوف نتطرق الى النتائج الرئيسية في الفصل الثاني.

I-3- معلومات حول المركب SCB_2C_2 :

I-3-1- السكندنيوم (Sc)



هو عنصر كيميائي له الرمز Sc وعدده الذري 21 وهو ينتمي الى عناصر المستوى الفرعي d ويقع على رأس عناصر المجموعة الثالثة في الجدول الدوري. وفقا لترتيب العدد الذري فإن السكندنيوم هو فلز انتقالي، وهو يصنف تاريخيا ضمن العناصر الأرضية النادرة وذلك الى جانب الإتريوم و اللانثانيدات، اكتشف لارس فريدريك نيلسون هذا العنصر سنة 1879 من التحليل الطيفي لمعدني اليوكسينيت و الغادولينييت و أطلق عليه اسم "سكندنيوم"

اشتقاقا من Scandia, وهو الاسم اللاتيني لاسكاندنافيا والتي منها استخرج المعدنين المذكورين.

تقع خواص السكندنيوم وسطا بين تلك التي لعنصري الألومنيوم والإتريوم وتغلب حالة الأكسدة +3 في مركباته الكيميائية ,لاتوجد توضعات كثيرة من السكندنيوم في القشرة الأرضية , ويترافق وجوده مع خامات العناصر الأرضية النادرة الأخرى ومع اليورانيوم , يبلغ الإنتاج العالمي سنويا من السكندنيوم بين 15 و

20طن سنويا ونظرا لندرته النسبية فلا توجد له

تطبيقات كبيرة



I-3-2- البور (B)

البورون (أو اختصار البور)⁽²⁷⁾ هو عنصر كيميائي

له الرمز B العدد الذري 5 يقع البور ضمن عناصر

الدورة الثانية وعلى رأس المجموعة الثالثة عشر (المجموعة الثالثة وفق ترقيم المجموعات الرئيسية) في الجدول الدوري وذلك كعنصر مجموعة رئيسي حيث أن مجموعته تسمى باسمه مجموعة البورون.

عنصر البورون بشكله الفلزي هو شبه فلز قليل الوفرة في الكون وعلى سطح الأرض وغالبا ما يوجد متحدا مع الأكسجين على شكل معادن البورات. لا يوجد البورون بشكل حر في الطبيعة, كما يصعب إنتاجه بالشكل النقي صناعيا لتشكيله موادا حرارية. هناك عدة متصلات للبورون , فالشكل اللابلوري عبارة عن مسحوق بني , في حين البورون البلوري عبارة عن مادة صلبة سوداء اللون وقاسية ذات موصلية كهربائية رديئة

I-3-2-أ- الخواص الفيزيائية: إن البورون شفاف بالنسبة للأشعة تحت الحمراء, و يظهر ناقلية كهربائية ضعيفة عند درجة حرارة الغرفة , و التي تزداد بارتفاع درجة الحرارة. إن مقاومة الشد للبورون لها أعلى قيمة من بين جميع العناصر الكيميائية , كما أن لهذا العنصر اني أعلى قيمة صلادة , و ذلك بعد الكربون على شكل الألماس. يكون لأشكال البورون المختلفة تشابه فيزيائي و كيميائي في الخواص مع مواد سيراميكية صلدة مثل كربيد التنغستن.

I-3-2-ب- الخواص الكيميائية: بسبب ارتفاع طاقة تأين البورون فإنه لا يعرف له كاتيون B^{3+} . إن التوزيع الالكتروني للبورون $1S^22S^22P^1$ يظهر أن ثلاث الكترونات فقط في الغلاف الثاني تكون متوفرة من أجل إنشاء روابط تساهمية, مما يسهم في إمكانية تشكيل مركبات مستقبلة للالكترونات, أي أن له خاصية حمض لويس. جرى مؤخرا التمكن من إنتاج مركب له ترابط بين ذرتي $B=B$ وذلك على شكل رابطة ثلاثية⁽²⁸⁾*

الاسم, العدد, الرمز	البورون, B, 5
تصنيف العنصر	شبه فلز
المجموعة, الدورة, المستوى الفرعي	P, 2, 13
الكتلة الذرية	10.811 غ.مول ⁻¹
توزيع الالكتروني	[He], 2S ² , 2P ¹
الطور	صلب
حرارة الانصهار	50.2 كيلوجول.مول ⁻¹
الكهروسلبية	2.04
المغناطيسية	مغناطيسية معاكسة

I-3-3- الكربون (C)

الكربون هو عنصر كيميائي له الرمز C و العدد الذري 6 ويقع ضمن عناصر الدورة الثانية وعلى رأس المجموعة الرابعة عشر في الجدول الدوري وذلك كعنصر مجموعة رئيسي، حيث أن مجموعته تسمى باسمه مجموعة الكربون، يصنف الكربون ضمن اللافلزات وهو عنصر رباعي التكافؤ بحيث لديه أربعة إلكترونات متاحة من أجل تشكيل روابط تساهمية، كما أن له القدرة على الارتباط مع ذرات كربون أخرى لتشكيل سلاسل كربونية طويلة، كما يرتبط مع عدد من العناصر الأخرى بحيث يشكل الملايين من المركبات

العضوية⁽²⁹⁾. يتوفر الكربون في كل أشكال الحياة العضوية وهو أساس الكيمياء العضوية, كما يوجد الكربون

بصيغته اللاعضوية في العديد من المركبات وأشهرها ثاني أكسيد الكربون

الاسم, العدد, الرمز	كربون, C,6
تصنيف العنصر	لافلز
المجموعة, الدورة, المستوى الفرعي	P, 2, 14
الكتلة الذرية	12.011 غ/مول ⁻¹
توزيع الالكتروني	2P ² 2S ² [He]
الطور	صلب
درجة الانصهار	117 كيلوجول.مول ⁻¹
الكهروسالبية	2.55
المغناطيسية	مغناطيسية معاكسة

I-3-4- العناصر الارضية النادرة:

هي عناصر عرفت قديما بمعادن الترابيات النادرة مع أنه ليست نادرة إذ أن بعضها أكثر انتشارا في الطبيعة من الرصاص وقد احتفظت بتسميتها هذه مع أنها تصنف اليوم باسم العناصر اللانثاندية وهذه التسمية مشتقة من اسم العنصر (اللانثانيوم), وتميزت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة و ارتفاع الثمن إذ لم تكن

تجد اهتمام إلا قلة بعض العلماء ثم تضافرت الجهود تدريجيا وازداد توجه الأنظار الى هذه الأتربة لغرض فصل بعضها عن البعض وتبيين خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى⁽³⁰⁾. تتضمن السلسلة اللانثاندية أربعة عشر عنصر ويرمز لها عموما ب (Ln) ولم تعرف بنيتها الالكترونية معرفة جيدة وقد اعتمدت بنية اللانثانيوم الالكترونية 6s5d أساسا لها. وهناك بعض أوجه الشبه في الخواص الكيميائية و الفيزيائية بين عناصر الترابيات النادرة و يرجع ذلك لوجود المحط الذري 4f بمداراته الفرعية السبعة التي تسع 14 الكترون.

المراجع

- [1] (a) *J. Less-Common Met.* J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, ,158, **1990**, 239.
(b) Y.Shi, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* 184, **1999**, 250
- [2] (a) P. Gougeon, J. -F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallografiya* 211, **1996**, 824.
(b) V. Babizhetskyy, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallografiya* 218, **2003**, 417.
- [3] E. Zintl, *Angew. Chem.* 1, **1939**, 52.
- [4] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.(London)* **1958**, 329.
- [5] A. L. Ivanovskii, *Chem. Rev. Russ.* 66, **1997**, 459.
- [6] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr. B* 36, **1980**, 1540.
- [7] Q. Johnson, G. S. Smith, P. C. Nordine, *Acta Crystallogr.* 19, **1965**, 668.
- [8] J. Bauer, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 102, **1971**, 1129.
- [9] J. Bauer, *J. Less-Common Met.* 87, **1982**, 45.
- [10] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr.* Pöttgen, unpublished, results, **1996**. B 36 **1980**, 1540. (b) R,
- [11] K. Suzuki, M. Kato, R. Watanuki, T. Terashima, *J. Alloys Compds.* 317, **2001**, 301.
- [12] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. KOsaka, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, **1999**, 2057.
- [13] K. Ohoyama, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, H. Kadowaki, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, **2000**, 340

- [14] (a) T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, **1999**, 2287.
- (b) T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, **1999**, 1435
- (c) K. Kaneko, K. Ohoyama, H. Onodera, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, **2000**, 3762.
- (d) J. van Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, **2000**, 365. (e) K. Ohoyama, K. Kaneko, K. Indoh, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, **2001**, 3291.
- [15] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compds.* **216**, **1994**, 75.
- [16] (a) T. Sakai; G. Adachi; J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* **84**, **1981**, 107.
- (b) P. Modak, A. K. Verma, D. M. Gaitonde, R. S. Rao, B. K. Godwal, L. C. Gupta, *Europhys. Lett.* **63**, **2003**, 743.
- (c) T. Mori, E. Takayama-Muromachi, *Curr. Appl. Phys.* **4**, **2004**, 276.
- [17] Z. Fuzhong, G. Y. Adachi N. Imakana, dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, Elsevier, Amsterdam **62**, **1991**, 15.
- [18] V. Babizhetskyy, H. J. Mattausch, A. Simon, R. Gautier, J. Bauer, J. -F. Halet, Z. *Anorg. Chem.* **631**, **2005**, 1041
- [19] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr. B* **36**, **1980**, 1540.
- [20] voir : S. Lee, J. K. Burdett, T. J. Pour une définition du « coloring problem »

-
- McLarnan, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 3083.
- [21] S. Lee, J. K. Burdett, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 3063.
- [22] E. Canadell, T. Hughbanks, J. K. Burdett, *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 3971.
- [23] P. K. Smith, P. W. Gilles, *Inorg. Nucl. Chem.* 29, **1967**, 375.
- [24] J. Bauer, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, *Coord. Chem. Rev.* 178, **1998**, 723.
- [25] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* 38, **1999**, 6159.
- [26] X. Roquefelte, S. -E. Boulfefel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J. -Y. Saillard, J. -F. Halet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, **2005**, 7542.
- [27] J.B."Bron", Cavert university of Denver
- [28] BRUKER BIOSPIN "Boron NMR"
- [29] "Biological abundance of Element", the Internet Enclopedia of science
- [30] P.Kohenberg and w.kohn, *phys. Rev.* 136(1964)B864P.

الجزء التجريبي

الفصل الثاني

الأدوات والطرق التجريبية



II-1- البنية البلورية للمركب ScB_2C_2 :

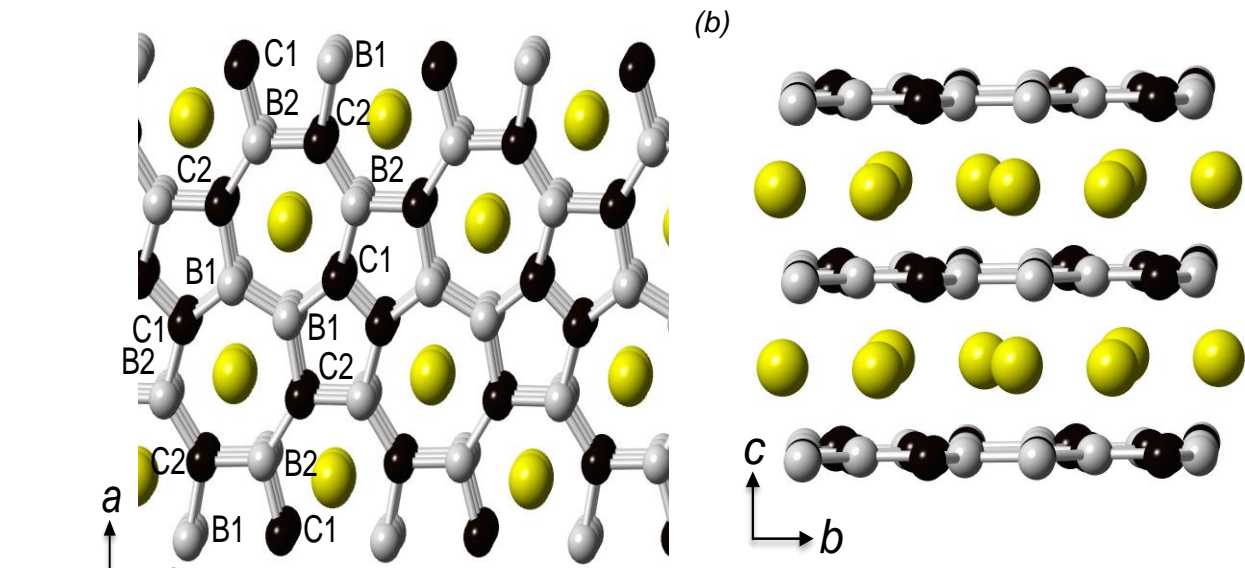
في عامي 1964 و 1965 أجرى سميث و جايلز (Smith et Giles) دراستهما على المركبات من النوع TRB_2C_2 ^[13]، حيث أظهرتا باستخدام الأشعة السينية أن المركب ScB_2C_2 ليس له نفس بنية بوروكربورات اللانثانيدات^[6, 7] (borocarbures de lanthanides)، فـا لمركب ScB_2C_2 الذي يتبلور في الزمرة الفضائية $Pbam$ مستوياته المتكونة من ذرات البور و الكربون التي تتكون من حلقات خماسية وسباعية حيث تتموضع ذرات السكندنيوم (Sc) بين الحلقات السباعية.

إلا أنه في سلسلة عناصر الأرضية النادرة فإن ذرات البور و الكربون تشكل حلقات على شكل ثماني و معين حيث تتموضع المعادن بين الحلقات الثمانية^[13, 8, 25]. اقترح سميث في البداية نموذجا تتناوب فيه ذرات البور و الكربون من أجل المركب TRB_2C_2 ^[26, 7].

يظهر إسقاط المركب ScB_2C_2 اتجاه المحور c كما هو موضح في الشكل^[13] أن في المستويات بور- كربون ترتبط كل ذرة بثلاث ذرات أخرى من أجل تكوين شبكة ثنائية الأبعاد تحتوي على حلقات خماسية و سباعية، حيث تحتوي كل حلقة سباعية على ثلاث ذرات من الكربون و أربع ذرات من البور بينما الحلقة الخماسية تحتوي على ثلاث ذرات من الكربون و ذرتين من البور، فالأبعاد بين الذرات $Sc-B$ و $Sc-C$ تكون متقاربة في القيمة حوالي 2.5Å ، ماعدا المسافة $Sc-C$ تكون أقل بكثير بقيمة 2.403Å .

المسافات بين السكندنيوم و البور يمكن مقارنتها بـ $B-Sc$ 2.528Å في المركب ScB_2C_2 ^[13]. فأغلبية الزوايا الداخلية في الحلقات السباعية تتغير في المجال 123^0-129^0 ماعدا ذرة كربون $C1$ تكون زاويتها مفتوحة أكثر إلى 139^0 .

الشكل 3 : اسقاط المركب ScB_2C_2 وفق المستويين (a) [001] و (b) [100]



ذرة الكربون C1 مرتبطة بذرتي بور B1 و B2 ب 1.518 \AA و 1.543 \AA وذرة أخرى من الكربون C1

بمسافة 1.47 \AA وذرة الكربون C2 مرتبطة بثلاث ذرات بور B1, B2 و B2 بمسافات

$1.610 \text{ \AA}, 1.572 \text{ \AA}, 1.593 \text{ \AA}$ على التوالي، من المهم أن نلاحظ أن الذرة C1 مشتركة بين حلقتي

خماسيتين و حلقة سباعية في حين أن باقي الذرات الغير معدنية تكون مشتركة بين حلقة خماسية و حلقتي

سباعيتين.

الجدول 4: الأبعاد التجريبية بين الذرات في المركب ScB₂C₂.

		المسافة (Å)	الزاوية (°)
C1-	B2	1,543(9)	B(1)-C(2)-B(2) 103,2(5)- 129,2(5)
	B1	1,518(9)	C(1)-B(2)-C(2) 107,4(5)- 123,4(6)
	C1	1,447(12)	C(2)-B(1)-C(1) 108,7(5)
C2-	B1	1,593(9)	B(2)-C(1)-C(1) 110,2(7)
	B2	1,572(9) - 1,610	C(1)-C(1)-B(1) 110,5(7)
B1-	B1	1,611(9)- 1,589(14)	C(1)-B(1)-B(1) 123,9(7)
Sc-	C1	2,403(5)	C(2)-B(1)-B(1) 127,3(7)
	C2	2,517(5)-2,501(5)	B(2)-C(2)-B(2) 127,6(5)
	B1	2,515(5)-2,522(5)	C(2)-B(2)-C(2) 129,2(5)
	B2	2,518(6)-2,496(5)	B(2)-C(1)-B(1) 139,3(6)
	Sc	3,295(3)-3,440(5)	

II - 2- دراسة البنية الالكترونية للشبكة ثنائية الأبعاد B₂C₂

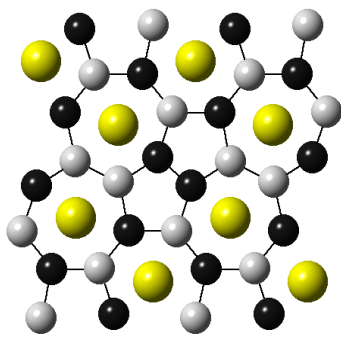
لقد اقترحنا دراسة البنية الالكترونية للمركب ScB₂C₂ سنبدأ الدراسة بالشبكة الفرعية بور / كربون.

لذا نطرح السؤالين التاليين :

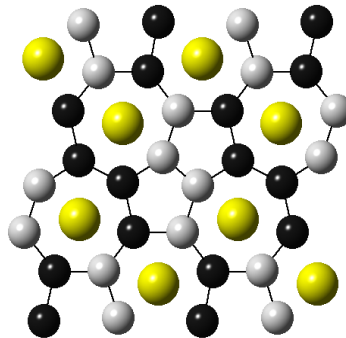
ماهي درجة تأكسد Sc و B₂C₂ ؟

يؤدي الترابط الأيوني البحت بين الذرات المعدنية و الشبكة ثنائية الأبعاد للذرات الغير معدنية الى ³⁻ $(B_2C_2)^{3+}(Sc)^{28,27}$. و لكن من الممكن أنه كالملاحظ بالنسبة للمركبات الاخرى TRB_2C_2 [26, 7], حيث لا يقوم المعدن بنقل الكتروناته بالكامل الى الشبكة الفرعية بور/ كربون. فهناك توزيعات نموذجية عديدة (colorings) لذرات البوروالكربون [29], منها ستة نماذج جد بسيطة وهي ممثلة في الشكل 2.

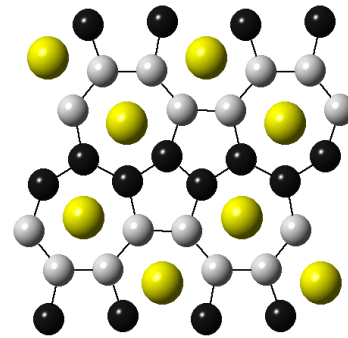
الشكل 4 : الترتيب الهيكلي للنماذج المختلفة (colorings)



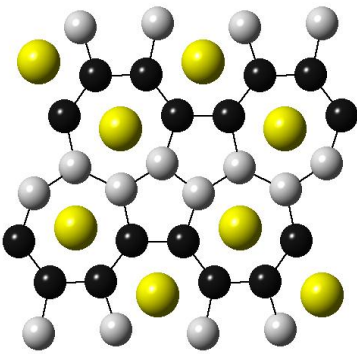
Coloring I



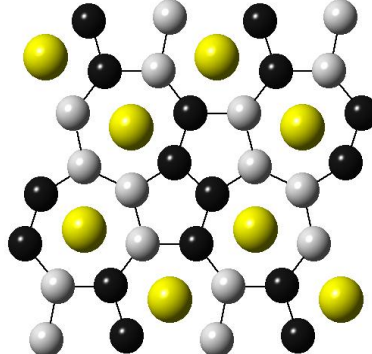
Coloring II



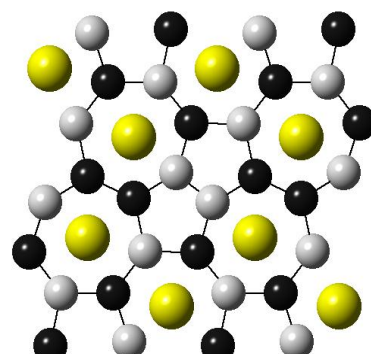
Coloring III



Coloring IV



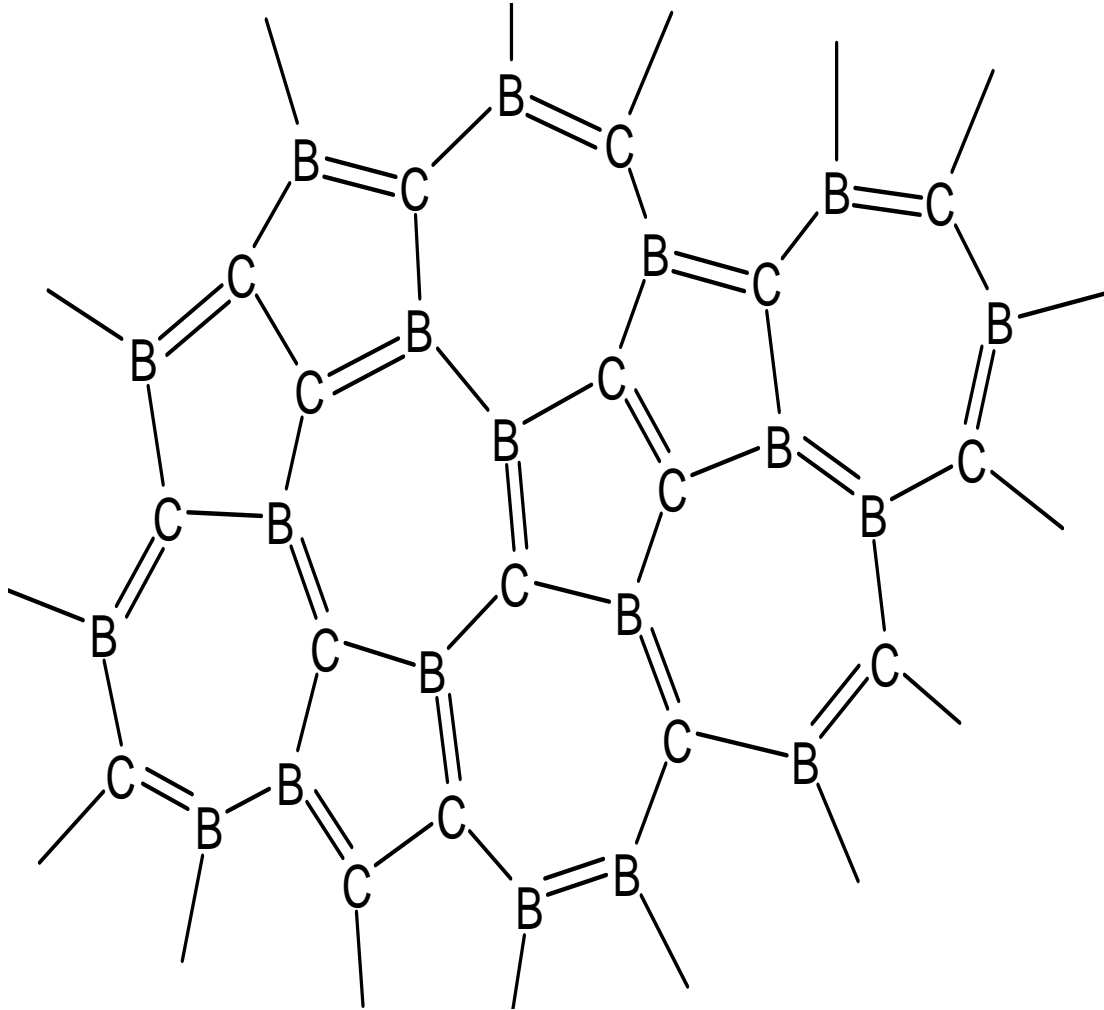
Coloring V



Coloring VI

نلاحظ أن ذرات البور و الكربون تنطبق عليهما قاعدة الثمانيات, من اجل الشحنة $(B_2C_2)^{2-}$ للشبكة الفرعية باعتبار أن الروابط $B-C$, $C-C$, $B-B$ هي روابط بسيطة وثنائية (المخطط 1).

الشكل 5: مثال عن تمثيل لويس للشبكة الفرعية $(B_2C_2)^{2-}$



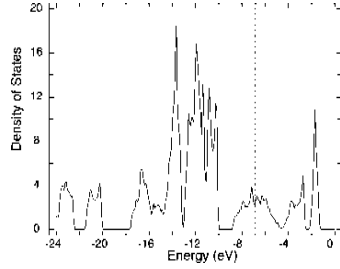
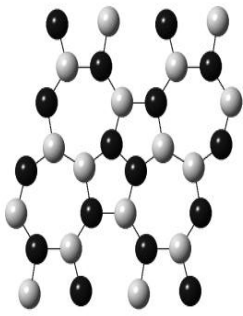
لقد أجريت دراسة نوعية للبنية الالكترونية لهذه النماذج المختلفة باستخدام طريقة هيوكل الموسعة (Hückelétendue). افترضنا الشحنتين -2 و -3 لشبكة الذرات الغير معدنية $B_2C_2^{[29]}$. قيم الطاقة الكلية و مستوى فيرمي لمختلف النماذج مدونة في الجدول 2. أما منحنيات كثافة الحالات (DOS) ممثلة في الشكل 3.

الجدول 5: الخصائص الالكترونية المحسوبة بطريقة Hückel الموسعة للشبكة ثنائية الابعاد $(B_2C_2)^n$

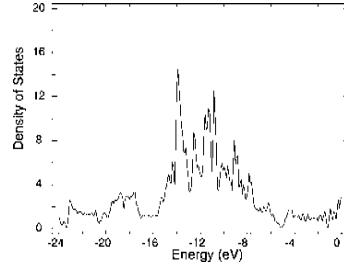
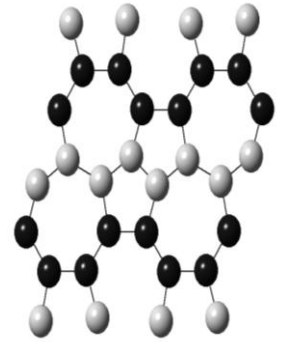
حيث $n = 2, 3$ للنماذج المختلفة

النماذج	$n = 3$		$n = 2$	
	الكلية الطاقة النسبية (eV)	مستوى فيرمي (eV)	الكلية الطاقة النسبية (eV)	مستوى فيرمي (eV)
النموذج التجريبي (I)	0,0	-6,83	0,0	-10,11
النموذج (II)	8,8	-7,94	12,3	-9,01
النموذج (III)	7,3	-7,31	11,0	-9,08
النموذج (IV)	13,4	-7,69	15,7	-8,77
النموذج (V)	7,0	-7,26	9,1	-9,13
النموذج (VI)	1,9	-7,46	3,7	-9,16

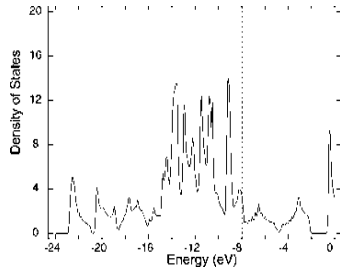
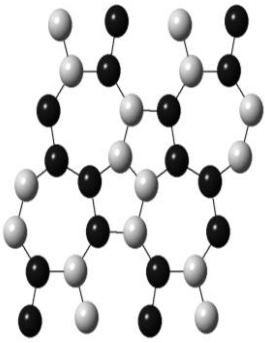
الشكل 6. منحنيات كثافات الحالات (DOS) للشبكة الأنيونية $(B_2C_2)^{3-}$ للنماذج I, II, III, IV, V, VI.



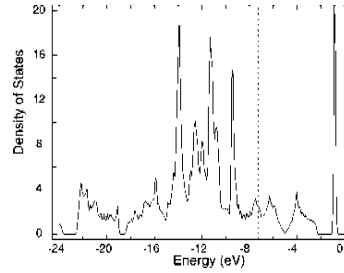
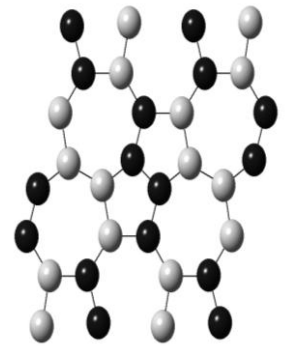
النموذج التجريبي (I)



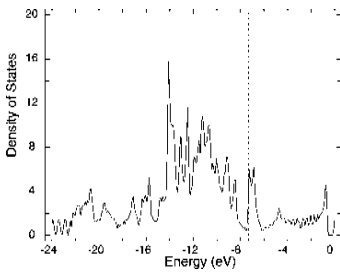
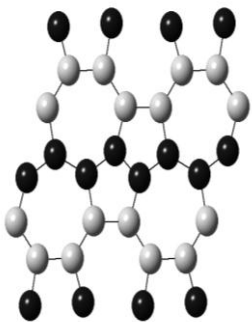
النموذج (VI)



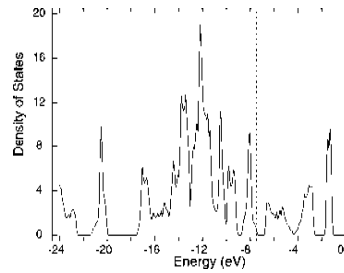
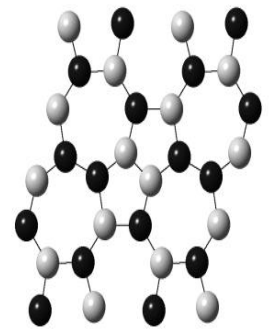
النموذج (II)



النموذج (V)



النموذج (III)



النموذج (VI)

II-2-أ: تحليل نتائج الجدول 2 :

النتائج المعطاة في الجدول 2 تثبت أن الشبكة الأيونية الأكثر استقراراً بالنسبة للشحنة -3 (النموذج الأيوني) تكون في النموذج (I) المتعلقة بالتركيب التجريبي. أما النموذج (VI) تكون الطاقة حوالي 2eV وهي أقل استقراراً.

نستنتج أن النماذج الأكثر استقراراً هي تلك التي بإمكانها التقليل من الروابط B-B و C-C

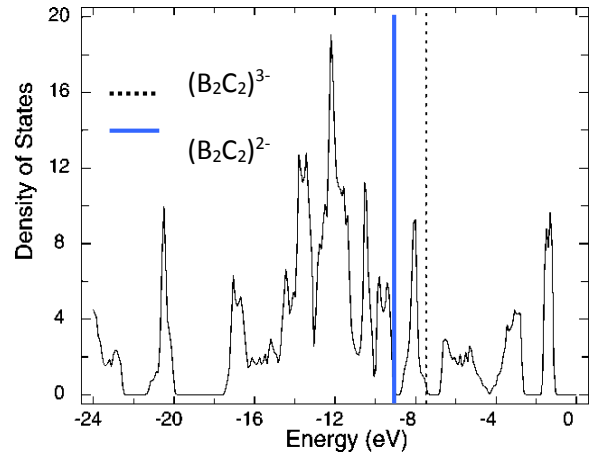
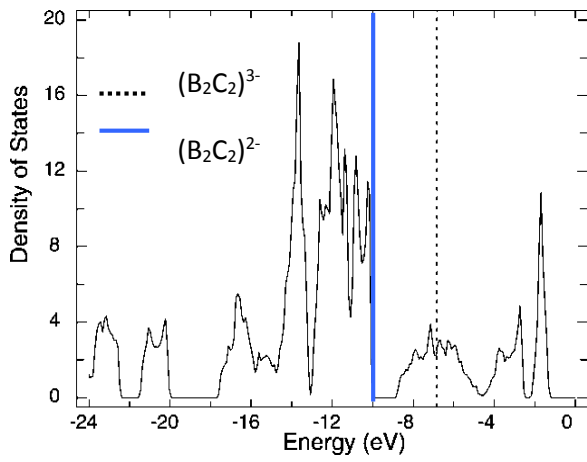
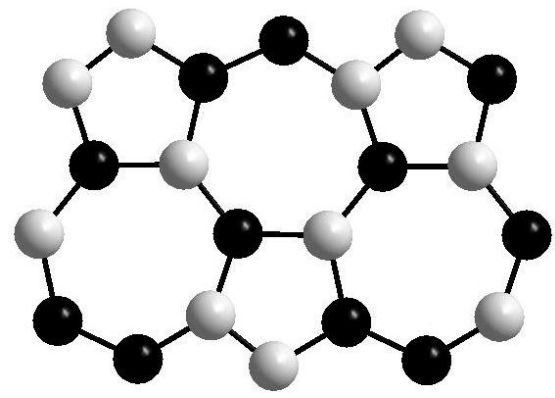
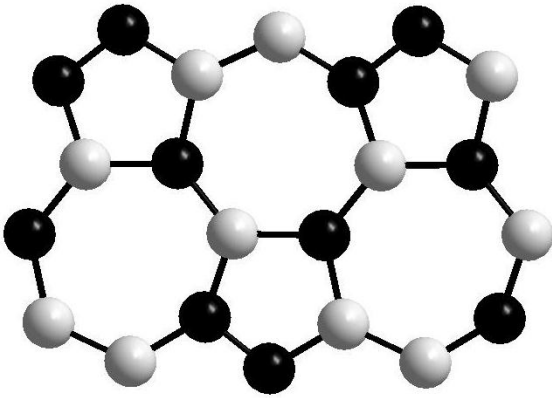
تظهر منحنيات كثافة الحالات للنماذج المختلفة أن مستوى فيرمي في النموذج (I) يقطع كثافة الكترونية عالية وهذا يعطي خاصية معدنية للشبكة الفرعية B/C.

مستويات فيرمي بالنسبة للنماذج (II) و (III) تقع في حد أدنى من كثافة الحالات، أما بالنسبة للنموذجين (IV) و (V) فإن الكثافة الإلكترونية إلى حد ما تكون معتبرة حول مستوى فيرمي ومنه نستنتج خاصية الناقلية بالنسبة للشبكة B/C المعزولة. أما بالنسبة للنموذج الأخير (VI) يظهر منحنى الكثافة نتيجة مختلفة مع وجود مستوى فيرمي في فجوة طاقة كبيرة تصل إلى 0.9eV هذا يشير إلى خاصية شبه ناقل للشبكة الفرعية الافتراضية B/C أنظر الشكل 3.

لقد اعتدنا على تفضيل الهياكل التي تحتوي على فجوة نطاق على مستوى فيرمي و على هذا الأساس، فإن النموذج (VI) يكون مفضلاً على النموذج (I) حتى ولو كان هذا الأخير أكثر استقراراً من ناحية الطاقة. هذا بالنسبة للشحنة -3.

اتضح أنه بالنسبة للشحنة -2 كلا النموذجين شبه ناقلين مع فجوة نطاق تقدر 1.25eV فولط بالنسبة للنموذج (I) و 0.4eV بالنسبة للنموذج (VI). الشكل 4. يوضح دراسة النموذجين بمزيد من التفصيل بالنسبة للشحنتين -2 و -3

الشكل 7: مقارنة بين النموذجين (I) و (VI)



النموذج (I)

$(B_2C_2)^{3-}$ ناقل

$(B_2C_2)^{2-}$ شبه ناقل

النموذج (VI)

$(B_2C_2)^{3-}$

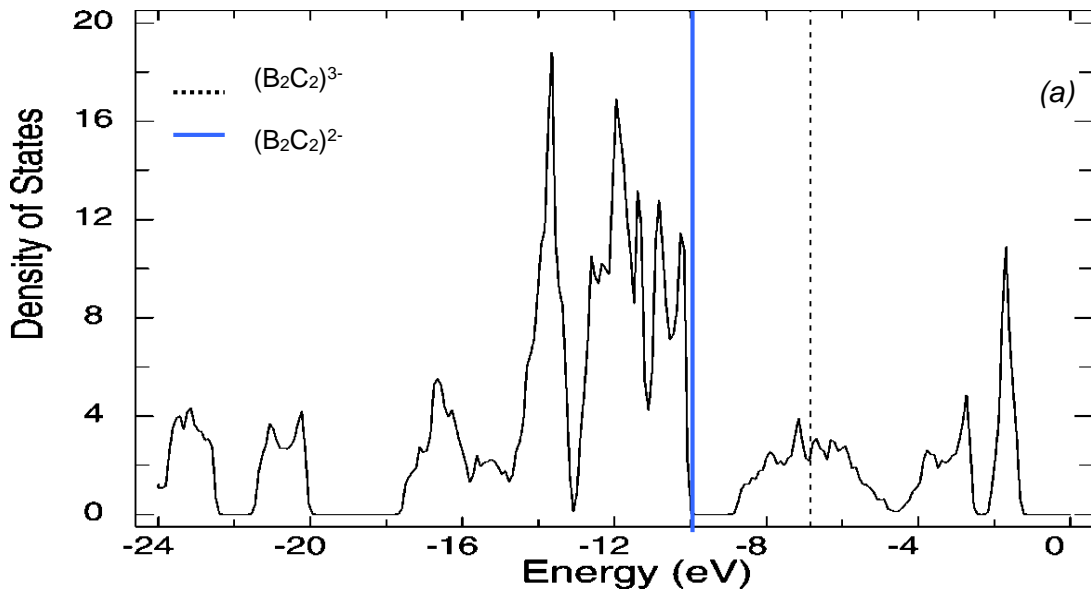
$(B_2C_2)^{2-}$

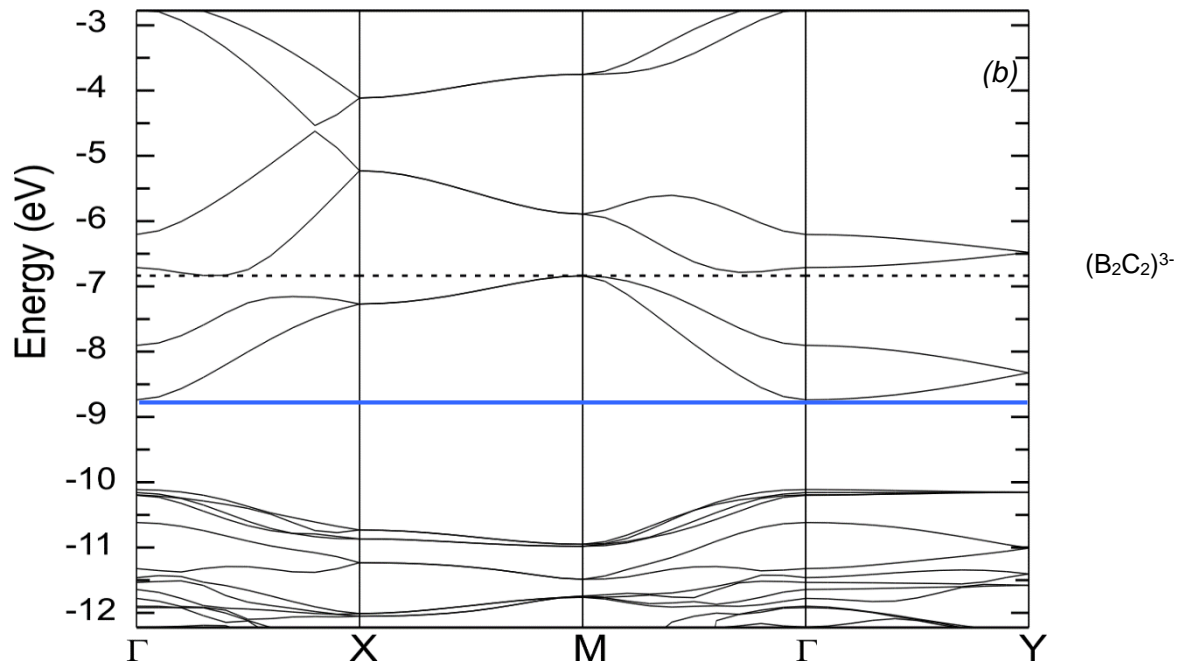
شبه ناقل

II-3- دراسة البنية الإلكترونية للشبكة الفرعية الأنيونية $(B_2C_2)^{n-}$ $n = 2$ et 3

يمثل الشكل 5 منحى كثافة الحالات (DOS) وبنية عصابات الطاقة (Structure de bandes) للشبكة الفرعية ثنائية الأبعاد (B_2C_2) عند 2 و 3- للنموذج (I) حيث يتم عرض مستويات فيرمي لكلا الشحنتين، فعند الشحنة $n = -3$ نلاحظ أن النموذج (I) يحمل خاصية الناقلية أما عند الشحنة $n = -2$ نلاحظ أن النموذج (I) يحمل خاصية شبه ناقل نظرا لوجود ثغرة إلكترونية معتبرة قدرها 1.25 eV وهذا ما يؤكد مخطط بنية عصابات الطاقة.

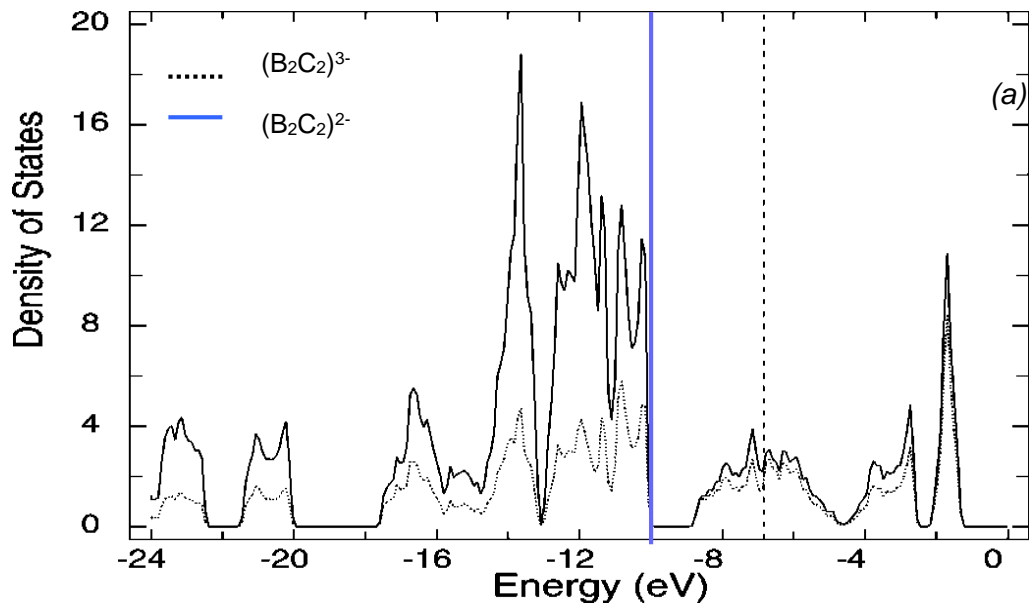
الشكل 8: (a) كثافات الحالات الكلية و (b) بنية عصابات الطاقة للشبكة الفرعية $(B_2C_2)^{n-}$ ($n = 2, 3$) مستويات فيرمي موضحة بالنسبة للشحنتين.

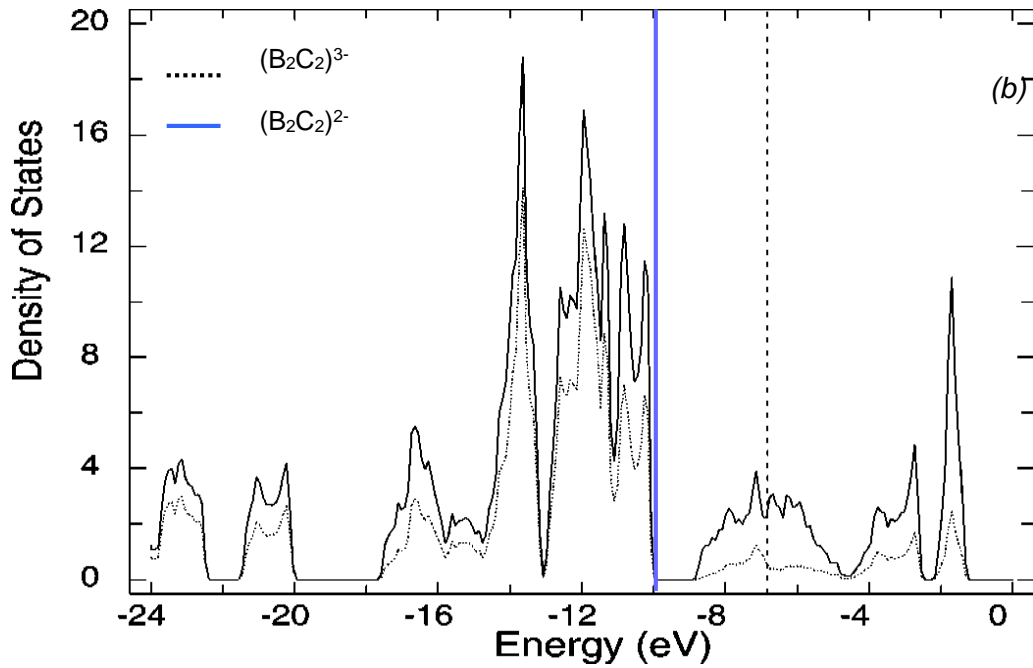




الشكل 9: (DOS) الكلية (خط ممتلئ) و (PDOS) (خط منقطع) للذرات B (a) و C (b) في المركب

ScB_2C_2





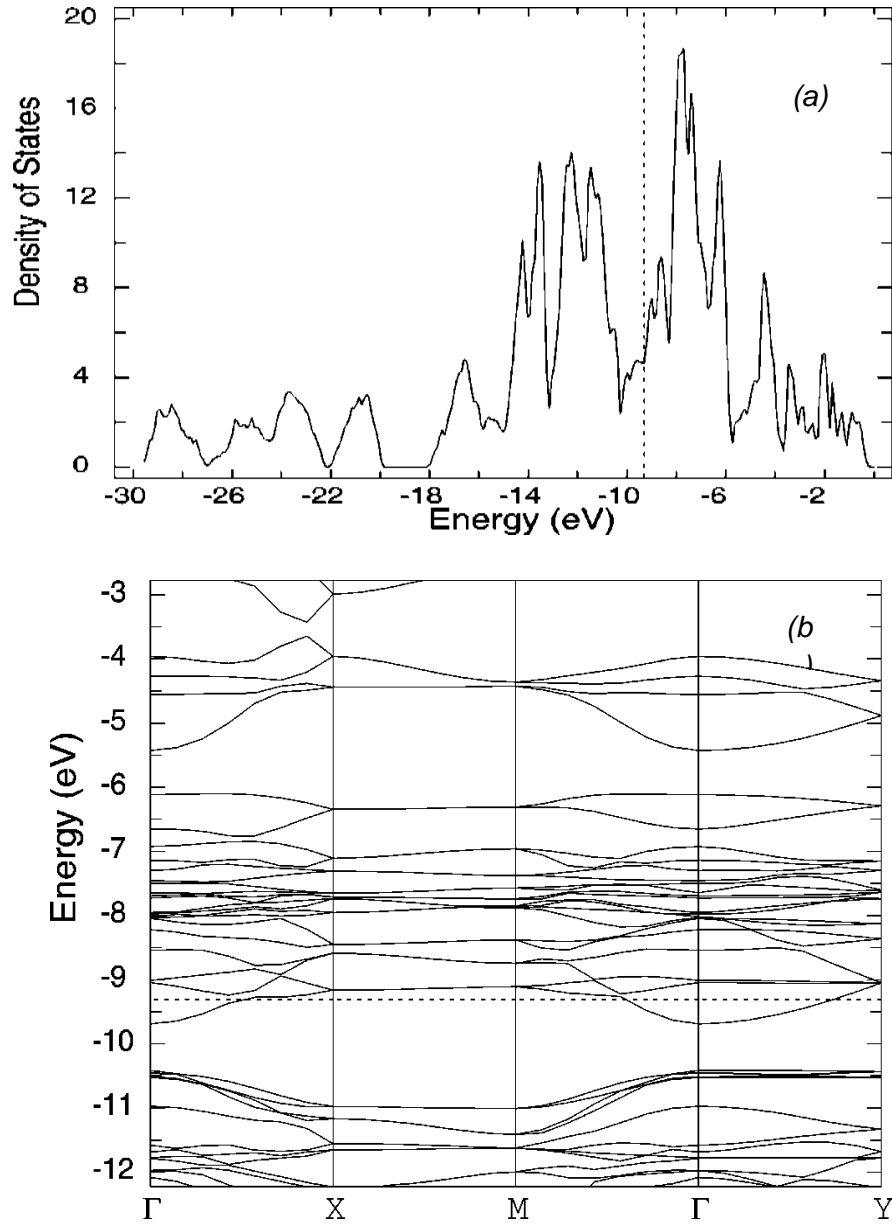
يمثل الشكل 9 كثافات الحالات الجزئية (PDOS) لذرات البور (a) والكربون (b) للشبكة الغير معدنية في المركب ScB_2C_2 حيث نلاحظ مساهمة ضئيلة لذرات B على ذرات C في نطاق التكافؤ تحت مستوى فيرمي على عكس ذلك نلاحظ مساهمة معتبرة لذرات B في نطاق التوصيل من اجل $(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$. وعلى عكس ذلك نلاحظ ان مستوى فيرمي يقطع كثافة حالات بنسبة 80% من البور و 20% من الكربون وهذا راجع للفرق في الكهروسالبية بالنسبة لذرات البور و الكربون.

II-4- دراسة البنية الالكترونية للمركب ScB_2C_2

تم إجراء دراسة الخصائص الإلكترونية (كثافات الحالات وبنية عصابات الطاقة) للمركب ScB_2C_2 وذلك باستعمال طريقة Hückelétendue، ثم حسابات بطريقة دالية الكثافة (DFT) بإستخدام برنامج LMTO-(ASA).

II-5- الحسابات باستخدام بطريقة Hückel الموسعة

الشكل 10: (a) كثافة الحالات الكلية (b) بنية عصابات للمركب ScB_2C_2



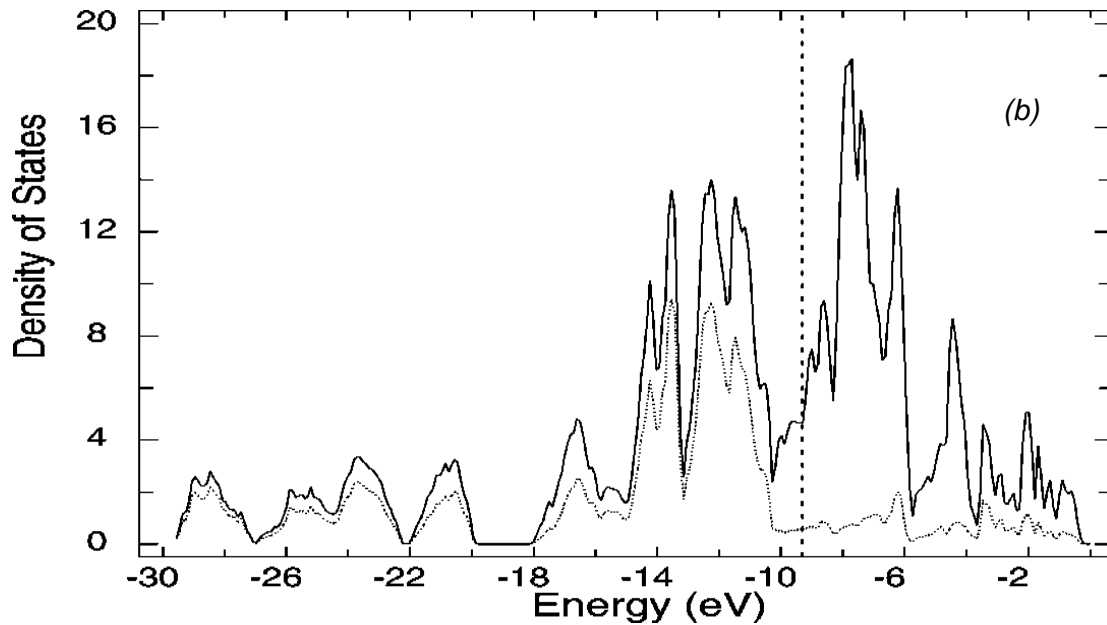
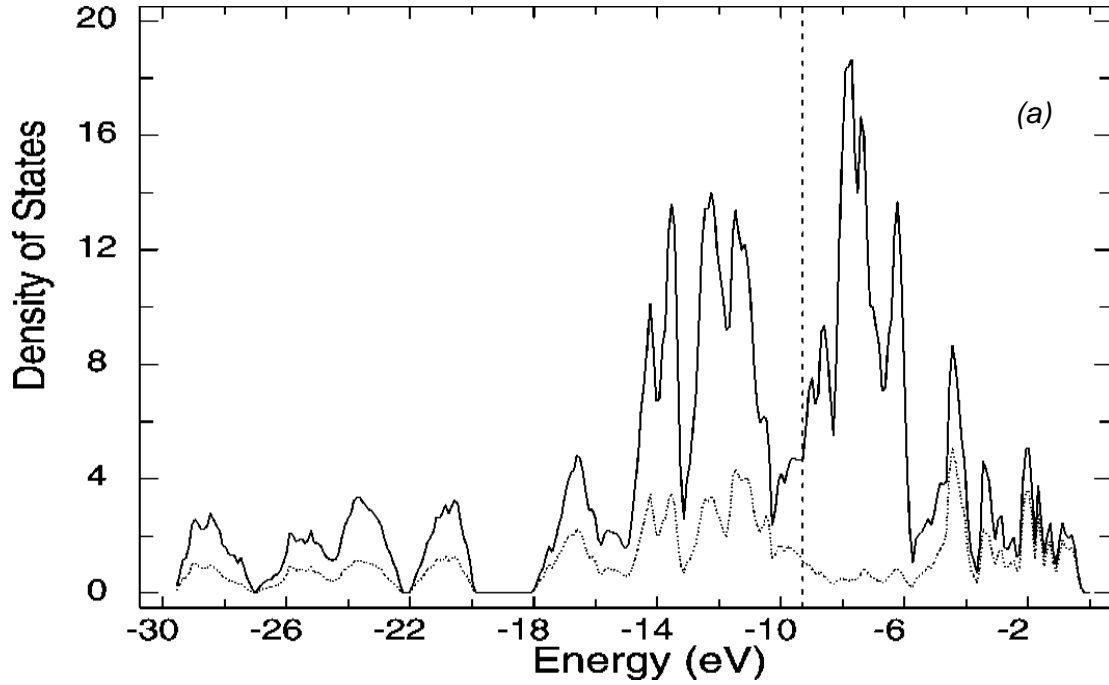
يظهر منحنى كثافة الحالات الكلية للمركب ScB_2C_2 ان مستوى فيرمي يقطع نسبةً معتبرة من

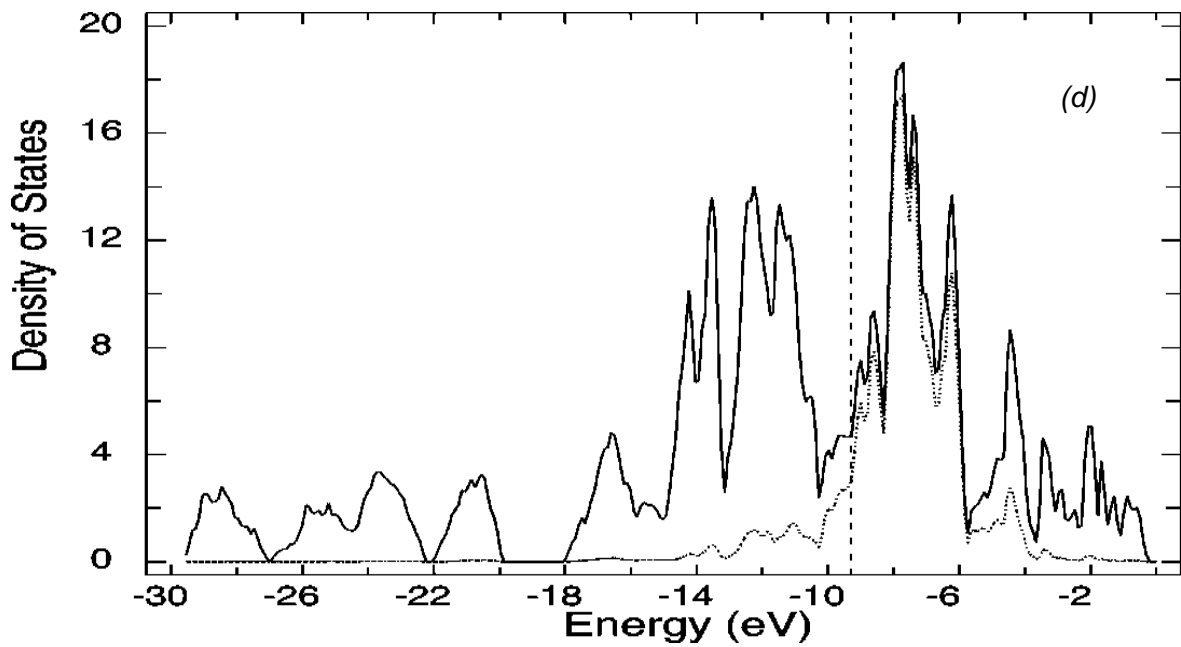
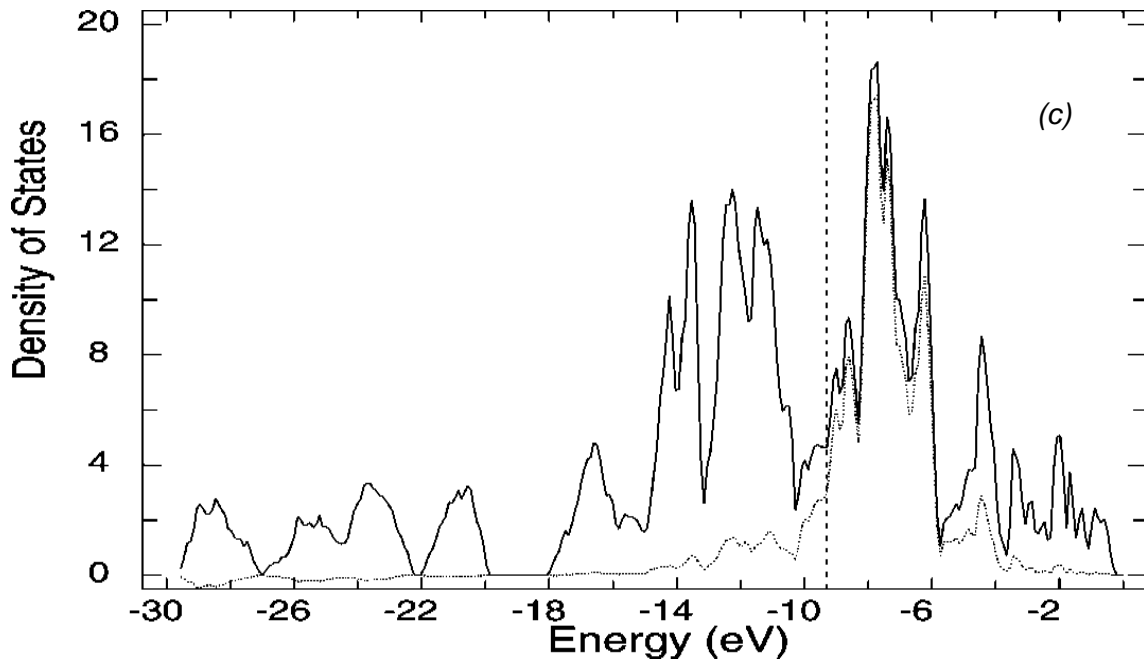
(DOS) وذلك في -9.3eV حيث تكون مساهمة مشتركة بين ذرات البور والكربون والذرات المعدنية ومنه

نستنتج أن المركب ScB_2C_2 ناقل معدني

يمثل الشكل 11 DOS: الكلية (خط ممتلىء) و PDOS (خط متقطع) للذرات (a) B و (c) Sc و (b) C و

3d (d) لذرة Sc في المركب ScB_2C_2





الجدول 6 : الخصائص الالكترونية المحسوبة لمركب ScB₂C₂

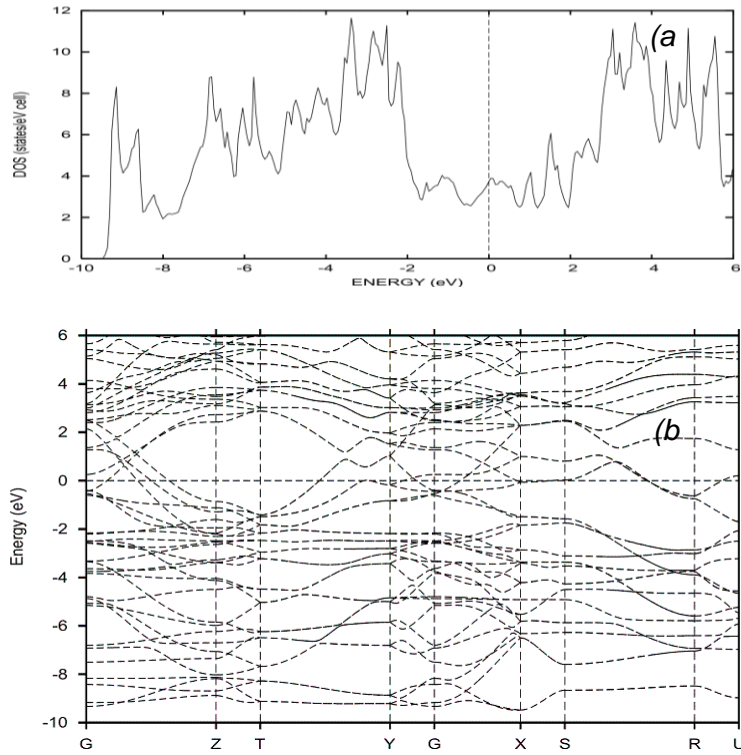
الطاقة الكلية (eV)	-1057,670
مستوى فيرمي (eV)	-9,30
الشحنات الذرية	
B1	+0,00
B2	+0,28
C1	-0,91
C2	-0,21
Sc	+1,84

نلاحظ من خلال الجدول (6) ان توزيع الشحنات غير متجانس على ذرات البور والكربون حيث أن شحنة B1 معدومة بينما B2 موجبة بنسبة ضئيلة أما بالنسبة لذرات الكربون فإن C1 أكثر سالبية من C2 بينما ذرة Sc موجبة بنسبة عالية جدا.

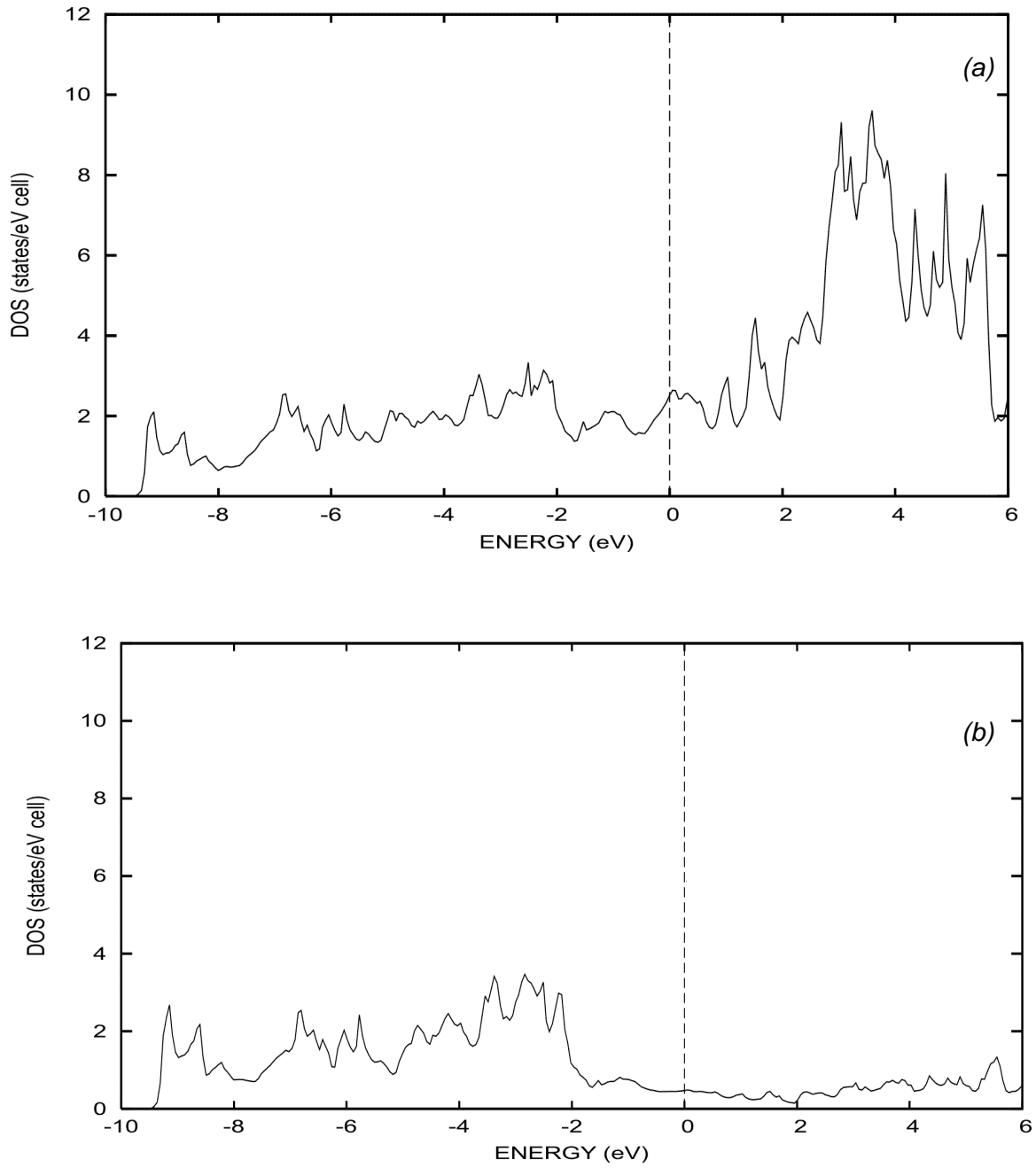
II-6- الحسابات بطريقة دالية الكثافة DFT **II-6-1- دراسة البنية الالكترونية للمركب التجريبي ScB_2C_2**

في منحنى كثافة الحالات الكلية المتحصل عليها الموضحة في الشكل (9) نلاحظ ان مستوى فيرمي يقطع منحنى (DOS) بنسبة معتبرة و ينتج عن ذلك خاصية معدنية قوية لهذا المركب و هذا ما اشارت اليه النتائج المتحصل عليها سابقا بطريقة Hückelétendue. حيث ان منحنيات كثافة الحالات الجزئية لذرات السكانديوم و البور و الكربون الموضحة في الشكلين (10-11) توضح ان مدارات ذرة السكانديوم هي المهيمنة على مستوى فيرمي على عكس ذلك نلاحظ مساهمة ضعيفة لمدارات ذرات البور و الكربون و لذلك نقول ان مستوى فيرمي يقطع منحنى كثافة الحالات بنسبة 80% ذرات معدنية و 20% ذرات غير معدنية .

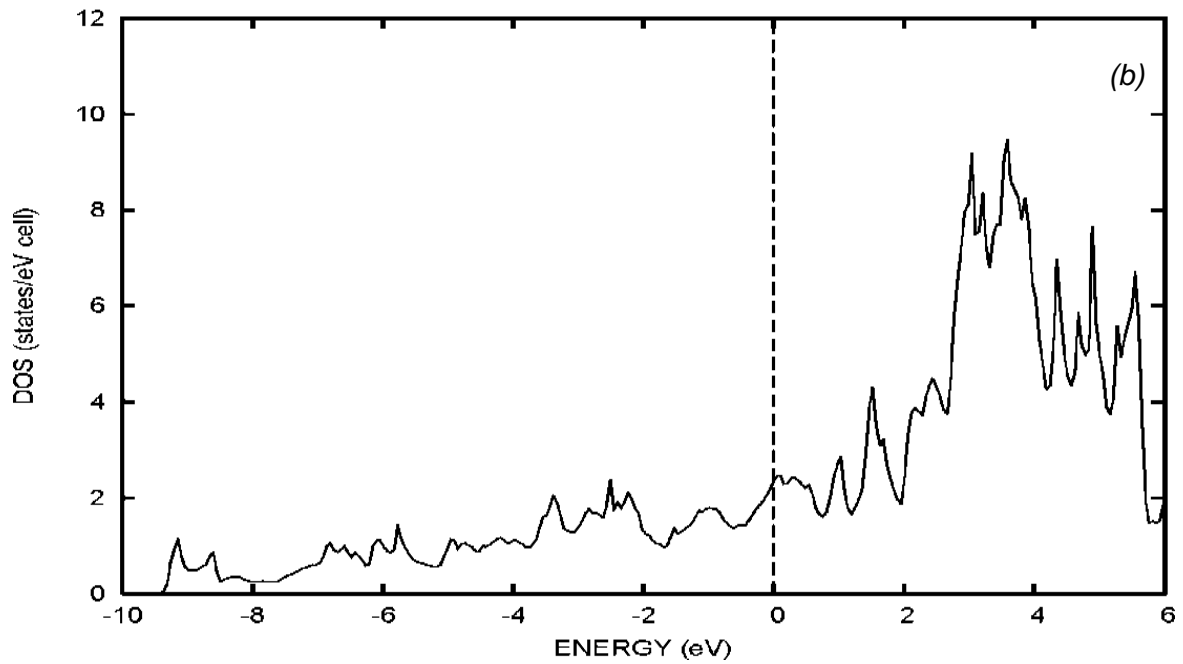
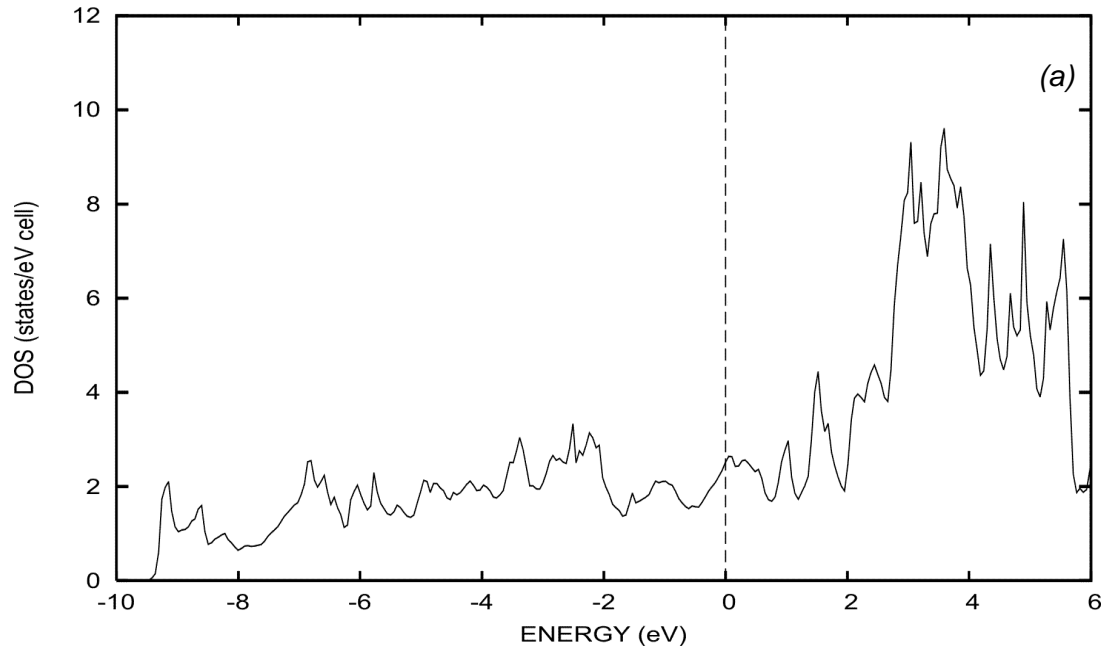
الشكل 12. (a) الكلية DOS و (b) بنية العصابات للمركب ScB_2C_2 المحسوبة ببرنامج $LMTO$.



الشكل 13: (PDOS) للذرات (a) C و (b) B في المركب ScB_2C_2



الشكل 14: $PDOS$ ذرات Sc و للمدارات Sc (3d) المركب ScB_2C_2



II-6-2- دراسة البنية الإلكترونية للمركب ScB_2C_2 المحسن

تم إجراء الحسابات النظرية أيضا على المركب ScB_2C_2 بنفس طريقة DFT لكن باستعمال برنامج (Castep)، هذا البرنامج يعمل على تحسين ابعاد الخلية الاولية (a), (b), (c) وكذلك الحجم وذلك موضح في الجدول (4). تكون أبعاد الخلية المحسنة كالتالي:

($a = 5,268 \text{ \AA}$, $b = 10,162 \text{ \AA}$, $c = 3,49 \text{ \AA}$) والحجم ($V = 187.16 \text{ \AA}^3$) حيث تتحرف عن القيم

التجريبية^[16] بنسبة 1% فقط، فنلاحظ توافق كبير بين الابعاد الذرية المحسوبة والمقاسة تجريبيا أنظر

الجدول 7.

الجدول 7 : مقارنة الابعاد بين الذرات للمركب ScB_2C_2 المحسن والتجربي

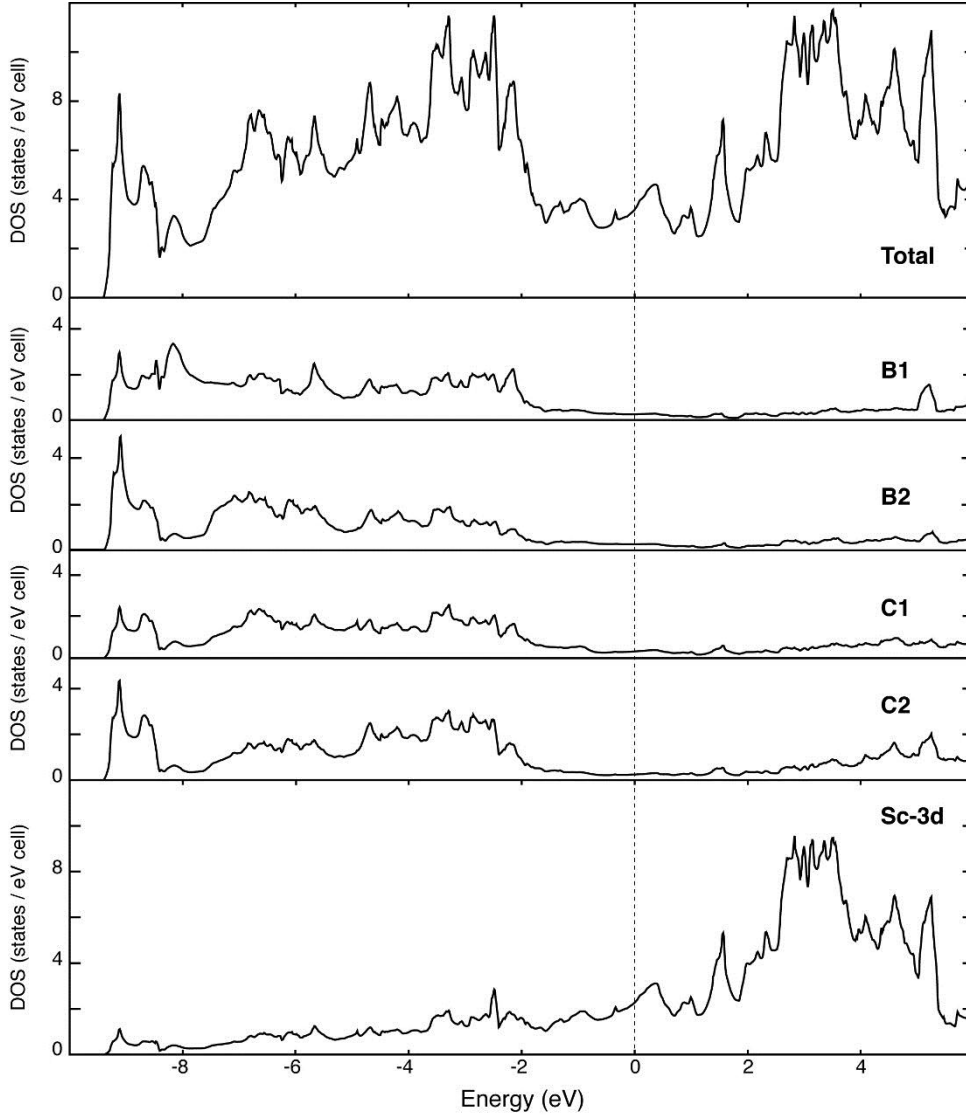
ScB_2C_2						
		المحسن	التجربي			التجربي
C1- B1		1,550	1,518(9)	Sc- C1	2,445	2,403(5)
B2		1,542	1,543(9)	C2	2,535-2,542	2,517(5)-2,501(5)
C1		1,454	1,447(12)	B1	2,558	2,515(5)-2,522(5)
C2- B1		1,607	1,593(9)	B2	2,532-2,569	2,518(6)-2,496(5)
B2		1,579-1,635	1,572(9)-1,610	Sc	3,495	3,295(3)-3,440(5)
B1- B1		1,671	1,611(9)			

الجدول 8: الزوايا الرئيسية المقاسة و المحسنة في المركب ScB_2C_2

المحسن	التجريبي	<i>Angles</i> (°)	المحسن	التجريبي	الزوايا (°)
122,4	123,9	C(1)-B(1)-B(1)	103,2	100,9	B(1)-C(2)-B(2)
127,2	127,3	C(2)-B(1)-B(1)	123,4	122,3	C(1)-B(2)-C(2)
129,8	127,6	B(2)-C(2)-B(2)	108,7	99,6	C(2)-B(1)-C(1)
101,1	103,2	B(1)-C(2)-B(2)	110,2	110,5	B(2)-C(1)-C(1)
128,7	129,2	C(2)-B(2)-C(2)	110,5	109,1	C(1)-C(1)-B(1)
140,4	139,3	B(2)-C(1)-B(1)	107,4	109,0	C(1)-B(2)-C(2)

الشكل 15 : (DOS) الكلية و (PDOS) للذرات في ScB_2C_2 المحسن محسوبة باستخدام طريقة

.LMTO



ان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات الكلية و الجزئية (DOS و PDOS) ل ScB_2C_2 موضحة في الشكلين 14 و 15 تم الحصول على نتائج مماثلة باستعمال برنامج TB-LMTO-ASA للهيكل التجريبي. مستوى فيرمي يقطع نسبة عالية من كثافة الحالات الكلية التي تشير إلى الخاصية المعدنية لهذا المركب، ينقسم منحني (DOS) الى منطقتين رئيسيتين , الأولى تقع تحت مستوى فيرمي و هي منطقة

التكافؤ حيث تكون الهيمنة بشكل رئيسي لمدارات الذرات الغير معدنية، على عكس ذلك فوق مستوى فيرمي

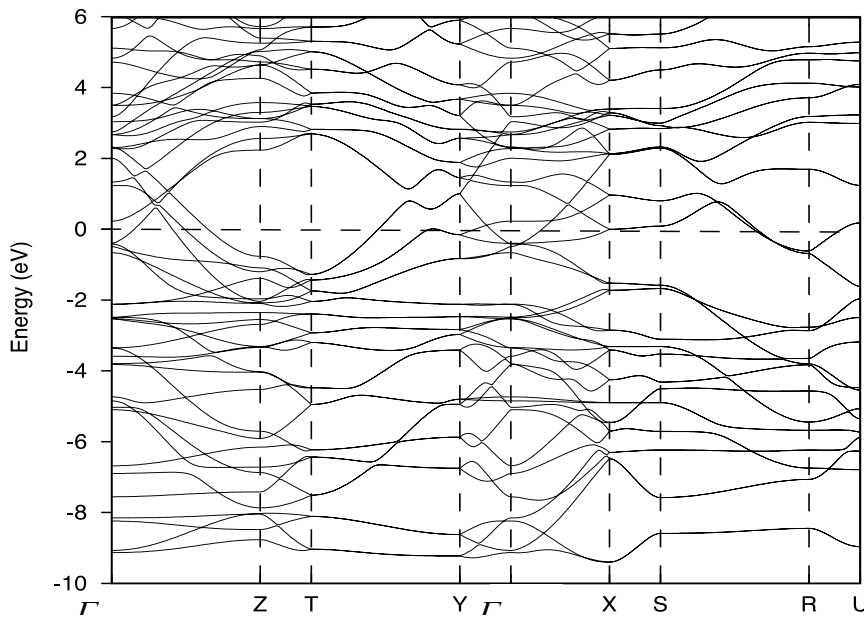
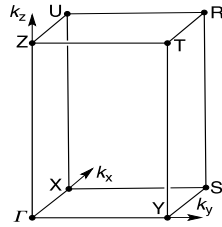
نلاحظ هيمنة مدارات Sc ومساهمة ضعيفة لمدارات الكربون C و البور B.

- ان مشاركة المدارات المعدنية في نطاق التكافؤ بجوار مستوى فيرمي الى جانب مساهمة مدارات

البور/كربون في نطاق التوصيل ينتج عنه تفاعلات تساهمية بين الذرات المعدنية و الذرات الغير معدنية،

حيث تم تأكيد ذلك من خلال منحنيات PDOS لذرات Sc و تأكيد الخاصية المعدنية للمركب

ScB_2C_2 أنظر الشكل 15.



الشكل 16 : بنية عصابات الطاقة للمركب ScB_2C_2 المحسن, المحسوبة بإستخدام طريقة LMTO

المراجع:

- [1] Q. Johnson, G. S. Smith, P. C. Nordine, Acta Crystallogr. 19, 1965, 668.
- [2] P. K. Smith, Thesis, University of Kansas 1964
- [3] J. Inorg. P. K. Smith, P. W. Gilles, Nucl. Chem. 29, 1967, 375.
- [4] E. Ciupitu, A. T. Balaban, C. C. Rentia, Rev. Roum. Chim. 13, 1968, 231.
- [5] J. Inorg. P. W. Gilles, Nucl. Chem. 29, 1967, 375.
- [6] J. Bauer, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, Coord. Chem. Rev. 178, 1998, 723.
- [7] S. Lee, J. K. Burdett, J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 3063.
- [8] S. Lassoued, R. Gautier, J. -F. Halet, in Boron Rich Solids: Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor, N. Orlovskaya, M. Lugovy (eds, (. Springer Science and Business Media V. B., 2011, pp. 95-114
- [9] E. Medvedeva, N. I. Medvedeva, Yu. A. L. Ivanovskii, Dokl. Phys. Chem. 383, 75, 2002

خلاصة عامة

خلاصة عامة

تتكون البنية البلورية ScB_2C_2 من صفائح ثنائية الأبعاد من البور و الكربون تتناوب مع طبقات معدنية للذرات السكندنويم. يحتوي هذا النوع من المركبات على شبكة بور-كربون مكونة من حلقات و سباعية, و هذا يختلف عن العناصر الأرضية النادرة الأخرى حيث تشكل ذرات البور و الكربون عموما صفائح على شكل معين وحلقات ثمانية, ترتبط كل ذرة بثلاث ذرات أخرى, وتحتوي كل حلقة سباعية على 3C و 4B , بينما تحتوي كل حلقة خماسية على 3C و 2B حيث أدت جميع الدراسات النظرية التي أجريت على هذا المركب الى استنتاج مفاده أن بنيته البلورية يمكن تفسيرها في إطار نموذج بسيط للرابطة الأيونية البحتة لشبكة الفرعية المعدنية الكاتيونية Sc^{3+} و أنيونية بور-كربون للشبكة الفرعية $(B_2C_2)^{3-}$. نلاحظ أن ذرات البور و الكربون يمكن أن تتبع قاعدة الثمانيات للشحنة $(B_2C_2)^{2-}$ مع الأخذ بعين الاعتبار الروابط B-B و C-C و B-C تتوافق مع روابط بسيطة و مزدوجة, كما لوحظ بالنسبة للمركبات TRB_2C_2 الأخرى أن المعادن لا ينقل كل إلكتروناته الى الشبكة الفرعية بور - كربون.

هناك توزيعات نموذجية عديدة (Clorings) لذرات البور و الكربون, حيث تظهر الحسابات على أبسط ستة نماذج أن النموذج التجريبي و النموذج الذي تأخذ فيه ذرات البور مكان ذرات الكربون و العكس صحيح هما الأكثر استقرارا بالنسبة للشحنة 3-, تشير دراسة مواضع ذرات B و C في الطبقات اللامعدنية أن النماذج الأكثر استقرارا هي تلك التي تقلل من عدد الروابط B-B و C-C.

تظهر الحسابات التي تم إجراؤها بطريقة ال DFT و طريقة Hückel الموسعة أن المركب ScB_2C_2 له خاصية معدنية.

قائمة الملاحق

مستوى فيرمي (ef)(fermi level)

في فيزياء الجوامد هو مستوى افتراضي لطاقة وضع الكترون في مادة بلورية فهو الكمون الكيم4يائيلالكترونات عند صفر كلفن

يقع مستوى فيرمي بين نطاق التوصيل و نطاق التكافؤ وهو أعلى مستوى طاقة مشغول بالكترون

نظرية الدالية الكثافة (DFT) (DENSITY FUNCTIONAL THEAREM)

ومن الممكن إعادة صياغة المشكلة الخاصة بمعادلة شرودينجر باستخدام النظريات المناسبة و التقريبات الضرورية,لذلك من أجل وصف أنظمة حقيقية لنظام مكون من الكترونات ظهرت نظرية في عمل توماس و فيرمي في عام 1927تستخدم لحساب الكثافة الالكترونية وتعرف هذه النظرية باسم **نظرية الدالية الكثافة**.

دالية الكثافة هي طريقة تشبه طرق abiniitio والطرق الشبه تجريبية من حيث اعتمادها على معادلة شرودينجر ولكن الاختلاف يكمن في الدالة الموجية,أي بدلا من استخدام الدالة الموجية يتم الاستعاضة عنها بالتوزيع الالكتروني مباشرة (دالية الكثافة الالكترونية) ودالية هي عبارة عن دالة ينتج عن حلها دالة أخرى أي دالة الدالة, وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابعة لدالة الكثافة.

كثافة الحالات (DOS)(Overall case density)

كثافة الحالات هي مقدار فيزيائي مهم من أجل فهم الحالات الالكترونية للمادة و تأثيرها على الخصائص الفيزيائية وتسمح لنا أيضا بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة,ولتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ و النقل للمركب المدروس نقوم بتحليل كثافات الحالات الجزئية (PDOS)

برنامج Wien2K

استخدمنا في حساباتنا البرنامج Wien2K وهو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فينا من طرف (B ,K Schwarz , S Trickey , Blaha P) ويعتمد على نظرية الدالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا والكمون الكامل FP – LAPW , وهو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورات, أول اصدار كان سنة 1990 وهو يشهد تطورا سريعا في السنوات الأخيرة حيث أجريت عدة تحديثات على برنامج Wien الأصلي نذكر منها (wien2000 , wien97 , wien93 , wien95) لقد شهد wien2K استخداما كبيرا وهذا راجع لتحسين الكبير الذي عرفته نسخة ولاسيما من حيث السرعة و سهولة الاستخدام, حيث أضيفت له تحسينات متنوعة, فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية في الخواص الفيزيائية.

تعريف بنية العصابات (The structure of energybands)

يحدد نطاق الطاقة في المادة العديد من خصائصها الكيميائية والفيزيائية التي تتعلق بالبنية الذرية والبنية البلورية وخصائصها البصرية لأي مادة صلبة العديد من نطاقات الطاقة .

نظريا فإنه من الممكن للذرة أن تمتلك عدد لا نهائي من مستويات الطاقة ، إلى أن معظم هذه المستويات يقع في مستويات الطاقة تكون عالية بحيث إذا وصل إليها أي إلكترون فإنه سوف يهرب من المادة الصلبة ، ولهذا فإن هذه النطاقات لا تأخذ بعين الإعتبار لكل نطاق عرض مطاق مختلف حسب المدار الذري ينتمي إليه ، وقد تتراكم هذه النطاقات منتج نطاق جيد كبير . يظهر الشكل ناقل أو شبه ناقل مبسط للنطاقات الطاقة في المواد الصلبة التي تعرف ثلاث أنواع من المواد ناقل أو شبه ناقل أو عازل.

الشكل 1: يكون للمعدن نطاق جزئى فارغو جزئى ممتلى بغض النظر عن دراجة حرارة ، ولهذا يكون لها ناقلية عالية . أما المواد الصلبة الأخرى (عوازل أو أنصاف النواقل) فيكون فيها النطاق السفلي المشغول بكامل بالكترونات ، يدعى هذا النطاق بإسم "نطاق التكافؤ" وتدعى إلكترونات التي تشغل هذا النطاق بإسم "إلكترونات النقل" . أما نطاق العلوي الذي تكون فى معظمه غير مشغول يدعى بإسم "نطاق التوصيل" لأن الإلكترونات تتوجد فيه فقط عندما تكون المادة مثارة (بتسخين مثلا) عندها تقوم هذه المواد بنقل التيار الكهربائي . يكون الفرق بين المواد العازلة وأنصاف النقل هو أن فجوة الطاقة بين نطاق التكافؤ ونطاق النقل فى أنصاف النواقل ، وبالتالي يكون من الصعب علي الإلكترونات إنتقال من اهم العوامل التي تساعد الإلكترونات علي الوصول إلي نطاق النقل هو الطاقة الحرارية حيث أن ناقلية انصاف النواقل تعتمد بشكل كبير على درجة حرارة المادة

الملخص

تطرقنا في عملنا هذا إلى دراسة البنية الإلكترونية للمركب SCB_2C_2 حيث يعتبر الفصل الأول كتمقدمة لبوروكربورات الأترية النادرة والفصل الثاني مخصص للدراسة الإلكترونية لهذا المركب الذي يحتوي على شبكة من البور والكربون والهدف من هذه الدراسة هو معرفة الخاصية التي يحملها المركب من حيث الناقلية أو شبه الناقلية أو العازل ومعرفة هذه الخاصية إعتمدنا على طريقتين؛ أولاً: طريقة هيوكل الموسعة حيث تطرقنا في هذه الطريقة إلى دراسة منحنيات الكثافة الكلية وبنية العصابات للمركب وأظهرت لنا النتائج أن مستوى فيرمي يقطع كثافة إلكترونية عالية وهذا مايعطي خاصية معدنية للمركب.

ثانياً: طريقة دالية الكثافة (DFT): (DENSITY FUNCTIONAL THEAREM).

في هذه الطريقة قمنا بدراسة البنية الإلكترونية للمركب التحريبي فتطرقنا إلى منحنيات الكثافة الكلية وبنية العصابات لكن بإستعمال برنامج (Castep) الذي يعمل على تحسين أبعاد الخلية، وقد توصلنا إلى نفس النتائج المتحصلة عليها بنفس الطريقة السابقة وفي الأخير نستنتج أن المركب SCB_2C_2 يحمل الخاصية المعدنية.

الكلمات المفتاحية: دالية الكثافة (DFT : Density function thearem) ، مستوى فيرمي (Fermi level) ، كثافة الحالات الجزئية (PDOS : Density of partial syates)، كثافة الحالات الكلية (DOS : Overall case density)، بوروكربورات.

Abstract :

In our work, we dealt with the study of the electronic structure of the compound SCB_2C_2 , so that the first chapter is an introduction to rare earth borocarbures and the second chapter is devoted to the electronic study of this compound that contains a network of boron and carbon. To find out this feature, we relied on two methods; First one the extended Huekel method, where we studied in this method the total density curves and the bands structure of the compound. The results showed us that the Fermi level cuts a high electronic density, and this gives a metallic property to the compound.

The Second method is about Functional Density (DFT): DENSITY FUNCTIONAL THEAREM, In this method, we studied the electronic structure of the experimental compound, so we touched on the curves of the total density and the structure of the neurons, but using the Castep program, which works on improving the dimensions of the cell. We reached the same results obtained in the same previous method, and in the end we conclude that the compound SCB_2C_2 has the metallic property.

Key words: density function (DFT: Density function thearem), Fermi level, density of partial states (PDOS: Density of partial syates), density of total states (DOS: Overall case density), borocarbureate.