

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: بالرابح فتيحة، صدوقي ايمان

بـعـنـوان

Etude de la liaison chimique dans des borures de terres -rares

نوقشت علنا يوم: 2022/06/12

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	أستاذ محاضر - أ. جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	دغموش مسعودة
مناقشا	أستاذ محاضر - أ. جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	بالفار محمد الأخضر
مشرف	أستاذ محاضر - أ. جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	لسود سهيلة
مساعد مشرف	أستاذ محاضر - أ. جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	زنخري الويزة

السنة الجامعية : 2021 / 2022

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسله)

صدق الله العظيم

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه، الحمد لله بأسمائه الذي لا إله إلا هو، فلا حدود
لحمدك وصلّى الله

وسلم على أشرف المرسلين، ومعلم المعلمين الذي بلغ الرسالة وأدى الأمانة، ونصح الأمة
إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى سر وجودي وسبب حياتي الى الينبوع الذي لا يمل العطاء

إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى والدتي الحبيبة

إلى سند كتفي الذي سعى وشقى لأنعم بالراحة الذي لم يبخلني بشيء لأصل لهذا اليوم
العظيم في حياتي والدي العزيز "محمد السعيد"

إلى كل من حبههم يجري في عروقي لفؤاد اخوتي "نسيمة، عفاف، ووداد، دنيا و إقليمة "

إلى ثمرة العائلة ورمز العز أخي "فارس"

إلى كل من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح و الإبداع إلى من تكاتفنا يدا بيد
نقطف الزهرة وتعلمنا (امال ، فاطمة الزهراء، ومريم و كوثر وسارة).

إلى كل من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر و عبارات من اسمي واجلى عبارات
في العلم الى اساتذتنا الكرام من الابتدائي الى يومنا هذا.

الإهداء

إلى أعز وأغلى إنسانة في حياتي، إلى التي أنارت دربي بنصحها

فكانت بحرا صافيا يجري بفيض الحب والبسمة

إلى من زينت حياتي بضياء البدر، وشموع الفرح

إلى من منحني القوة و العزيمة، لمواصلة الدرب

فكانت سببا في مواصلة دراستي

إلى من علمتني الصبر والاجتهاد

إلى الغالية على قلبي أمي

إلى زوجي الغالي

بالرابع فنيحة،

التشكرات

إن الشكر والحمد لله احمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه .

كما جاء في الأثر من لا يشكر الناس لا يشكر الله

أتقدم بجزيل الشكر وأسماء التقدير الى أستاذتي الفاضلة سهيلة لسود على تحملها أعباء هذا الإشراف في اتمام هذا العمل وعلى دعمها العلمي والمعنوي وإرشادنا ومتابعتنا لهذا العمل حتى إتمامه والمعنوي فجزاها الله خيرا.

كما اتوجه بتحيةة احترام وتقدير للأساتذة الافاضل اعضاء لجنة المناقشة الذين شرفونا بقبولهم مناقشة هذه المذكرة وافادتنا بتصحيحاتهم .

والشكر الموصول ايضا الى رئيس القسم والى جميع اساتذة قسم الكيمياء .

وكل الامتنان لمن ساعدنا في هذا العمل ودعمه ولو بدعاء .

جزاكم الله خيرا ووفقكم وسدد خطاكم جميعا.

إيمان وفتيحة

الفهارس

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
01	العائلات المختلفة من بوريدات العناصر الأرضية النادرة TRBX. حساب CEV مع اخذ 3 الكترولونات تكافؤ من اجل TR.	14
02	البوريدات الثنائية للمعادن الانتقالية .	17
03	مختلف المركبات الثلاثية التي تتبلور في الأنواع الهيكلية $YCrB_4ThMoB_4Y_2ReB_6$	23
04	الإبعاد بين الذرات في المركب $YCrB_4$	39
05	المقارنة بين خلايا الوحدة للهياكل المحسنة و التجريبية .	43
06	المسافات بين الذرات الرئيسية المحسوبة التجريبية في المركب $YCrB_4$	43
07	الأبعاد بين الذرات في المركب $ThMoB_4$	47
08	مقارنة بين المركب المحسن و المركب التجريبي	51
09	مقارنة الابعاد بين الذرات للمركب $ThMoB_4$ المحسن و التجريبي	51
10	الابعاد بين الذرات للمركب $TmAlB_4$ من نوع $YCrB_4$ المحسن والتجريبي.	54
11	الابعاد بين الذرات للمركب $TmAlB_4$ من نوع $ThMoB_4$ المحسن والتجريبي	55
12	مقارنة بين المركب المحسن والمركب التجريبي	57

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
01	icosohedral B_{12}	10
02	α -rhombohedral B_{12}	11
03	مجسم ل β -rhombohedral B_{105}	11
04	الشكل التآصلي γ - B_{28}	12
05	(a) البنية الهيكلية للمركب AlB_2 ، (b)التنسيق الهندسي للمعدن في هذا المركب.	15
06	(a)بلورة الغرافيت و (b) بنيته الهيكلية	15
07	التركيب البلوري للمركب MgB_2 .	16

الفهارس

18	(1) التركيب البلوري و (2) خلية الوحدة للمركب Ta_3B_4 .	08
19	سلسلة البور المتعرجة الموجودة في البنية الهيكلية MB.	09
19	التركيب الهيكل ل $TRRh_3B$ (TR=La ، Gd، Lu و Sc)	10
20	التركيب الهيكل للمركب $CePt_2B$	11
20	التركيب الهيكل للمركب $CePt_3B$	12
21	التركيب الهيكل للمركب YIr_3B_2 .	13
22	التركيب الهيكل للمركب $Ce_2Ir_5B_2$	14
24	البنية البلورية لكل من (a) $TRAlB_4-\alpha$ ، $TRAlB_4-\beta$ ، TR_2AlB_4 (c) و (d) TRB_2 ، TR (لون رمادي) و AL (لون اسود) ، B (لون ابيض).	15
25	البنية البلورية لشبكة سداسية من النوع α و β .	16
25	الهيكل البلوري للمركب $YbAlB_4-\beta$.	17
26	الهيكل البلوري للمركبين $YbAlB_4-\alpha$ و $YbAlB_4-\beta$.	18
26	اسقاط لشبكة البور في المستوى ab للمركبين $YbAlB_4-\alpha$ و $YbAlB_4-\beta$.	19
38	الاسقاطات في المستويين ab (العلوي) و bc (السفلي) للترتيب الهيكل ل $YCrB_4$.	20
39	إسقاط المركب $YCrB_4$ في المستويين ab و bc	21
40	الخلية الأولية للمركب $YCrB_4$.	22
41	DOS الكلية و (b) بنية عصابات الطاقة للمركب $YCrB_4$	23
42	PDOS للذرات $y(a)$ و $cr(b)$ في المركب التجريبي $YCrB_4$	24
44	PDOS للمدارات (a) و $4d(b)$ لذرات Y و $3d(c)$ لذرات Cr في المركب $YCrB_4$.	25
45	اسقاط للمركب $ThMoB_4$ وفق المستويين ab و bc	26
46	الخلية الأولية للمركب $ThMoB_4$	27
47	DOS(a) الكلية و (b) هيكل العصابات للمركب $ThMoB_4$	28
48	PDOS للذرات $Th(a)$ و $Mo(b)$ و $B(c)$ في المركب التجريبي $ThMoB_4$	29
49	PDOS للمدارات $5F(a)$ و $6d(b)$ لذرات Th و $4d(c)$ لذرات Mo في المركب المحسن $ThMoB_4$	30
50	DOS الكلية و (b) بنية عصابات الطاقة للمركب المحسن $ThMoB_4$ محسوبة	31

الفهارس

	برنامج WIEN2K	
52	(a) الاسقاط في المستوي ab و (b) الخلية الاولية للمركب $TmAlB_4$ من نوع $YCrB_4$.	32
53	(a) الاسقاط في المستوي ab و (b) الخلية الاولية للمركب $TmAlB_4$ من نوع $ThMoB_4$.	33
53	منحنيات (DOS) الكلية للمركب المحسن $TmAlB_4$ المحسوبة برنامج WIEN2k (a) النوع- α و النوع- β .	34
55	بنية عصابات الطاقة للمركب المحسن $TmAlB_4$ المحسوبة باستخدام برنامج WIEN2k للنوعين α و β .	35
56	منحنيات (DOS) الكلية للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة برنامج WIEN2k (a) النوع- α و النوع- β .	36
57	بنية عصابات الطاقة للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة باستخدام برنامج WIEN2k للنوعين α و β .	37
58	منحنيات (DOS) الكلية للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة برنامج WIEN2k (a) النوع- α و النوع- β .	38
59	بنية عصابات الطاقة للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة باستخدام برنامج WIEN2k للنوعين α و β .	39
59	(PDOS) للذرات B، Al، Tm في المركب $TmAlB_4$ (a) النوع- α و (b) النوع- β .	40

الفهارس

فهرس المحتويات

I.....	الإهداء.....
II.....	التشكرات.....
III.....	قائمة الجداول.....
IV.....	قائمة الأشكال.....
V.....	فهرس المحتويات.....
7.....	الفصل الأول عموميات حول بوريدات المعادن النادرة.....
8.....	مقدمة عامة:.....
9.....	1-البور:.....
9.....	2- خصائص البور:.....
10.....	3-الأشكال البلورية للبور النقي:.....
11.....	1-3- النوع α - rhombohedral B_{12}
11.....	2-3- النوع β -rhombohedral- B_{105} :.....
12.....	4-مركبات البور:.....
13.....	5-أنواع الروابط الكيميائية:.....
13.....	2- البوريدات الثنائية:.....
13.....	1-2- بوريدات العناصر الارضية النادرة:.....
14.....	1-1-2- البنية البلورية من نوع AIB_2 :.....
16.....	2-2- بوريدات المعادن الانتقالية:.....
18.....	2-2-1- التركيب البلوري للمركب Ta_3B_4 :.....
19.....	2-2-2- التركيب البلوري للمركب FeB و CrB :.....
19.....	3-البوريدات الثلاثية للعناصر الارضية النادرة والمعادن الانتقالية:.....
24.....	1-3- بوريدات من نوع $ThMoB_4$ و $YCrB_4$:.....

الفهارس

27	4- المراجع:
27	الفصل الثاني دراسة نظرية بوريدات الارض النادرة من صيغة $MM'B_4$
33	1- الدراسة البلورية للمركب $YCrB_4$:
35	2- دراسة DFT:
35	1-2- دراسة البنية الالكترونية للمركب التجريبي $YCrB_4$:
37	2-2- دراسة الهيكل الالكتروني للمركب $YCrB_4$ المحسن:
40	3- الدراسة البلورية للمركب $ThMoB_4$:
43	1-3- دراسة DFT:
43	3-1-1- الدراسة الهيكلية الالكترونية للمركب التجريبي $ThMoB_4$:
45	3-1-2- دراسة الهيكل الالكتروني للمركب $ThMoB_4$ المحسن:
47	4- دراسة بلورية للمركب $TmAlB_4$:
48	4-1- البنية الهيكلية من نوع α :
49	4-2- البنية الهيكلية من نوع β :
51	5- دراسة DFT:
51	5-1- دراسة البنية الالكترونية للمركب $TmAlB_4$ المحسن:
53	5-2- دراسة البنية الالكترونية للمركب $TmAlB_4$ التجريبي:
55	6- المراجع:
	الخاتمة
58	الملحق
60	ملخص:

الفصل الأول

عموميات تحول بوريدات المعادن النادرة

مقدمة عامة:

يتطور علم البلورات يوما بعد يوم اذ ظل العلماء لسنوات يدرسون البلورات من حيث قياسات الزوايا والسطوح ، أما معلومات التركيب الداخلي و الروابط . فهي قليلة جدا رغم وجود دراسات عن تركيب البلورات بأنها عبارة عن ترتيب دوري منتظم لوحدة معينة قد تكون ذرة أو جزيئة والأبعاد بينها عبارة عن أنغستروم واحد أو اثنين . حيث يعتبر عنصر البور قليل الوفرة على سطح الأرض ، و يوجد في الغالب على شكل معادن البورات من خلال اتحاده مع الاكسجين ، يكون البور على شكلين شكل بلوري وهو عبارة عن مادة صلبة ذات اللون الأسود وتكون رديئة التوصيل الكهربائي و على شكل اللابلوري وهو عبارة عن مسحوق بني . اشتقت كلمة البورون من كلمة بورق وسمي على وزن كلمة كربون لاشتراكهما في نفس الخواص اكتشف لأول مرة عام 1808 من قبل لوي جاك تينار (Louis Jacques Thénard) من خلال عملية الاختزال لمركب ثلاثي أكسيد البورون بواسطة البوتاسيوم ، وفي عام 1809 استطاع همفريديفي (Humphry Davy) عزله من خلال عملية التحليل الكهربائي لحمض البوريك . في عام 1824 قام يونس ياكوبيرسيلوس (Jons Jacob Berzelius) بتحديد البورون كعنصر . وتمكن فاينتراوب (Vaintraube) بعد ذلك في عام 1909 بالحصول على الشكل النقي للبور من خلال اختزال ثلاثي أكسيد البور بالهيدروجين . يصنف البور كعنصرانادرالوجود في القشرة الأرضية ، ويتوفر باتحاده مع الأكسجين ، يظهر في الطبيعة على شكل أملاح بورات منحلّة او حمض البوريك أو في صورة معادن ، يتوفر معدن البور بشكل كبير في غرب تركيا و أيضا الولايات المتحدة الأمريكية وبكميات قليلة في كل من المانيا والأرجنتين . يوجد اكثر من 200 مركب بوريد ثنائي ، وحوالي 800مركب ثلاثي والتي تظهرها ثراء كبيرا . يمكن تصنيف هذه الأبنية المختلفة الى عدة عائلات كبيرة وفقا لابعاد شريحة البورون الفرعية التي تميل الى الانخفاض عندما يزيد تركيز البورون . تمت مصادفة ترتيبات ثلاثية الأبعاد مختلفة ، من المهم ملاحظة أنه مهما كان الترتيب ، فان المسافات B-B تختلف قليلا وتصل الى 1.8 Å . تمت دراسة كيمياء البوريدات الحالة الصلبة على نطاق واسع في السنوات الأخيرة نظرا لخصائصها الهيكلية والفيزيائية ترتبط هذه الخصائص ارتباطا وثيقا بقوة الربط بين أشباه الفلزات والتي غالبا ما تشكل بنية صلبة للغاية .

الفصل الأول:

عموميات حول بوريدات المعادن النادرة

1- البور:

البور هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري ينتمي البور الى المجموعة IIIA واعدده الذري يساوي 5 التي تتميز بالتعقيد والإثارة للجدول منذ اكتشافه عام 1808⁽¹⁾ و يعد من العناصر (وتنشأ تعقيداته كونه عنصر يتوسط الجدول الدوري إذ تتراوح صفاته بين الصفات المعدنية و اللامعدنية، فكونه يمتلك ثلاثة الكترونات تكافؤية ترجح كفته نحو الصفات المعدنية إلا أن توضع هذه الإلكترونات ينشأ صفات لامعدنية في الوقت نفسه . لذا يمكن أن يتغير سلوك البور عن طريق التحكم بعوامل الحرارة والضغط و وجود الشوائب^[1].

الرمز	B
الكتلة الذرية	10.811 غ/مول
نقطة الانصهار	2949 ك، 2076 س ⁰
نقطة الغليان	4200 ك، 3927 س ⁰

The image shows a periodic table with the Boron family (groups 13, 14, and 15) highlighted in blue. An arrow points from the label "Boron family" to this group. The elements in the Boron family are Boron (B), Aluminum (Al), Gallium (Ga), Indium (In), and Thallium (Tl). The periodic table also shows other groups and elements, with the Boron family elements highlighted in blue.

2- خصائص البور:

يتميز البور بسبب تركيبته الفريدة بعدة خصائص جعلته من العناصر الأكثر أهمية في الكيمياء اللاعضوية فهو ناقل جيد للحرارة لكنه يعد رديء الناقلية الكهربائية مقاومته الكهربائية ~ 10^6 أوم.سمتر (20 س) وتصبح ناقليته جيدة في درجات الحرارة العالية وهو قادر على تكوين روابط مشتركة مستقرة في الشبكات الجزيئية وتتميز الأسلاك المصنوعة من البور بالأوزان الخفيفة والصلابة العالية مقارنة مع العناصر الأخرى كما أنه لا يعتبر من العناصر السامة بالنسبة للإنسان إذ صنف عام^(2,3) 1944 من المواد غير المسرطنة

الفصل الأول:

عموميات حول بوريدات المعادن النادرة

وأظهرت الدراسات أن التعرض للبور على المدى القصير يسبب تهيجا في العين أو الجهاز التنفسي يختفي مع انتهاء التعرض له ولم يتم العثور على أي آثار ضارة صحيا على المدى الطويل.

لا يتواجد البور بالشكل الحر في الطبيعة إنما يتواجد على شكل بورات في البوراكس ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) و الكولاميت ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) وحمض البور (H_3BO_3) وكانت أهم مصادره معادن الكورنيت ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) والتي اكتشفت لأول مرة في أمريكا (كاليفورنيا)⁽³⁾.

3- الأشكال البلورية للبور النقي:

للبور عدة أشكال تأصلية:

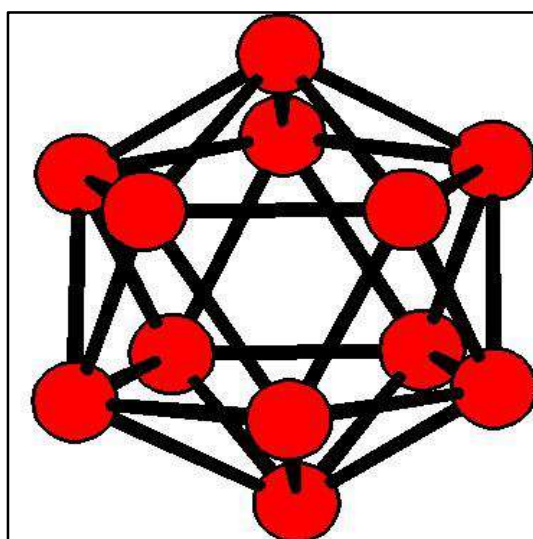
α -rhombohedral- B_{12} -

β -rhombohedral - B_{105} -

γ - B_{28} -

شكل البور	A	B	8
الشكل الفراغي	معيني	معيني	معيني قائم
عدد الذرات/وحدة خلية	12	105	28
الصلابة فيكرز (حيجا باسكال)	42	45	50-58

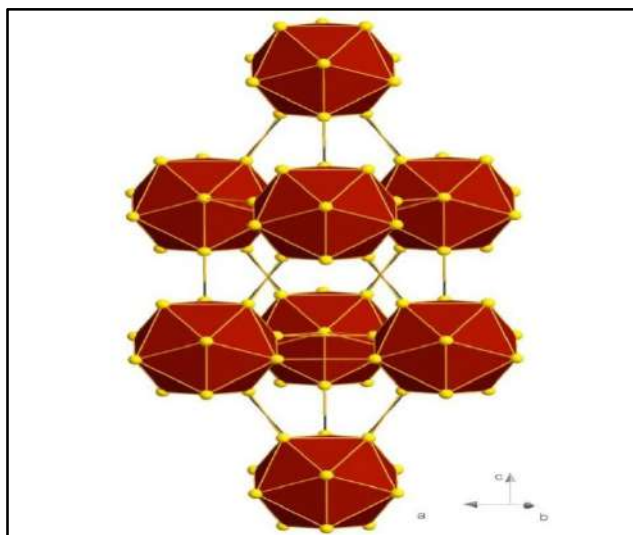
و جميع الهياكل المعروفة للبور في المراجع تحتوي على الوحدة البنائية هي الوحدة ($\text{icosohedrals B}_{12}$) ماعدا النموذج γ - B_{28} الذي يتألف من الوحدات 12B و 2B .



الشكل (1): يمثل $\text{icosohedral B}_{12}$

1-3 - النوع - α -rhombohedral B_{12}

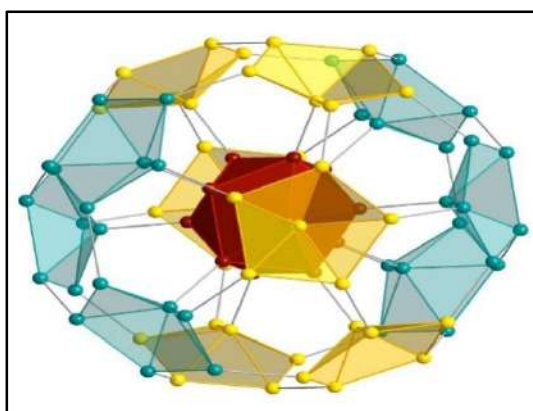
يتألف من 12 ذرة بور في كل وحدة خلية ويتشكل من وحدات B_{12} ويتم الحصول عليه في الدرجات المنخفضة نسبياً (500 C^0) من الحرارة الشكل (2).



الشكل (2): يمثل α -rhombohedral B_{12}

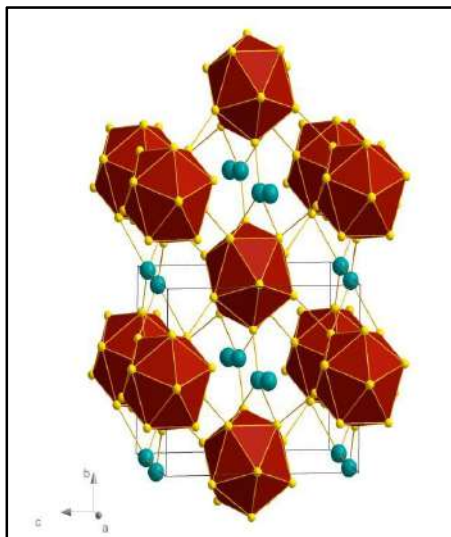
2-3 - النوع β -rhombohedral- B_{105}

يتألف من (106-401) ذرة بور في كل وحدة خلية ويتم الحصول عليه في درجات الحرارة العالية (1800K)، والضغط المنخفضة (20 GPa) إذ تتوضع وحدات B_{12} في الزوايا ومنتصف حواف الخلية مع نوعين من وحدات B_{28} بشكل قطري وذرة بور في كل مركز خلية بحيث يكون عدد الذرات في مركز الخلية: $(21+3*21+2*82+1=501)$ الشكل (3).



الشكل (3): يمثل مجسم β -rhombohedral B_{105}

وقد تم اكتشاف شكل تآصلي جديد في الضغوط العالية يدعى أيون البور $\gamma\text{-B}_{28}$ ذو شكل نظام معيني متعامد له بنية غير معروفه مستقرة بين $Pbnm$ (space group) (19-89 Gpa) مع 28 ذره بور في كل وحدة خلية ويختلف عن الأشكال السابقة بأنه يتألف من مجموعات 12B مع أزواج من 2B وفق النموذج البنيوي $\text{NaCl-type}^{(5)}$ الشكل (4) .



الشكل(4): الشكل التآصلي $\gamma\text{-B}_{28}$

4-مركبات البور :

تمتاز مركبات البور بمكانة فريدة في مجال الدراسة لما تتمتع به من خواص هامة كالناقلية الحرارية والصلابة العالية وقدرته على الارتباط مع باقي العناصر حيث تتوفر مجموعة واسعة من المواد الصلبة المتنوعة.

والأهم من ذلك كله الدراسات التي تناولت الخصائص العازلة و الناقلية الفائقة في المركبات المعدنية للبور والتي أحدثت ثورة في عالم الأبحاث مؤخرًا .

أهم استخدامات مركبات البور:

- كمواد مضافة في صناعة الالياف الزجاجية المستخدمة في مجال العزل ومواد البناء.
- في تركيب زجاج البوروسيليكات.
- صناعة الخزف.
- صناعة الأسمدة.
- المنظفات والمبيضات⁽⁴⁾

حاولنا جمع كافة المركبات التي يشكلها البور مع عناصر الجدول الدوري التي تتوفر في المراجع وهي مع عناصر المجموعات **A** $\text{IV} \square \text{IA}$ وعناصر المجموعات **IB** $\square \text{VIII B}$ إضافة الى عناصر المجموعات **5f,4f** وهي على الشكل التالي:

الفصل الأول:

عموميات حول بوريدات المعادن النادرة

-مع عناصر المجموعة IA5 مركبات ومع عناصر المجموعة IIA15 مركب
ومع عناصر مجموعة العناصر الانتقالية 8 مركبات مع عناصر المجموعة IB لا توجد معلومات عن
وجود مركبات مع عناصر المجموعة IIB يوجد مركب واحد مع Zn.
-وتم تعيين المركبات مع كل من Cd(،)Hg وله 4 مركبات مع الألمنيوم في حين لا توجد أي مركبات
مع عناصر المجموعة (TI، In، Ga) IIIA مع عناصر المجموعة 4f64 مركب ومع عناصر المجموعة
5f12 مركب.

5-أنواع الروابط الكيميائية:

وبما أن البحث يتناول موضوع الروابط بين الذرات كان لابد من التذكير بأنواع الروابط الكيميائية
المعروفة بشكل مختصر

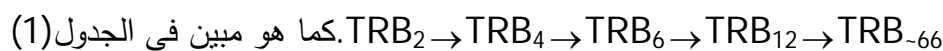
- الرابطة الأيونية تتشكل الرابطة الأيونية بين عنصرين الفرق في الكهرسالبية بينهما أكبر من إذ تميل
ذرة إلي فقدان الإلكترونات وتتحول إلي أيونات موجبة وتميل الأخرى إلي اكتساب إلكترونات وتتحول إلى
أيونات سالبة فيحدث تجاذب بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة وهو ما يسمى الرابطة الأيونية.
- الرابطة المشتركة: تنشأ عندما تشارك الذرة غيرها من الذرات بعدد من الإلكترونات يساوي العدد الذي
تحتاجه؛ حتى يكتمل مستواها الأخير بـ 8 إلكترونات .
- الرابطة التساندية تنشأ الرابطة عندما تمنح إحدى الذرتين (الذرة المانحة) زوجا من الإلكترونات الحرة
إلى ذرة أخرى (ذرة مستقبلة) تملك مدارا فارغا لتصل للتركيب الإلكتروني الثابت.
- الرابطة الهيدروجينية: هي قوى جذب كهربائي ضعيفة تحدث عندما تقع ذرة الهيدروجين بين ذرتين
لهما كهرسالبية عالية كالرابطة التي تربط جزيئات الماء بعضها ببعض.
- الرابطة المعدنية: هي رابطة كيميائية تحصل بين عنصرين مثل فلزات، وهي قوى التجاذب الكهربائي
الناجمة بين الأيونات الموجبة و الاكترونات السالبة وهي تربط البلورة الفلزية (المعدنية) بالكامل⁽⁵⁾.

2- البوريدات الثنائية:

1-2-بوريدات العناصر الأرضية النادرة:

في السنوات الأخيرة شهدت بوريدات العناصر الأرضية النادرة نجاحا كبيرا. تم اكتشاف العديد من
الأصناف و استتدت دراسات عديدة من على افتراضات هندسية والكترونية من اجل تفسير مساهمة ذرات
العناصر الأرضية النادرة في استقرار بنية هذه البوريدات و الاختلاف في خواصها الكهربية و
المغناطيسية .

تتوافق الصيغة الكيميائية العامة لبوريدات العناصر الأرضية النادرة مع السلسلة التالية:



الفصل الأول:

عموميات حول بوريدات المعادن النادرة

البوريدات الثنائية من الشكل TRB_2 تأخذ شكل البنية الهيكلية من النوع AIB_2 ، جميع البوريدات الأخرى TRB_4 ، TRB_6 ، TR_2B_5 ، TRB_{12} ، TRB_{17} ، TRB_{61} تحتوي على مستويات ثلاثية الأبعاد من ذرات البور. حظيت هذه المركبات باهتمام خاص بسبب خصائصها المغناطيسية التي تبقى معقدة للغاية 81 ، 9 . نركز فقط على البنية الهيكلية من نوع AIB_2 و ThB_4 . تركيز الإلكترون التكافؤ (VEC) المتوسط لكل ذرة من البور. $CEV=(3+3x)/x$.

الجدول رقم (01): العائلات المختلفة من بوريدات العناصر الأرضية النادرة TRB_x .

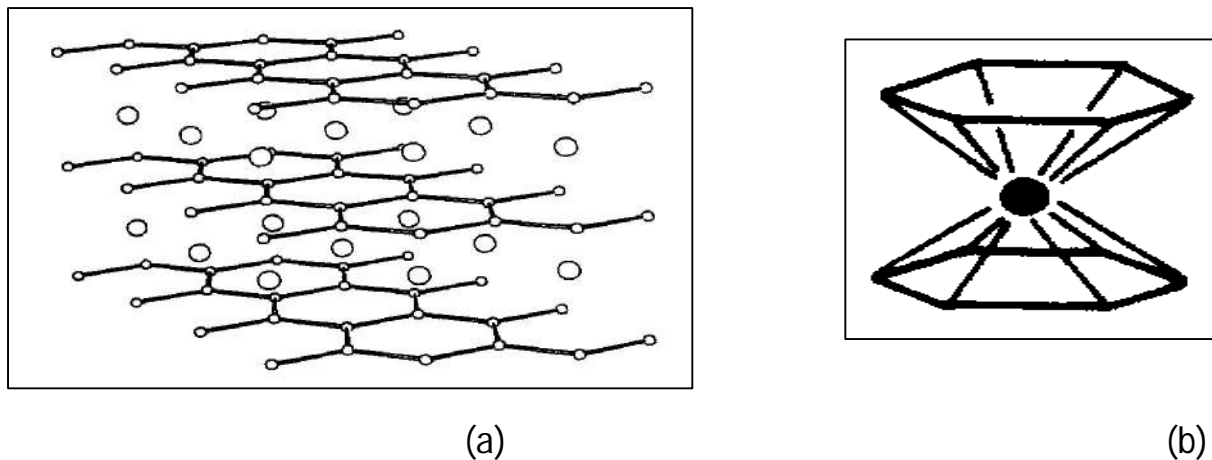
حساب CEV مع اخذ 3 الكترونات تكافؤ من اجل TR.

النوع الهيكلية		CEV ^a	شبكة من البور	réf.
شبكة ثلاثية الأبعاد				
TRB ₆₆	Y، Nd، Sm، Gd، à Lu	3،05	3/∞ - (12B (12B) 12)	1
TRB ₁₂	T، Tb à Lu	3،25	3/∞ - (12B)	28، 1
TRB ₆	Y، La، à Nd، Sm à Ho، Yb	3،50	3/∞ - (6B)	27، 28، 29
TRB ₄	Y، La، à Nd، Smà Lu sauf Eu	3،75	3/∞ - (6B)	28، 1
TR ₂ B ₅	Nd، Sm، Gd	4،20	3/∞ - (12B).(2B)	30
شبكة ثنائية الأبعاد				
TRB ₂	Sc، Y، Gd à Tm، Lu	4،50	2/∞ - (6B)	24، 26

2-1-1- البنية البلورية من نوع AIB_2 :

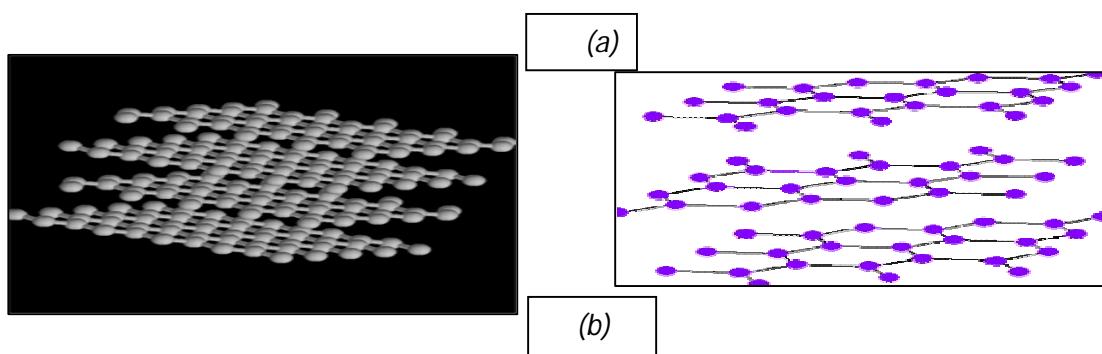
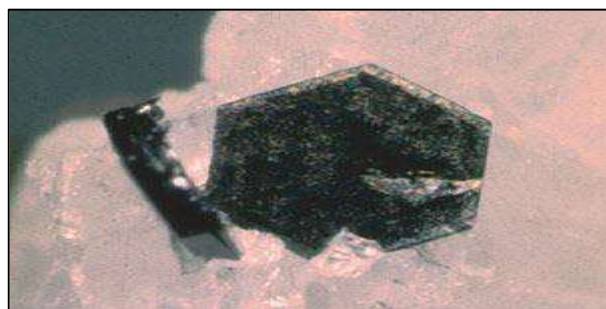
البوريدات الثنائية للعناصر الأرضية النادرة مثل YB_2 له بنية نوع AIB_2 في هذا الهيكل تشكل ذرات البور طبقات ثنائية الأبعاد حيث تكون الأبعاد 1.8Å ، B-B التي تتوافق مع الروابطة البسيطة. الذرات

المعدنية تشكل طبقات ثنائية الأبعاد تتناوب مع مستويات البور (انظر الشكل 5a) تنسيق الذرة المعدنية في الشكل b5.



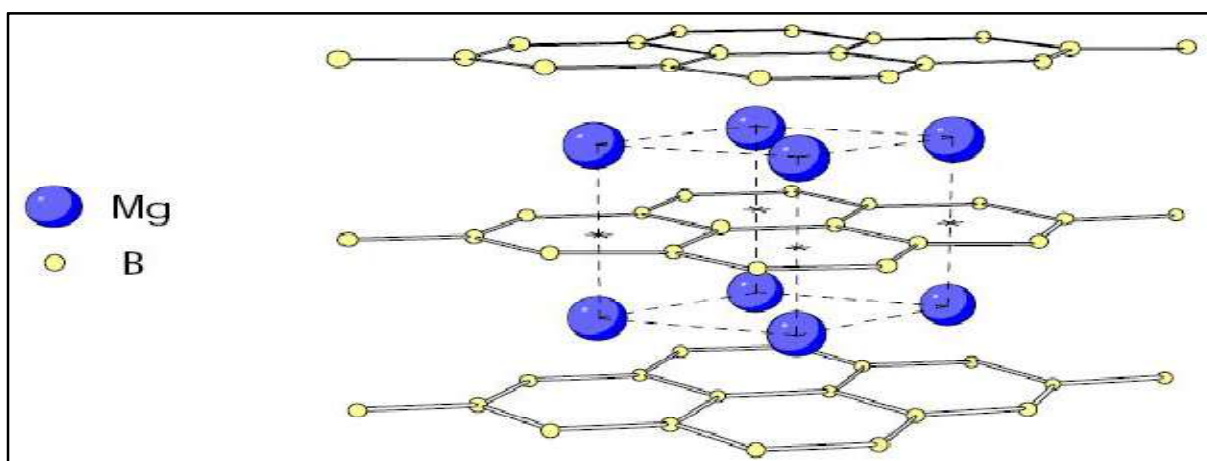
الشكل (5): (a) البنية الهيكلية للمركب AIB_2 ، (b) التنسيق الهندسي للمعدن في هذا المركب.

ان البنية الهيكلية للمركب AIB_2 تشمل طبقات من ذرات البور على شكل AAA و الذي درس من قبل Burdett و ^[10]Canadell هذا المركب يختلف عن الغرافيت بمستويات على شكل ABA (انظر الشكل 2).



الشكل (6): (a) بلورة الغرافيت و (b) بنيته الهيكلية

البنية الهيكلية من نوع AIB_2 تكون فيها قيمة (CEV=4.50) و هذا ما يشبه المركب MgB_2 حيث نجد (CEV=4). بالنسبة للمركب ثنائي بوريد المغنيزيوم فإنه يتكون من طبقات متناوبة من البور و المعدن (الشكل 7)



الشكل (7): التركيب البلوري للمركب MgB_2 .

على الرغم من أن ثنائي بوريد المغنيزيوم معروف منذ الخمسينيات^[11] إلا أن خصائص التوصيلية الفائقة تم اكتشافها مؤخرا. لقد كانت مفاجأة حقيقية عندما أعلنته مجموعة Akimitsu. لفي يناير 2001 خلال مؤتمر في سندياي^[12] والذي زاد الأمر دهشة عندما تبين إن المركب MgB_2 يملك درجة حرارة حرجة $T_c=39k$ وهي أعلى من تلك الخاصة بالمركبات الفائقة التوصيل العادية^{[13]،[14]}.

2-2- بوريدات المعادن الانتقالية:

إن بوريدات المعادن الانتقالية (MB) شددت انتباه الكيميائيين نتيجة خصائصها التي تميزها عن البوريدات الأخرى حيث تتميز بنقاط انصهار مرتفعة، وناقلية كهربائية عالية. تعطي هذه الخصائص تطبيقات للمركبات MB في التكنولوجيا الحديثة^{[15]، [16]}.

كل المركبات الثنائية والثلاثية ومركبات الأخرى من نوع MB لمعظم العناصر الانتقالية تم تحديدها، باستثناء العناصر الانتقالية للمجموعة الفرعية IB و IIB يحتوي الجدول (2) على البوريدات الثنائية المعروفة حاليا^[16]،^[15] في هذا النوع من البوريدات نجد تنوع في البنية الهيكلية حيث إن ذرات البور تشكل

تمت دراسة الانظمة البلورية للبوريدات من نوع AIB_2 على نطاق واسع من طرف الباحثين^{[17]، [18]} لقد تمت دراسة الخصائص الالكترونية و الهيكلية للمركبات $MB(M=Sc,Cu)$ والمركبات CrB و FeB التي تكون فيها سلاسل ذرات البور متعرجة^{[19]، [20]، [21]، [22]، [23]}.

المركبات الأكثر شيوعا هي بوريدات المعادن الانتقالية التي تتكون من الترتيب ثلاثي الأبعاد من البور. مثل ZrB_{12} ^[24]، UB_{12} ^[26]، ScB_{12} ^[26] وكذلك Cr_5B_3 ^[27]. يتراوح طول الروابط B-B بين

الفصل الأول:

عموميات حول بوريدات المعادن النادرة

1.70 Å و 1.90 Å وهناك أنواع هيكلية أخرى غنية جدا بالبور والتي تم اكتشافها
 $(\text{FeB}_{49})^{[28]}$ ، $\text{MnB}_{23}^{[29]}$ ،، $\text{CrB}_{41}^{[30]}$

حيث تكون فيها طبقات ذرات البور ثنائية الأبعاد أكثر عددا. نجد بعض المركبات الأخرى لها
 هياكل من نوع $\text{AlB}_2^{[31]}$ حيث تكون المسافات B-B منتظمة 1.75 Å .

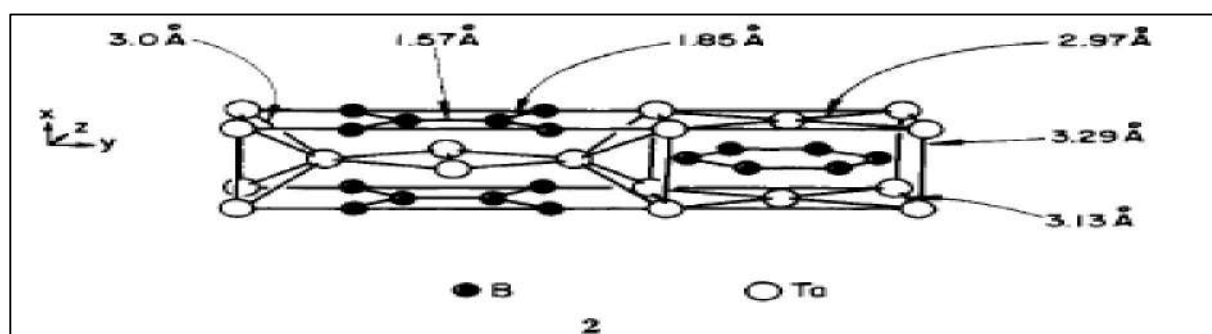
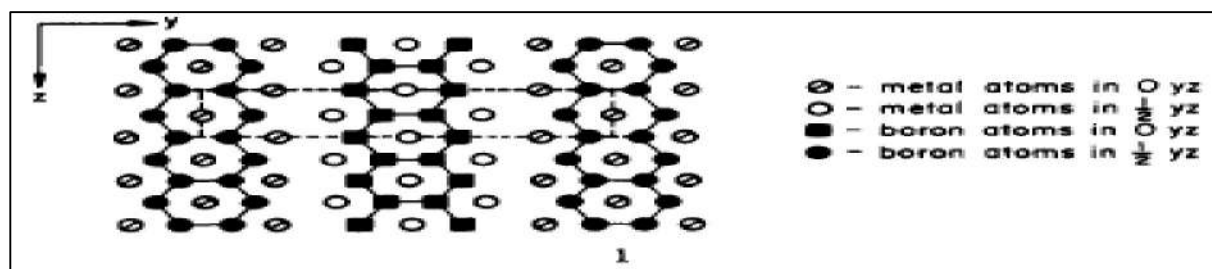
الجدول(2):البوريدات الثنائية للمعادن الانتقالية .

ScB ₂	TiB	V ₃ B ₂	Cr ₄ B	Mn ₄ B	Fe ₂₃ B ₆	Co ₃ B	Ni ₃ B	CuB ₂₃
ScB ₆	TiB ₂	VB	Cr ₂ B ^a	Mn ₂ B	Fe ₃ B ^a	Co ₂ B	Ni ₇ B ₃	CuB ₂₈
ScB ₁₂	Ti ₃ B ₄	V ₅ B ₆	Cr ₅ B ₃	MnB	Fe ₂ B	CoB	Ni ₂ B	
ScB ₆	Ti ₂ B ₅	V ₃ B ₄	CrB	Mn ₃ B ₄	FeB	CoB ₂₀	Ni ₄ B ₃ ^a	
ScB ₂₈	TiB ₂₀	V ₂ B ₃	Cr ₃ B ₄	MnB ₂	FeB ₂₉ .		NiB	
	TiB ₂₅	VB ₂	CrB ₂	MnB ₄ ^a	FeB ₄₉		NiB ₁₂	
			CrB ₄	MnB ₂₃			NiB ₂₀	
			CrB ₆					
			CrB ₄₁					
YB ₂	ZrB	Nb ₃ B ₂	Mo ₂ B	Tc ₃ B	Ru ₇ B ₃	Rh ₇ B ₃	Pd ₁₆ B ₃	
YB ₃	ZrB ₂	NbB	Mo ₃ B ₂	Tc ₇ B ₃	Ru ₁₁ B ₈	RhB _{1.1}	Pd ₃ B	
YB ₄	ZrB ₁₂	Nb ₃ B ₄	MoB ^a	TcB ₂	RuB ^a		Pd ₂ B	
YB ₆	ZrB ₃₁	NbB ₂	MoB ₂		RuB _{1.1}			
YB ₁₂			Mo ₂ B ₅		Ru ₂ B ₃			
YB ₆₆			MoB ₄		RuB _{1.5}			
					RuB ₂			

LaB ₄	HfB ^a	Ta ₂ B	W ₂ B	Re ₃ B	OsB _{1.2}	IrB _{0.9}	Pt ₄ B ₃	
LaB ₆	HfB ₂	Ta ₃ B ₂	WB ^a	Re ₇ B ₃	OsB _{1.5}	IrB _{1.1}	Pt ₃ B	
	HfB ₁₂	TaB	WB ₂	ReB ₂	Os ₂ B ₃	IrB _{1.35}	Pt ₂ B	
	HfB ₅₀	Ta ₃ B ₄	W ₂ B ₅	Re ₂ B ₅	OsB ₂	IrB ^a	PtB ^a	
		TaB ₂	WB ₂ ^a	ReB		Ir ₄ B ₅		
			WB ₄	Re ₃ B ₇		Ir ₃ B ₄		
			WB ₁₂	ReB ₃		IrB ₅₀		
			W ₂ B ₉					

2-2-1- التركيب البلوري للمركب Ta₃B₄:

يتبلور المركب Ta₃B₄ في الزمرة الفضائية $Immm$ ^[32]. الإسقاط في المستوي bc وتمثيل خلية الوحدة الخاصة به موضحة في الشكل 8.



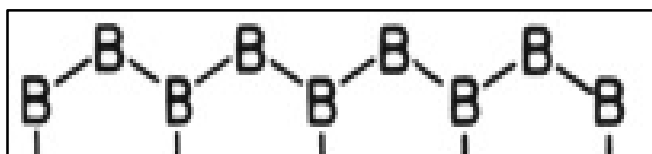
الشكل (8): (1) التركيب البلوري و(2) خلية الوحدة للمركب Ta₃B₄.

2-2-2- التركيب البلوري للمركب FeB و CrB:

العديد من المركبات تحتوي على سلاسل أحادية البعد لامتناهية من البور مثل Ni_4B_3 ^[34] ثلاثة أنواع تم اكتشافها و هي CrB ^[35]، FeB ^[36] و MoB ^[38].

تم اكتشاف الأنواع الهيكلية للمركبات FeB و CrB من طرف $Telegus$ ^[39] و $Bjurström$ ^[40].

منذ ذلك الحين تم تمييز حوالي خمسين مركبا يأخذ نفس البنية الهيكلية للمركب FeB أو CrB أو كليهما كما في المركب $ZrSi$ ^[43,42] الذي يتبلور في المجموعة الفراغية $Pmna$ و CrB في المجموعة $Cmcm$. كلا الهيكلين يتميزان بوجود سلاسل البور المتعرجة أحادية البعد (انظر الشكل 9).

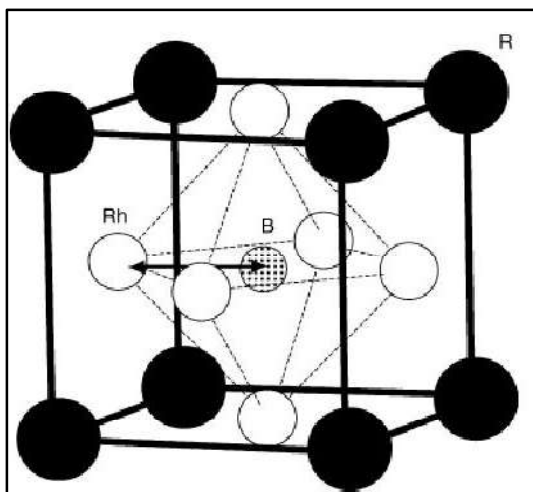


الشكل (9): سلسلة البور المتعرجة الموجودة في البنية الهيكلية MB.

3- البوريدات الثلاثية للعناصر الأرضية النادرة والمعادن الانتقالية :

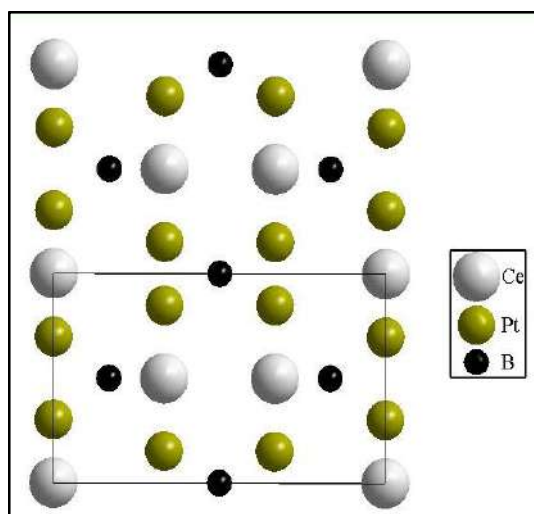
تجذب البوريدات الثلاثية للعناصر الأرضية النادرة والمعادن الانتقالية الانتباه الكبير لأنها تظهر في الكثير من الأحيان خصائص مغناطيسية^[44]. ان دراسة الانظمة الثلاثية TR-M-B من طرف $Parthé et Chabot$ ^[45] و $Kuz'ma$ ادى الى اكتشاف عدد كبير من المركبات^[46,47,48] على سبيل المثال المركبات

$TRRh_3B_x$ (TR = La (x = 1) ، Gd (0,55 ≤ x ≤ 1) ، Lu (0,30 ≤ x ≤ 1) ، Sc (0 ≤ x ≤ 1)) هذه البوريدات تتبلور في الزمرة الفضائية $Pm3m$ و ابعاد الخلية الاولية للمركبات من الشكل $TRRh_3B$ (Sc و TR=La،Gd،Lu) هي على التوالي 4.251 Å، 4.183 Å، 4.126 Å، 4.080 Å. يوضح تحليل البنية $TRRh_3B_x$ ان ذرات العناصر الأرضية النادرة متموضعة في رؤوس المكعب وان ذرات Rh تشغل مركز الوجوه وان ذرات البور في مركز المكعب انظر الشكل (10).



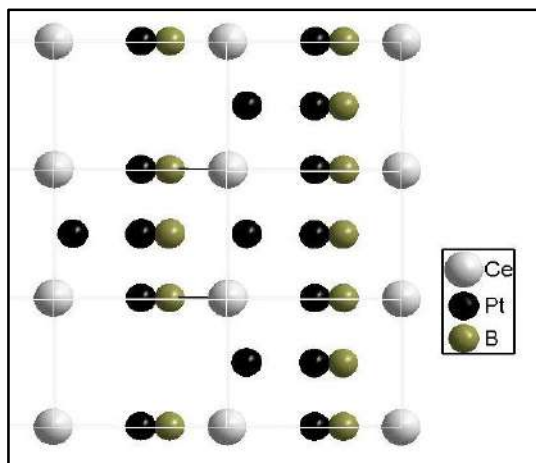
الشكل (10): التركيب الهيكلي ل $TRRh_3B$ (TR=La, Gd, Lu و Sc)

يتم اشتقاق امثلة جديدة من البوريدات الثلاثية المعدنية البلاتينية من $SnRh_3B_{1-x}$ و $Sn_4Rh_6B^{[49]}$. تتبلور البوريدات الثلاثية Li_2Pt_3B و Li_2Pd_3B في بنية من نوع جديد يحتوي على تركيب ثماني السطوح Pt_6 . هذين المركبين يتبلوران من نفس زمرة فضاء المكعب $P4_232$ مع ابعاد خلية الوحدة 6.753 \AA و 6.755 \AA على التوالي. بوريد ثلاثي معدني جديد سيريوم-بلاتين $CePt_2B$ ، يتبلور في مجموعة الفضاء $P6_222$ بابعاد الخلية الاولى $a=7.886 \text{ \AA}$ ، $c=7.886 \text{ \AA}$ الموضحة في الشكل (11).



الشكل (11): التركيب الهيكلي للمركب $CePt_2B$

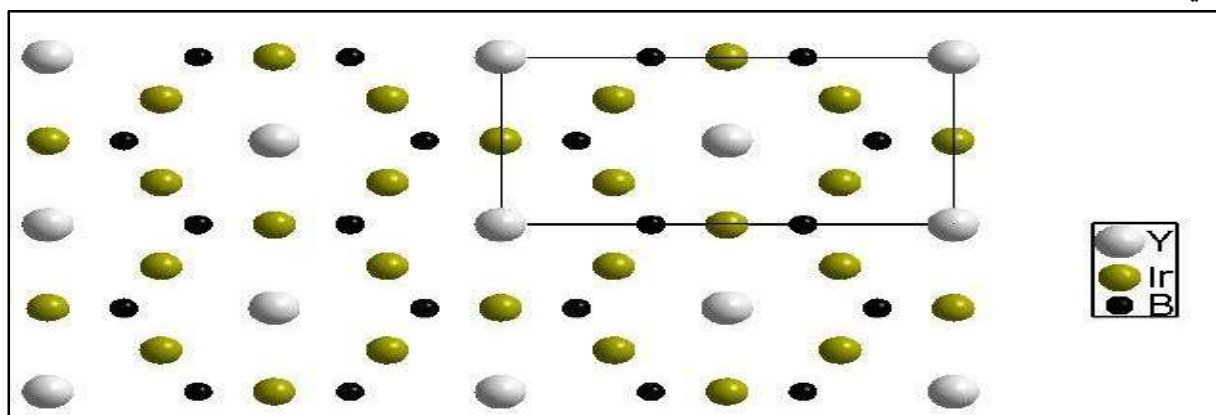
التركيب البلوري لسلسلة جديدة من البوريدات الثلاثية للعناصر الارضية النادرة والبلاتين $(TR=La, Pr و Nd) TRPt_3B$ تم تحديدها بواسطة الاشعة السينية $X^{[50]}$ في الاونة الاخيرة تم اكتشاف البوريد الثلاثي $CePt_3B$ وهو يتبلور في المجموعة الفضائية $P4mm$ مع الابعاد $a=4.004 \text{ \AA}$ و $c=5.075 \text{ \AA}$. المركبات الثلاثة من سلسلة $(TR=La, Pr, Nd) TRPt_3B$ لها خصائص مغناطيسية وكهربائية. التركيب البلوري للمركب $CePt_3B$ موضح في الشكل (12).



الشكل(12):التركيب الهيكلي للمركب CePt₃B

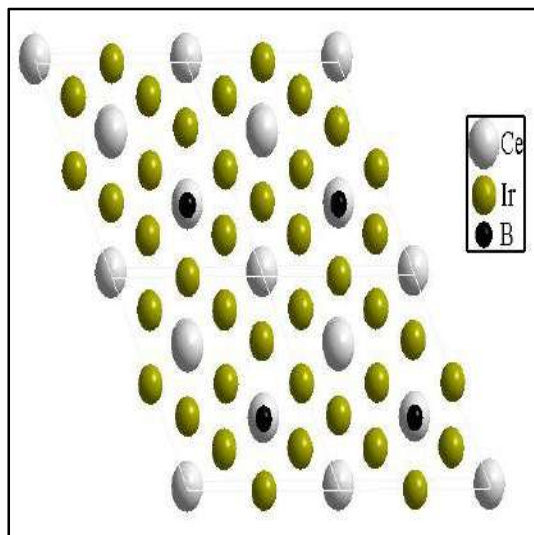
هناك مركبات اخرى في النظام الثلاثي TR-Rh-B مثل TRRh₃B^[51]، TRRh₃B₂^[52] و TRRh₄B₄^[53]. تظهر لهذه المركبات خصائص غير عادية^[54] بين الفائقة التوصيل و المغناطيسية^[55].

المركبات (Tm،Er،TR=Gd)TRRh₃B₄ معروفة ببنيتها الكبيرة وخواصها المغناطيسية^{[54]،[56]}. تم تحليل خصائص بنيتها الهيكلية باستخدام الاشعة السينية X من طرف الباحثين Ye و al.^[57] ان سلسلة المركبات الثلاثية TRM₃B₂ تمت دراستها على نطاق واسع بواسطة Ku و al.^{[57]،[58]}. هذه المركبات تعتمد على الترتيب الهيكلي الذي يشبه CeCo₃B₂ ويتبلور في مجموعة الفضاء السداسية P6/mmm. و هي نفس حالة المركب LaIr₃B₂ وسلسلة المركبات (TR=La-Gd)TRRh₃B₂. بالنسبة للمركبات (TR=La-Gd)TRIr₃B₂ (Y و Sc،Lu،Gd،Sm،Nd،TR=Ce) و (TR =Td-Lu)TRRh₃B₂. تتبلور في المجموعة الفضائية C2/m. في هذه المركبات، تكون ذرات البور معزولة كما هو موضح على سبيل المثال في المركب YIr₃B₂، التي يكون ترتيبها الهيكلي موضح في الشكل(13).



الشكل(13):التركيب الهيكلي للمركب YIr₃B₂.

العديد من الدراسات اجريت على المركبات المعدنية في النظام سيريوم -ايريديوم -بور^[59] مثال على ذلك $Ce_2Ir_5B_2$ الذي يتبلور في المجموعة الفضائية $R\bar{3}m$ مع الابعاد التالية: $a=5.477$ $c=31.518 \text{ \AA}$ وذلك موضح في الشكل (14).



الشكل(14):التركيب الهيكلي للمركب $Ce_2Ir_5B_2$

من بين البوريدات الثلاثية السلسلة $TR_{1+n}M_{5+3n}B_{2n}$ تشكل فئة معينة. في الواقع مركبات هذه العائلة مثل $CeCo_3B_2$ ، $Ce_3Co_{11}B_4$ ، $CeCo_4B$ ، $Ce_2Co_7B_3$ ، $Nd_3Ni_{13}B_2$ ، $Lu_5Ni_{19}B_6$ تتبلور في عدة انواع هيكلية. المركب الذي له هياكل متعددة هو $CeCo_4B$ الذي يتبلور في المجموعة الفضائية $P6/mmm$ ^[60].

تم تحليل التركيب البلوري للمركبات $(Ce, TR=T)TRNi_4B$ تم تحليلها لأول مرة من قبل Niihara^[62] و al.

Kuz'ma و Khaburskaya اكدوا هذا النوع من البنية الهيكلية للعديد من المركبات من النوع $TRNi_4B$ بواسطة الاشعة السينية^[63]. مثل المركب YNi_4B .

العديد من البوريدات الثلاثية لها البنية الهيكلية من نوع $YCrB_4$ و $ThMoB_4$ و Y_2ReB_6 ^[64]،^[63]. تحتوي جميعها علمستويات ثنائية الابعاد. تم وضع قائمة غير شاملة من هذه المركبات في الجدول (3)،

ان طوبولوجيا هذه المستويات تختلف عن التي تتواجد في البوريدات من نوع AlB_2 . حيث ان الشبكة الفرعية لذرات البور تشكل حلقات خماسية و سباعية في المركبين $YCrB_4$ ^[66] و $ThMoB_4$ ^[65]

972 . يتبلور المركب $YCrB_4$ في مجموعة الفضاء $Pbam^{67}$ بالابعاد التالية ($a=5$)
 Å ، $b=9.658$ Å ، $c=3$ Å ، $c=461$). يتبلور المركب $ThMoB_4$ في الزمرة الفضائية $Cmmm$ بالابعاد
 التالية ($a=7.481$ Å ، $b=9.658$ Å ، $c=3.771$ Å). ثم المركب Y_2ReB_6 يتبلور في مجموعة الفضاء
 $Pbam$ بالابعاد التالية ($a=9.175$ (5) Å ، $b=11.55(1)$ Å ، $c=3.673(4)$ Å)^[68] .

الجدول رقم (03): مختلف المركبات الثلاثية التي تتبلور في الأنواع الهيكلية $YCrB_4$ و

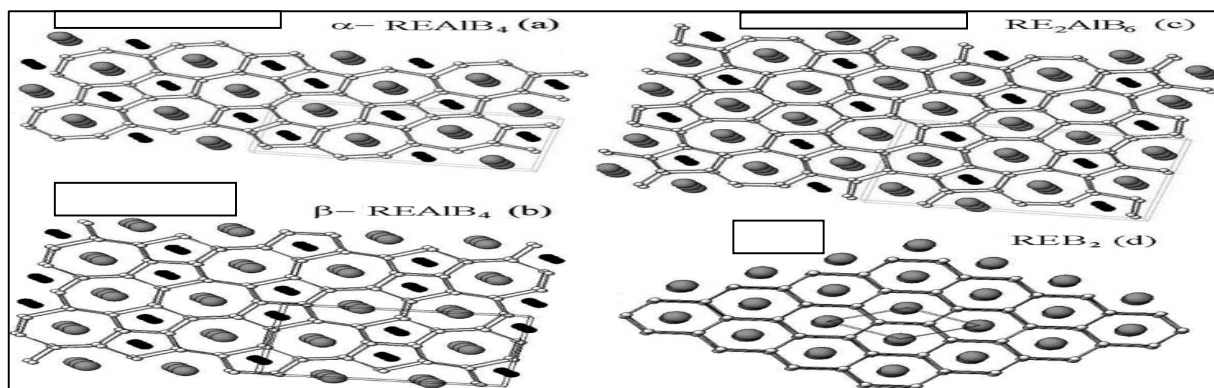
Y_2ReB_6 و $ThMoB_4$.

نوع الهيكل	المركبات			
$YCrB_4$	$YCrB_4$	$GdCoB_4$	$DyCoB_4$	$ErRuB_4$
	$YReB_4$	$TbVB_4$	$DyReB_4$	$ErCoB_4$
	$YFeB_4$	$TbCrB_4$	$HoVB_4$	$TmCrB_4$
	$YRuB_4$	$TbMoB_4$	$HoCrB_4$	$TmAlB_4$
	$YCoB_4$	$TbWB_4$	$HoMoB_4$	$TmReB_4$
	$CeCrB_4$	$TbMnB_4$	$HoWB_4$	$TmFeB_4$
	$CeMnB_4$	$TbReB_4$	$HoMnB_4$	$TmRuB_4$
	$CeFeB_4$	$TbFeB_4$	$HoReB_4$	$TmOsB_4$
	$PrCrB_4$	$TbRuB_4$	$HoFeB_4$	$TmCoB_4$
	$NdCrB_4$	$TbOsB_4$	$HoRuB_4$	α - $YbAlB_4$
	$SmCrB_4$	$TbCoB_4$	$HoOsB_4$	$LuCoB_4$
	$GdVB_4$	$DyVB_4$	$HoCoB_4$	α - $LuAlB_4$
	$GdCrB_4$	$DyCrB_4$	$ErVB_4$	UVB_4
	$GdMoB_4$	$DyMoB_4$	$ErCrB_4$	$UCrB_4$
	$GdWB_4$	$DyWB_4$	$ErMoB_4$	$UMnB_4$
	$GdMnB_4$	$DyMnB_4$	$ErWB_4$	$UFeB_4$
	$GdReB_4$	$DyFeB_4$	$ErMnB_4$	$UCoB_4$
	$GdFeB_4$	$DyRuB_4$	$ErReB_4$	
	$GdRuB_4$	$DyOsB_4$	$ErFeB_4$	

ThMoB ₄	ThMoB ₄	ThReB ₄	UWB ₄	β-YbAlB ₄
	ThVB ₄	ThWB ₄	UReB ₄	β-LuAlB ₄
	UMoB ₄			
Y ₂ ReB ₆	Y ₂ ReB ₆	Ho ₂ ReB ₆	Tm ₂ ReB ₆	Lu ₂ ReB ₆
	Gd ₂ ReB ₆	Er ₂ ReB ₆	Yb ₂ AlB ₆	Tb ₂ ReB ₆
	Dy ₂ ReB ₆			

3-1- بوريدات من نوع YCrB₄ و ThMoB₄ :

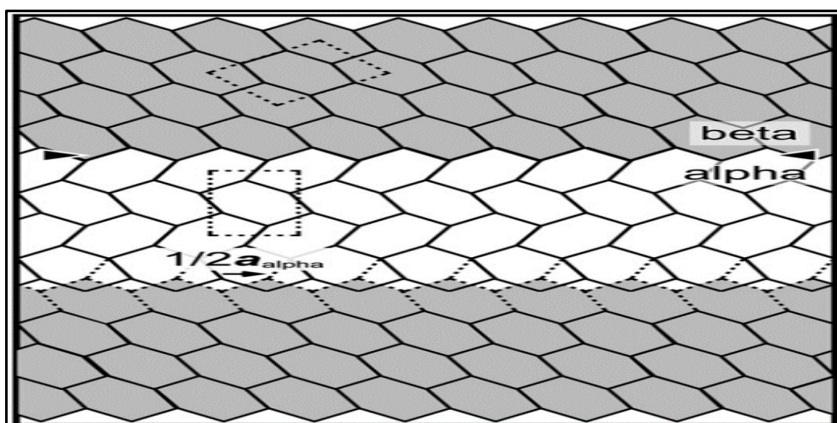
جذبت البوريدات التي تحتوي على الالومنيوم للعناصر الأرضية النادرة TRAIB₄ الانتباه مؤخرًا^{[71]، [70]}، بسبب مشاكل أساسية مثيرة للاهتمام في الفيزياء و الكيمياء . يتبلور TRAIB₄ في نوعين مختلفين من الهياكل و هما النوع YCrB₄ (المجموعة الفراغية *Pbam*) نوع α- والنوع ThMoB₄ (المجموعة الفراغية *Cmmm*) ، نوع β- . يكمن الاختلاف بين الهيكلين في الترتيب الهيكلي للشبكة الغير معدنية حيث تشكل ذرات البور حلقات خماسية و سباعية (الشكل 17 a و b) . في المركبات TR₂AlB₆ يوجد طبقات تتكون من حلقات خماسية و سداسية و



الشكل (15) : البنية البلورية لكل من (a) α-TRAIB₄، (b) β-TRAIB₄، (c) TR₂AlB₆ و (d) TRB₂ (TR (لون رمادي) و AL (لون اسود) ، B (لون ابيض) .

ان البنية البلورية للمركبات TRAIB₄ المتعارف عليها في النوع YCrB₄ من (نوع- α)^[72] وفي النوع ThMoB₄ (نوع-β)^[73]، يمكن ان تتواجد في مركبات اخرى من نفس النوع في حالة Lu^[78]، Y^[74]، Tm^[75] و Lu^[79]، Y^[76] .

أظهر الباحثين Rogl و al. أنه من السهل شرح العلاقة بين النوعين بطريقة متشابهة الى حد ما لتلك الموضحة في الشكل 18 للشبكات السداسية .

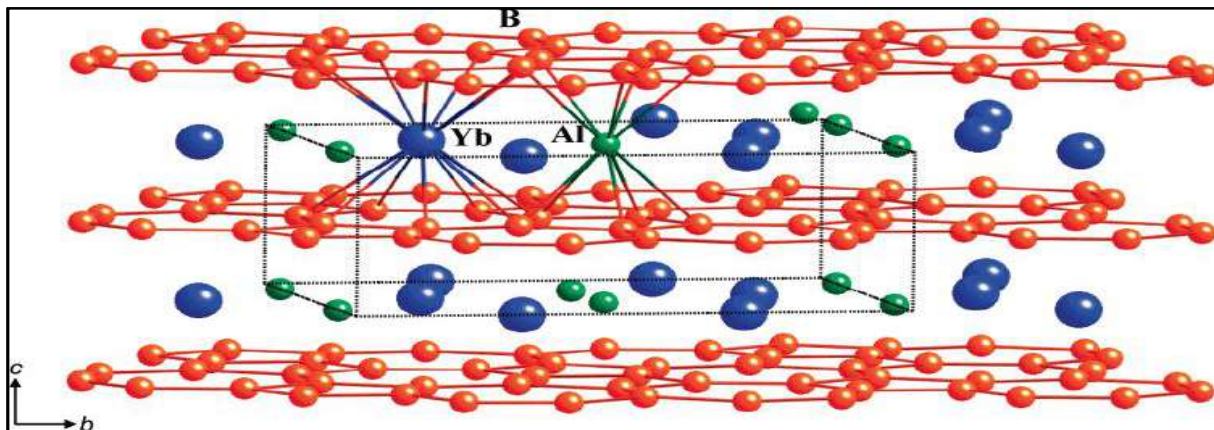


الشكل (16): البنية البلورية لشبكة سداسية من النوع α و β .

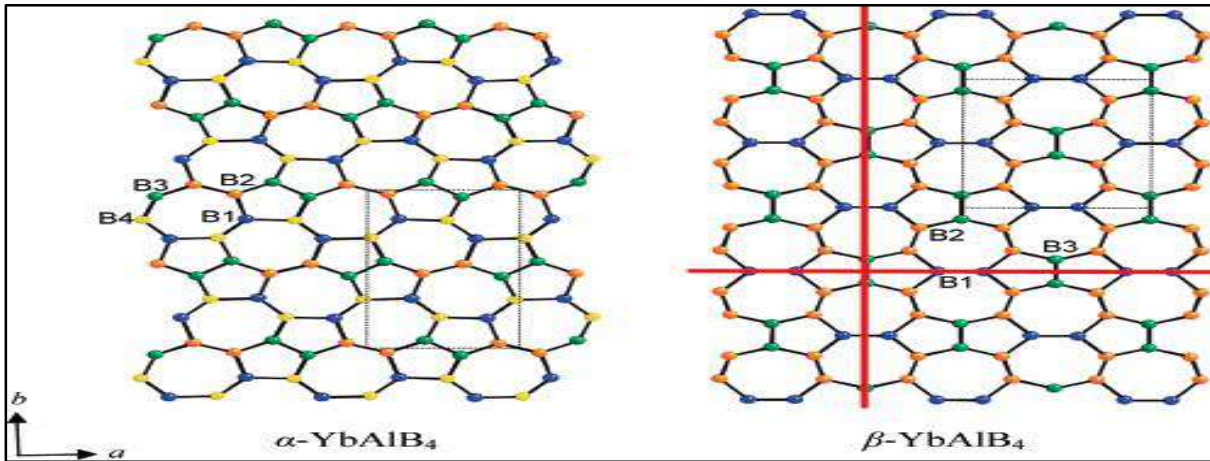
في حالة $YbAlB_4$ ، تظهر دراسة البنية البلورية للبلورات المفردة انها تتشكل من بلورات مسطحة و بلورات على شكل ابر حيث ان البلورات المسطحة تكون من النوع $YbAlB_4-\beta$. بينما تم تحديد البلورات على هيئة ابر على أنها الشكل الأول للمركب $YbAlB_4$ الذي يتبلور في النظام $^{[81]}YCrB_4$.

النظام $(Lu, Ln=Yb)LnAlB_4-\alpha$ يتبلور في الزمرة الفضائية $Pbam$ ، $Z=4$ حيث تكون ابعاد الخلية الاولى $a=.9220(2)\text{\AA}$ ، $b=11.4730(3)\text{\AA}$ ، و $c=3.5060\text{\AA}$ بالنسبة للمركب $YbAlB_4-\alpha$ و $a=5.9050(10)\text{\AA}$ ، $b=11.4730(30)\text{\AA}$ ، و $c=3.510(4)\text{\AA}$ بالنسبة للمركب $^{[82]}\alpha-LuAlB_4$.

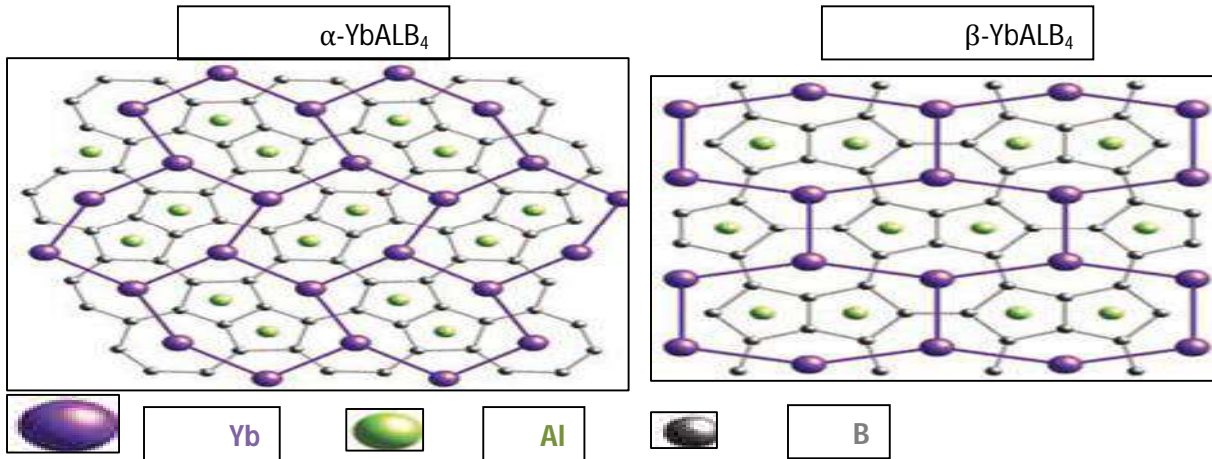
البنية البلورية للمركبات $(Ln=Yb-\beta)$ $Lu, LnAlB_4$ موضحة في الشكلين 19 و 20. ان النظام $LnAlB_4$ يتبلور في المجموعة الفضائية $Cmmm$ ، $Z=4$ مع $a=7.3080(4)\text{\AA}$ ، $b=9.3150(50)\text{\AA}$ و $c=3.4980\text{\AA}$ و $a=7.2890(3)\text{\AA}$ ، $b=9.3150(50)\text{\AA}$ و $c=3.5040(2)\text{\AA}$ على التوالي بالنسبة للمركبات $YbAlB_4-\beta$ و $\beta-LuAlB_4$. شبكات البور في المستوي ab للنوعين α و $YbAlB_4-\beta$ موضحة في الشكل 19.



الشكل (17): الهيكل البلوري للمركب $YbAlB_4-\beta$.



الشكل (18) : الهيكل البلوري للمركبين α -YbAlB₄ و β -YbAlB₄.



الشكل (19): اسقاط لشبكة البور في المستوى ab للمركبين α -YbAlB₄ و β -YbAlB₄.

- [1] P. Vajeeston,^{1,2} P. Ravindran,¹ C. Ravi^{1,*}, and R. Asokamani¹, Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63 , 11540(1002)
- [2] S.V. Okatov, A.L. Ivanovskii, Yu.E. Medvedeva, and N.I. Medvedeva, The Electronic Band Structures of Superconducting MgB₂ and Related Borides CaB₂, MgB₆ and CaB₆, phys. stat. sol. (b) 225, No. 1, R3–R5 (2001)
- [3] Ian D. R. Mackinnon¹, Jose A. Alarco^{1,2}, Peter C. Talbot^{1,2}, Metal Hexaborides with Sc, Ti or Mn, Modeling and Numerical Simulation of Material Science, 2013, 3, 158-169
- [4] G. E. Grechnev, A. E. Baranovskiy, V. D. Fil, T. V. Ignatova, I. G. Kolobov, A. V. Logosha, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filippov, and Olle Eriksson, Electronic structure and bulk properties of M B 6 and M B 12 borides, Low Temperature Physics 34, 921 (2008); doi : 1.3009588/10.1063
- [5] S. Suñllow, I. Prasad, and M. C. Aronson, Structure and magnetic order of EuB₆, Physical Review B Volume 57, Number 10 1998 64
- [6] S. Wanga, b, c, X. Yub, J. Zhangb, Y. Zhanga, L. Wanga, K. Leinenweberd, H. Xub, D. Popove, C. Parke, W. Yange, f, D. Hec, and Y. Zhaoa ,Crystal Structures, Elastic Properties, and Hardness of High_Pressure Synthesized CrB₂ and CrB₄, ISSN 1063_4576, Journal of Superhard Materials, 2014, Vol. 36, No. 4, pp. 279–287. © Allerton Press, Inc., 2014 .
- [7]AlifSussardia,b, Takaho Tanaka a, A.Ullah Khan a, Louis Schlapbach a, Takao Mori, Enhanced thermoelectric properties of samarium boride, Journal of Materiomics 1 (2015) 196e204
- [8] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, J. P. Maita , Science 159, 1986, 530.
- [9] O. Moze, dans : Handbook of Magnetic Materials, Ed. K. H. J. Buschows, Elsevier, New York 11, 1998, 493.
- [10] A. Schenck, F. N. Gygax, G. Solt, O. Zaharako, S. Kunii, Phys. Rev. Lett. 93, 2004, .257601

- [11] K. Siemensmeyer, K. Flachbart, S. Gabani, S. Matfas, Y. Paderno, N. Shitsevalova, J. Solid State Chem. 179, 2006, 2748.
- [12] a) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press Oxford 1975, 26 ;
b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of Elements, Pergamon Press, Oxford .1984
- [13] M. M. Korsukova, T. Lundström, V. N. Gurin, L. E. Tegenius, Z. Kristallografiya . .209 ,1984 ,168
- [14] J. H. Blanks, Thèse de Pen State University 1978.
- [15] V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda, A. J. King, ActaCrystallogr. 6, 1953, 870.
- [16] J. Akimitsu, Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai Japan 2001.
- [17] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 63, 2001, 410.
- [18] M. I. Cohen, P. W. Anderson, Superconductivity in d- and f-Metals, Ed. D. H. Douglas, AIP, New York 1972, 17.
- [19] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, W. Leazynski, K. Beneaovsly, Refractory Hard Metals , Borides, Carbides, Nitrides, and Silicides, Mac-Millan Company: New York 1953.
- [20] T. P. Fehlner, The Metallic Face of Boron, Inorg. Chem. 35, 1990, 199.
- [21] J. K Burdet, E. Canadell, G. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 108, 1986, 6561.
- [22] S. H. Liu, L. Kopp, W. B. England, H. W. Myron, Phys. Rev. B 11, 1975, 3463.
- [23] P. Mohn, D. G. Pettifor, J. Solid State Phys. C 21, 1988, 2829.
- [24] D. G. Pettifor, R. Podloucky, J. Solid State Phys. C 19, 1986, 315.
- [25] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, V. E. Centina, Theor. Chem. Acta.64, 1983, 41.
- [26] P. G. Perkins, A. V. J. Sweeney, J. Less-Common. Met.47, 1976, 165.
- [27] D. L. Novikov, A. L. Ivanovskii, V. A. Gubanov, Zh. Neorg. Khim.33, 1988, 2673.
- [28] F. Bertaut, P. Blum, C. R. Acad. Sci. (Paris) 229, 1949, 666.
- [29] B. Post, F. W. Glaser, J. Met. 4, 1952, 631.
- [30] V. A. Bruskov, L. V. Zavali, Yu. B. Kuz'ma, Neorg. Mater.24, 1988, 506.
- [31] F. Bertaut, P. Blum, C. R. Acad. Sci.(Paris) 236, 1953, 1055.
- [32] B. Callmer, T. Lundstrom, J. Solid State Chem. 17, 1976, 165.
- [33] S. Andersson, B. Callmer, J. Solid State Chem. 10, 1974, 219.

- [34] S. Andersson, T. Lundstrom, J. Solid State Chem. 2, 1970, 603.
- [35] W. Hofmann, W. Janiche, Z. Phys. Chem. 31, 1936, 214.
- [36] International Tables for Crystallography; Ed. Hahn, D. Reidel, Company, Boston, A, .1983
- [37] R. G. Fenish, Trans. Met. Soc. AIME 236, 1966, 804.
- [38] S. Rundavist, S. Pramatus, Acta Chem. Scand. 21, 1967, 191.
- [39] V. S. Telegus, Yu. B. Kuz'ma, T. K. Stefanishina, Porosh. Metall. 2, 1969, 64.
- [40] T. Bjurström, H. Arnfeld, Z. Phys. Chem. B 4, 1929, 469.
- [41] T. Bjurström, Ark. Chem. Min. Geol. 12, 1958, 658.
- [42] P. Rogl, J. Nucl. Mater. 80, 1979, 187.
- [43] O. G. Karpinskii, V. F. Shamrai, Met. 46, 1969, 411.
- [44] H. Schachner, H. Nowotny, H. Kudielka, Monatsh. Chem. 85, 1954, 1140.
- [45] D. C. Johnston, H. F. Braun, Systematics of Superconductivity in Ternary Compounds, Springer, Berlin, 2, 1980 .
- [46] E. Parthé, B. Chabot, dans : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Amsterdam 113, 1984, 6.
- [47] Yu. B. Kuz'ma, dans: Crystal Chemistry of Borides, VyschaShkola Press, Lvov, .1983
- [48] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, dans : Binary and Ternary Systems Containing Boron, Metall. Moscow 1990.
- [49] P. Rogl, dans : Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, Ed. K . Gschneidner, L. Eyring, J. Less-Common Met. 13, 1967, 385.
- [50] W. Klünter, W. Jung, Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 1996, 2099.
- [51] P. Salamakha, O. Sologub, C. Godart, J. Alloys Comp. 299, 2000, 189.
- [52] T. Takei, T. Shishido, J. Less-Common Met. 97, 1984, 223.
- [53] H. C. Ku, G. P. Meisner, J. Less-Common Met. 78, 1981, 99.
- [54] T. Takei, T. Shishido, H. Iwasaki, J. Appl. Phys. 22, 1983, 1463.
- [55] S. A. Shaheen, J. S. Schilling, R. N. Shelton, Phys. Rev. B 31, 1985, 656.
- [56] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. Mc- Callum, M. B. Maple, B. T . Matthias, Phys. Rev. Lett. 38, 1977, 987.

- [57] J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, L. E. Tergeenius, T. Lundström, T. Shishido, A. Ruokolainen, H. Takei, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.* 193, 1993, 295.
- [58] J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, K. Nakajima, *J. Crystallogr. Growth* 229, 2001, 521.
- [59] H. C. Ku, G. P. Meisner, F. Acker, D. C. Johnston, *Solid State Commun* 35, 1980, 91.
- [60] Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, *Sov. Phys. Crystallogr.* 18, 1974, 447.
- [61] Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, N. F. Chaban, G. V. Chernyak, *J. Less-Common Met.* 90, 1983, 217.
- [62] K. Niihara, Y. Katayama, S. Yajima, *Chem. Lett.* 6, 1973, 613.
- [63] Yu. B. Kuz'ma, M. P. Khaburskaya, *Inorg. Mater.* 10, 1975, 1625.
- [64] Yu. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* 15, 1970, 372.
- [65] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* 17, 1972, 658.
- [66] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 105, 1974, 1082.
- [67] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* 17, 1972, 569.
- [68] S. I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, A. S. Sobolev, *Sov. Powder Metall. Met Ceram.* 36, 1977, 16.
- [69] T. Mori, K. A. Gschneidner Jr, J. -C. Bunzli, V. Pecharsky, Eds., Chap. 238, 2008 , p.105.
- [70] K. Yubuta, T. Mori, S. Okada, Y. Prots, H. Borrmann, Y. Grin, T. Shishido, *Philos. Magaz.* 93, 2013, 1054-1064.
- [71] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau, P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* 11, 1976 , .947
- [72] T. Mori, I. K. -Lanchuk, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, Y. Grin, *J. Appl. Phys.* 111, 2012, 07E127.
- [73] T. Mori, T. Takimoto, A. L. -Jasper, R. C. -Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, Yu. Grin, *Phys. Rev. B* 79, 2009, 104418.
- [74] T. Mori, S. Okada, K. Kudou, *J. Appl. Phys.* 97, 2005, p. 10A910.
- [75] T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. L. -Jasper, U. Burkhard, Yu. Grin , *Phys. Rev. B* 76, 2007, p. 064404.
- [76] T. Mori, R. C. -Gil, A. L. -Jasper, W. Schnelle, H. Borrmann, Yu. Grin, *J. Appl. Phys.* 103, 2008, p. 07B730.

-
-
- [77]Y. Kuz'ma, Sov. Phys. Cristallogr. 15, 1970, p. 312.
- [78]S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1994, p. 2663.
- [79]S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, T. Lundström, K. Nakajima ,
J. Alloy Comp. 408-412, 2006, p. 547.
- [80]S. Okada, Y. Yu, T. Lundström, K. Kudou, T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 1996 ,
p. 4718.
- [81]P. Rogl, P. E. Potter, H. R. Haines, J. Nucl. Mater. 160, 1988, p. 107.
- [82]R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z .
Fisk, J. Y. Chan, Chem. Mater. 19, 2007, 1918-1922.

الفصل الثاني

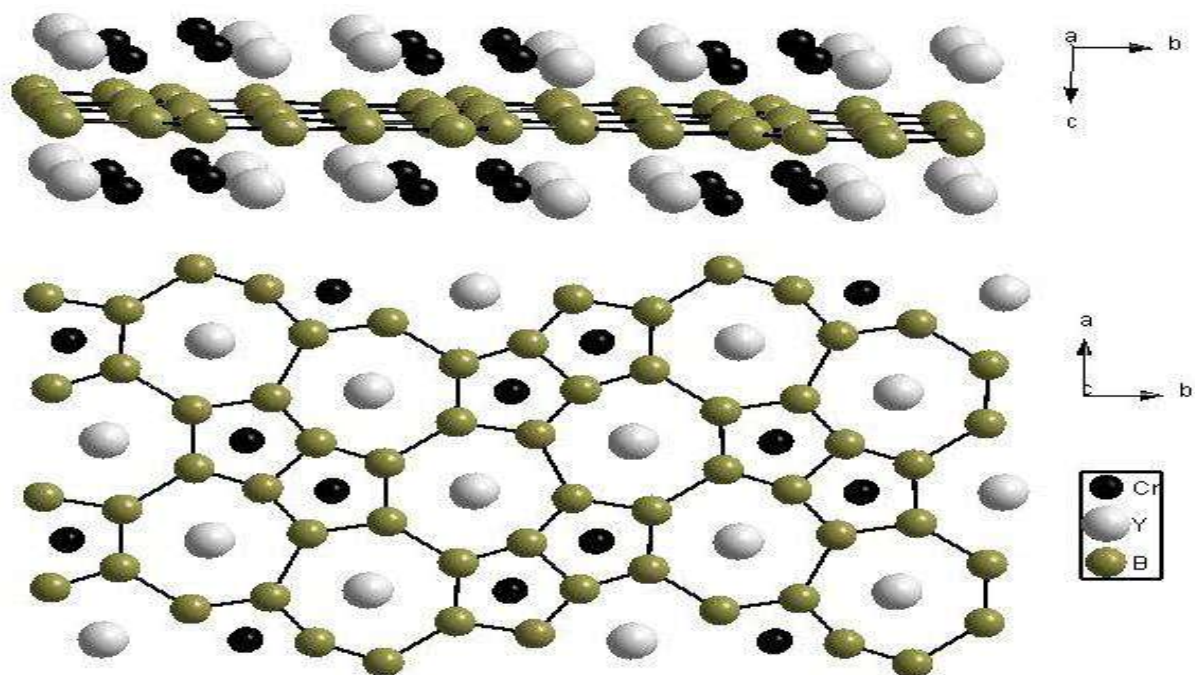
دراسة نظرية لبوريدات المعادن النادرة من صيغة

$MM'B_4$

1- الدراسة البلورية للمركب $YCrB_4$:

يوجد عدد من البوريدات الثلاثية التي لها هيكل من النوع $YCrB_4$ و 1,2,3 ، $ThMoB_4$ ⁴، تحتوي هذه المركبات على طبقات ثنائية الأبعاد مكونة من ذرات البور.

يتبلور المركب $YCrB_4$ في الزمرة الفضائية $P6_3/m$ ⁶ حيث أن أبعاد الخلية الأولية كالتالي $a = 5.972 \text{ \AA}$ ، $b = 11.460 \text{ \AA}$ ، $c = 3.461 \text{ \AA}$.



الشكل (20) إسقاط المركب $YCrB_4$ في المستويين ab و bc .

مواقع الذرات:

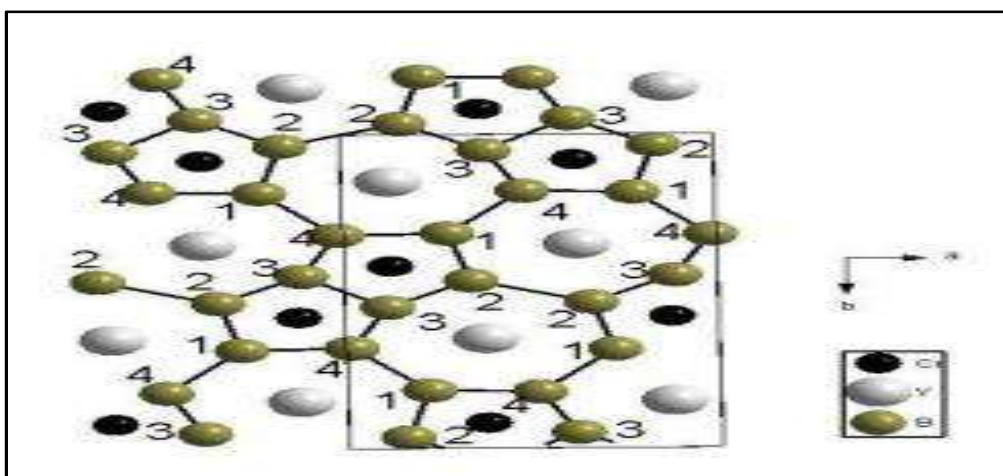
يمكن وصف ترتيب مواقع الذرات على أنه هناك تناوب بين الطبقات المعدنية المتكونة من ذرات الإتريوم (Y) والكروم (Cr) وشبكة الذرات الغير معدنية من البور (B) ثنائية الأبعاد المكونة من حلقات خماسية وسباعية ^[1]. حيث تتموضع ذرات الإتريوم بين الحلقات السباعية، بينما تتموضع ذرات الكروم بين الحلقات الخماسية. ذرات البور تكون ثلاثية التنسيق (أنظر الجدول 4) :

الجدول رقم (04): الأبعاد بين الذرات في المركب $YCrB_4$

YCrB ₄					
Cr-	B1	296,2	B1-	B2	756,1
	B2	218,2		B4	763,1
	B3	291,274-2,2			973,1
	B4	213,2	B2-	B2	073,2
	Cr	461,382-3,2		B3	660,1
	Y	083,998-3,976-2,2	B3-	B3	789,1
Y-	B1	689,718-2,2		B4	605,1
	B2	744,700-2,2			
	B3	578,2			
	B4	698,780-2,2			
	Y	764,461-3,3			

الأبعاد بين الذرات والزوايا:

تحتوي خلية الوحدة الموضحة في الشكل (21) على حلقات خماسية وسباعية مع ترقيم ذرات البور.



الشكل (21) : الخلية الأولية للمركب $YCrB_4$

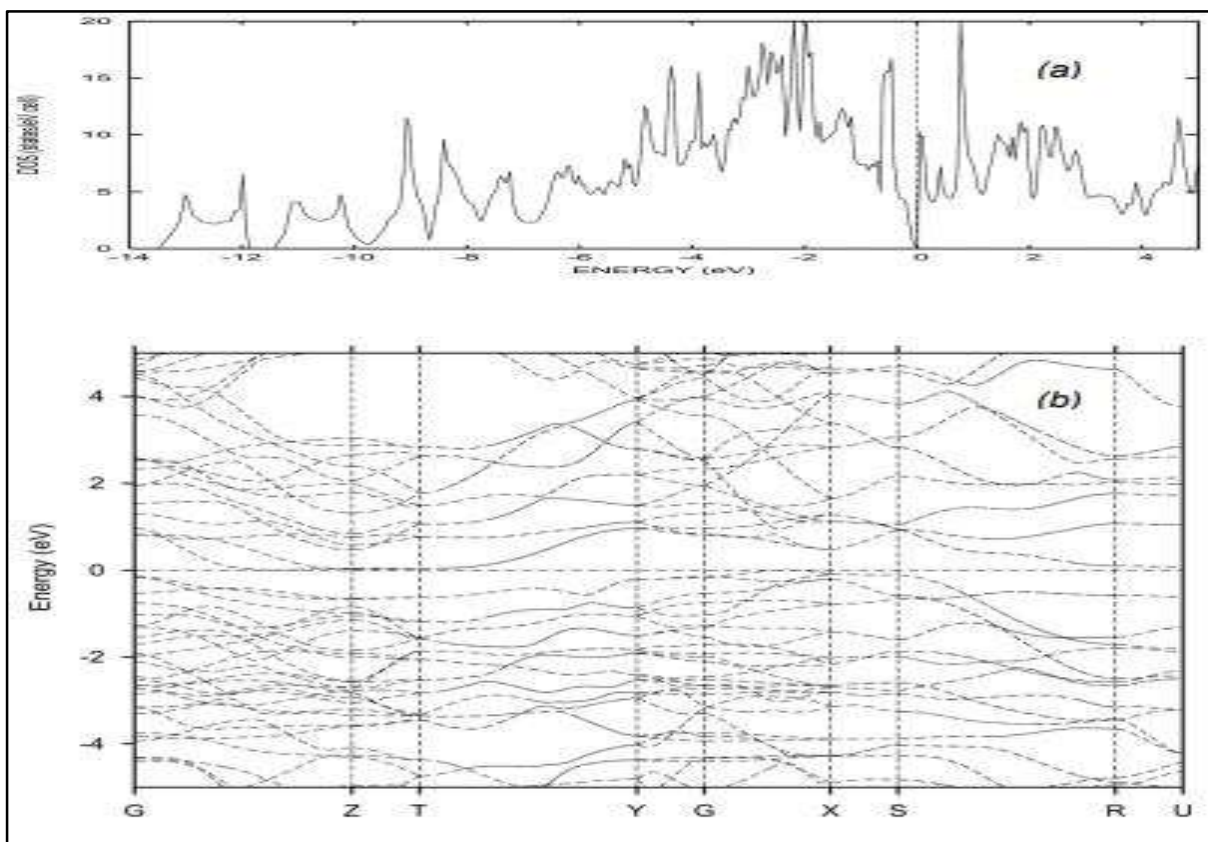
في هذا الترتيب، ترتبط كل حلقتين خماسيتين بواسطة ذرتين من B3، حيث تتحصر المسافات بين ذرات البور B-B في المجال 1.756 و 1.789 Å، بإستثناء الروابط B2-B2 و B2-B3 التي تبلغ 2.073 و 1.660 Å على التوالي. بينما تتغير الروابط Y-B و Cr-B بين 2.213 و 2.780 Å. والمسافات Y-Cr تكون 2.976 و 3.083 Å. و نلاحظ أيضا أن الابعاد بين ذرات Cr-Cr و Y-Y هي تقريبا 3.461-2.382 Å و 3.461-3.764 Å على التوالي.

2- دراسة DFT :

من أجل الحصول على المزيد من النتائج تم اجراء دراسة باستخدام نظرية دالة الكثافة DFT على المركب $YCrB_4$ باستخدام برنامج Castep، TB-LMTO-ASA و WIEN2K .

2-1- دراسة البنية الإلكترونية للمركب التجريبي $YCrB_4$:

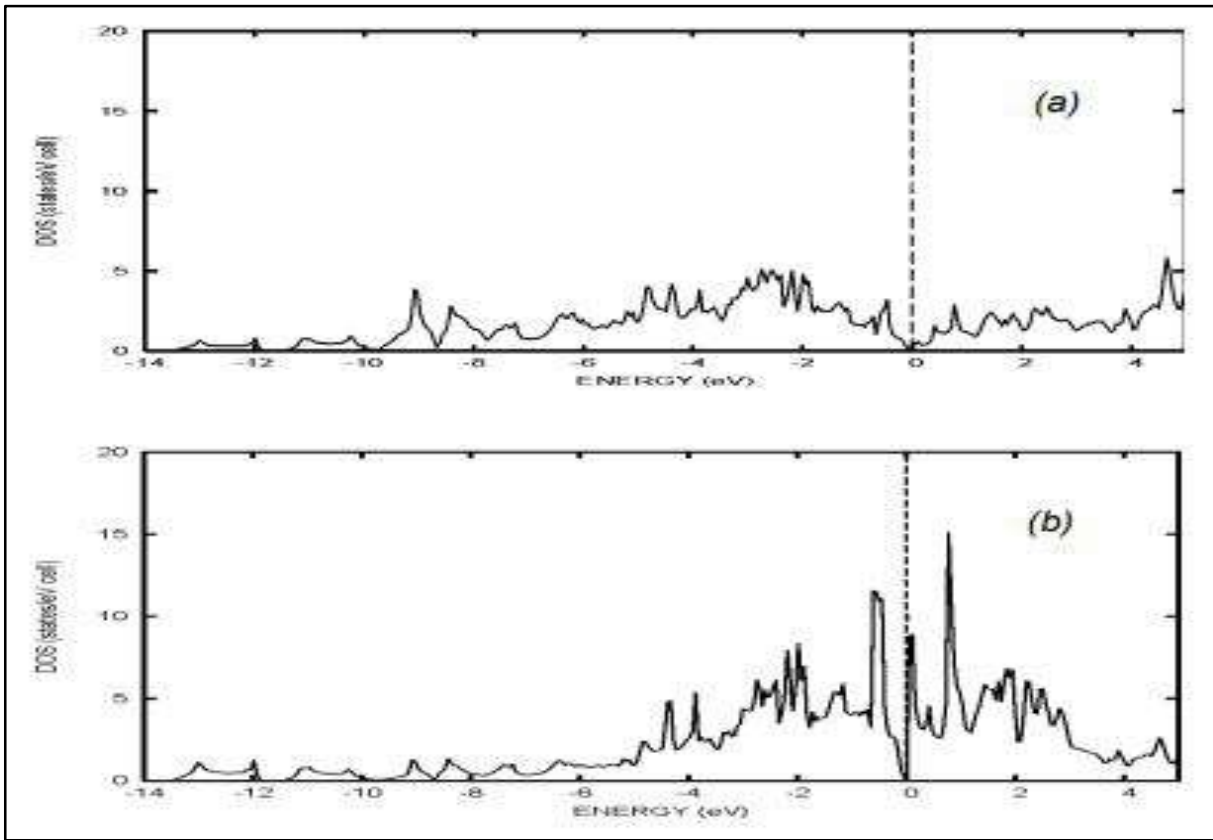
تظهر حسابات (DFT) أن مستوى فيرمي (Fermi) يقع في فجوة الإلكترونية من منحنى كثافة الحالات الكلية (DOS) أنظر الشكل (22) ، و هذه النتائج تم الاشارة اليها عن طريق حسابات DFT باستخدام برنامج 7,1 LMTO، 8 FLMTO- من طرف إيفانوفسكي (Ivanovskii) و متعاونيه 10,7 . حيث انه لم يتم إجراء اي قياس للناقلية الكهربائية بشكل تجريبي على $YCrB_4$ للتأكد من نتائجنا.



الشكل (22) : DOS الكلية (a) و بنية عصابات الطاقة للمركب $YCrB_4$ (b)

تمتد الحالات المشغولة في نطاق التوصيل بعرض إجمالي يقارب 14eV مع فجوة إلكترونية قدرها 0.0eV . تمتد 05 بين نطاقي التوصيل والتكافؤ.

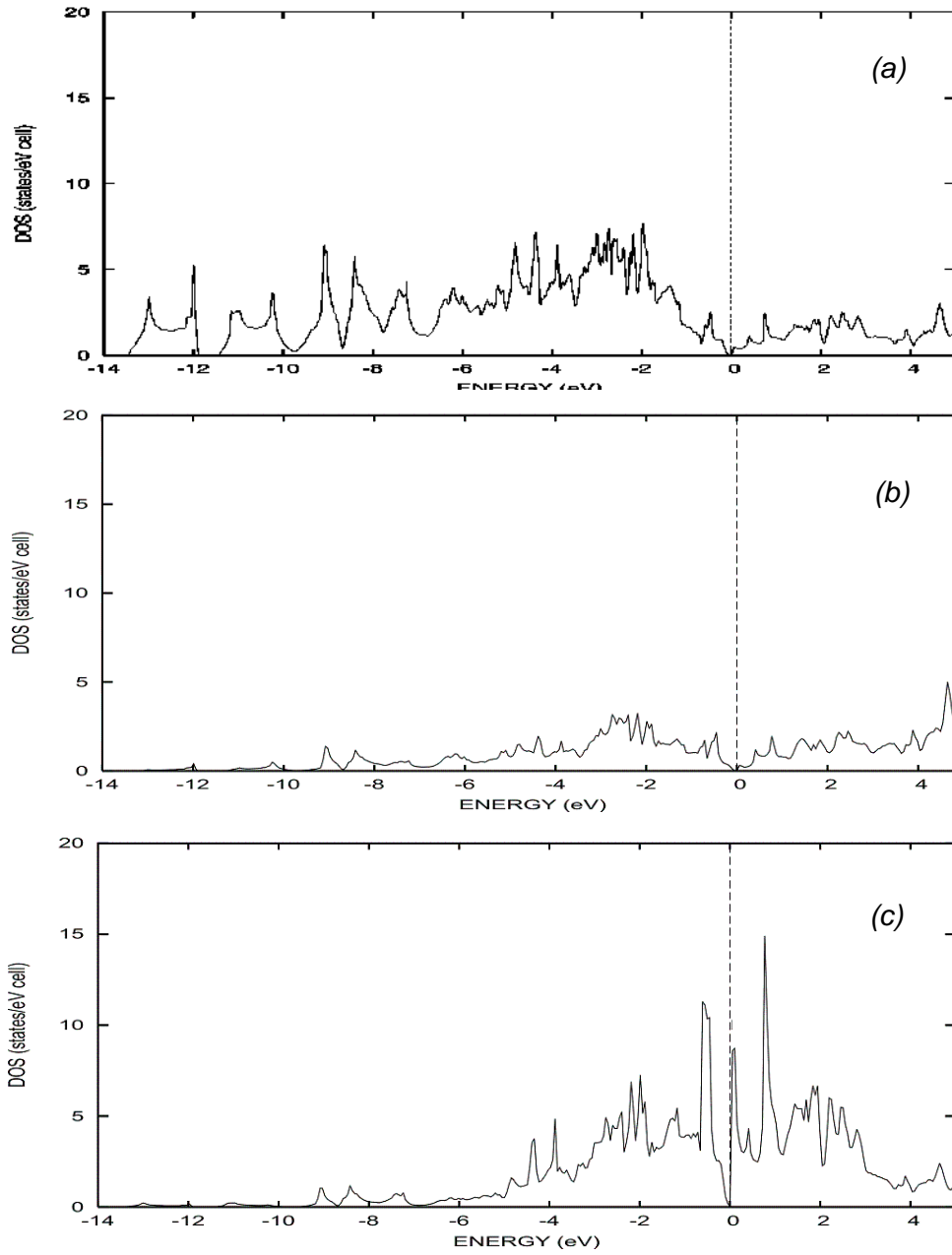
يظهر منحنى كثافة الحالات الجزئية (pDOS) على الذرات (الشكل 23) مساهمة الإتريوم في نطاق التوصيل، وهذا يشير إلى الخاصية التساهمية مع ذرات البور حيث يتم انتقال كلي للإلكترونات ذرات الإتريوم نحو الشبكة الفرعية لذرات البور وفقاً لمفهوم Zintl-Klemm بينما المدارات $3d$ لذرة Cr تشكل جزء كبيراً من إجمالي DOS الذي يمتد من -6 eV وما بعد مستوى فيرمي (E_F). تشير هذه المشاركة مثل ذرات الإتريوم إلى تفاعل تساهمي مهم بين ذرات الكروم والشبكة الفرعية ثنائية الأبعاد. (انظر الشكل 23).



الشكل (23) pDOS للذرات (a) و (b) في المركب التجريبي YCrB_4 .

تكون مشاركة ذرات البور بشكل أساسي تحت E_F مع مساهمة كبيرة نسبياً في نطاق التوصيل (انظر الشكل 24).

تسلط هذه النتيجة الضوء مرة أخرى على التفاعلات التساهمية القوية بين شبكة الذرات المعدنية والشبكة الفرعية لذرات البور في هذا المركب.



الشكل (24): PDOS للمدارات B (a) و 4d Y (b) و 3d Cr (c) لذرات في المركب $YCrB_4$.

2-2- دراسة الهيكل الإلكتروني للمركب $YCrB_4$ المحسن :

تم إجراء التحسين الهيكلي لهذا المركب باستخدام برنامج Castep^[13] ، ^[14] حيث ان جميع ابعاد الخلية الاولية التي تم حسابها مشار اليها في الجدول (05) مقارنة بالابعاد التجريبية.

بعد التحسين نجد ان هناك تقارب مع قيم الابعاد المتحصل عليها تجريبيا بالنسبة للروابط M-B

YCrB ₄		
	المركب المحسن	المركب التجريبي
a (Å)	918,5	972,5
b (Å)	432,11	460,11
c (Å)	440,3	461,3
Volume (Å ³)	801,232	867,236

الجدول (05): مقارنة بين المركب المحسن و المركب التجريبي.

بالنسبة للروابط B-B (الجدول 06):

نجد في الهيكل التجريبي ان الروابط B1-B4 تتغير في المجال (1.763 إلى 1.973 Å) مقارنة بالهيكل المحسن (1.807 إلى 1.833 Å).

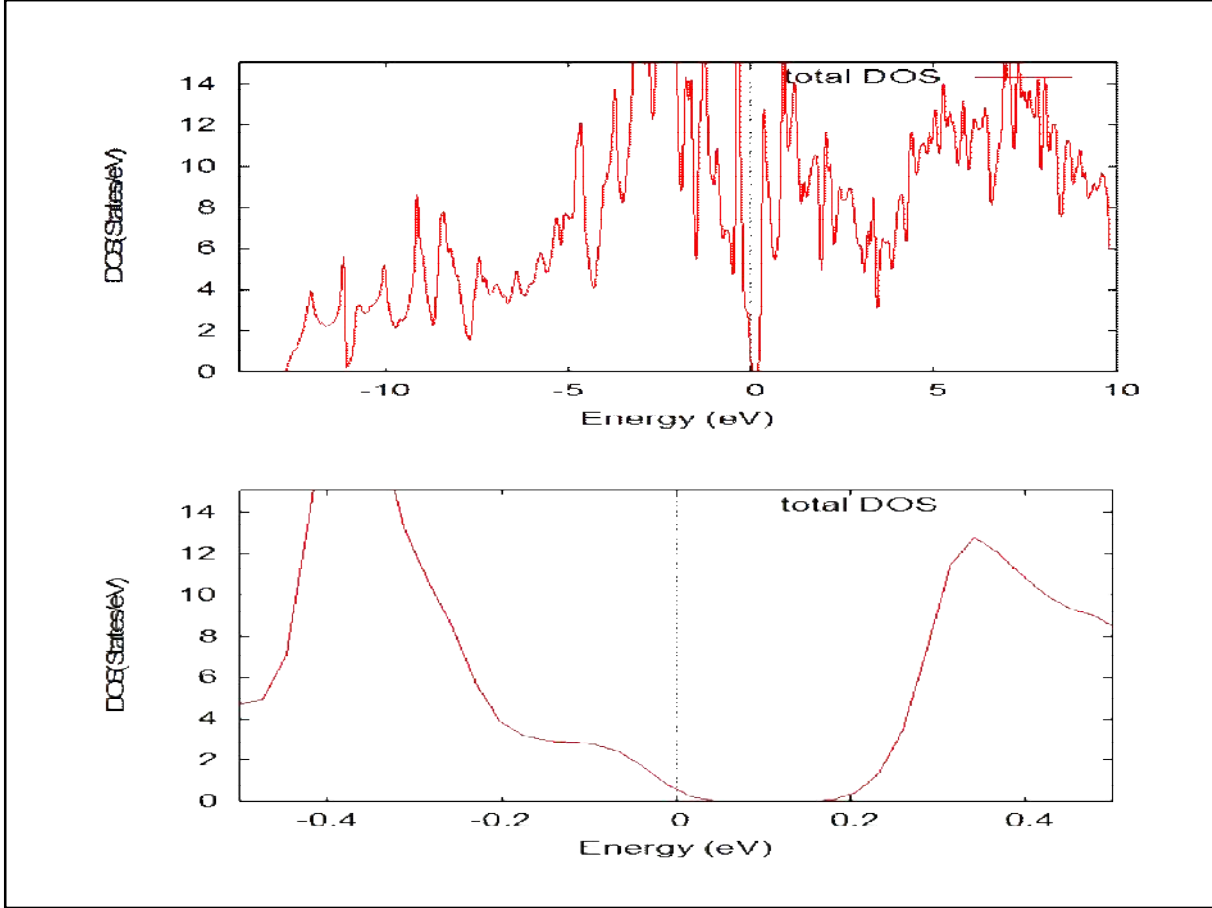
في الهيكل التجريبي تكون الروابط B2-B3 و B3-B4 أقصر تتراوح بين 1.605 و 1.660 Å من تلك الموجودة في الهيكل الأمثل والتي تتغير بين 1.736 و 1.732 Å.

من ناحية أخرى، فإن المسافة بين B2-B2 تكون أطول في الهيكل التجريبي (2.073 Å) مقارنة بـ 1.790 Å في الهيكل الأمثل. (أنظر الجدول 06).

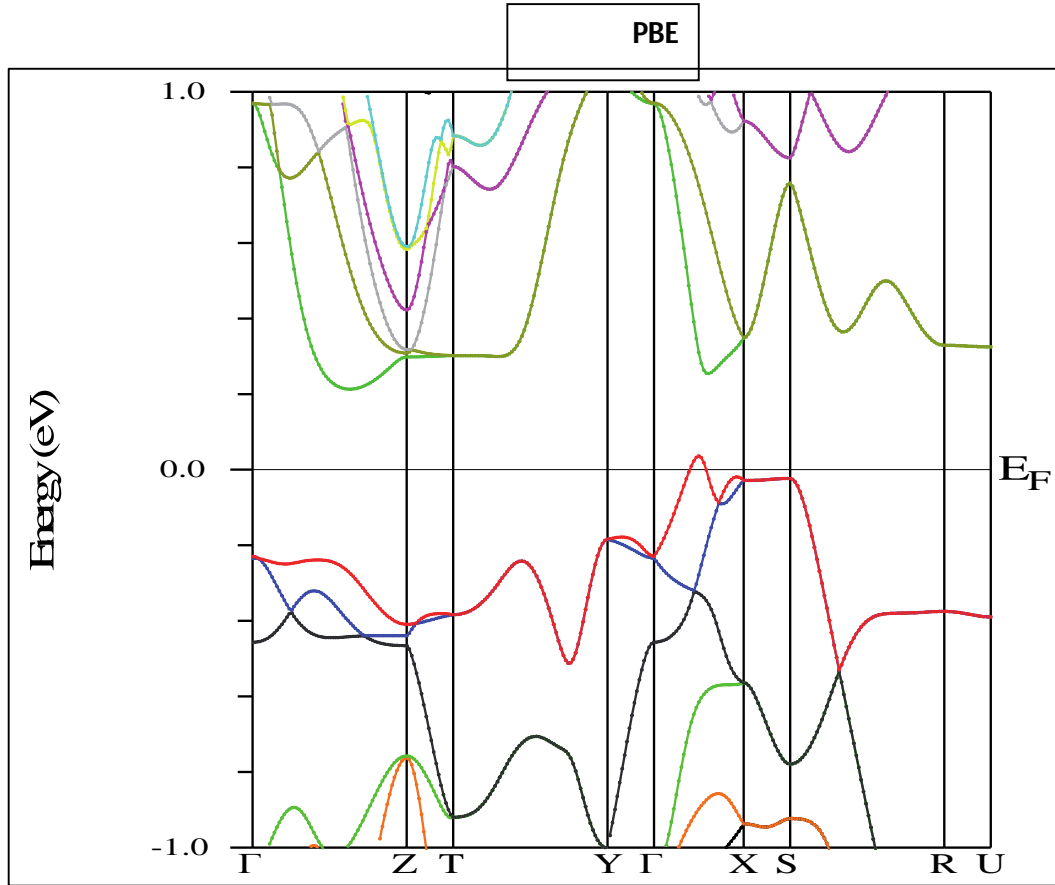
YCrB ₄							
		المحسن.	التجريبي.			المحسن.	التجريبي.
Cr-	B1	2,297	2,296	B1-	B2	1,796	1,756
	B2	2,295	2,218		B4	1,833- 1,807	1,763- 1,973
	B3	2,242-2,243	2,274-2,291	B2-	B2	1,790	2,073
	B4	2,315	2,213		B3	1,732	1,660
	Cr	2,314-3,440	2,382-3,461	B3-	B3	1,710	1,789
	Y	3,023-3,090	2,976-2,998- 3,083		B4	1,736	1,605
Y-	B1	2,693-2,719	2,718-2,689				
	B2	2,681-2,710	2,70-2,744				
	B3	2,603	2,578				
	B4	2,645-2,736	2,780-2,698				
	Y	3,44-3,732	3,461-3,764				

الجدول (06): مقارنة الأبعاد بين الذرات للمركب YCrB₄ المحسن و التجريبي .

من أجل ان نفهم بشكل افضل البنية الالكترونية لهذا المركب من المهم حساب كثافة حالته و هيكل نطاقه. و لهذا فان منحنى كثافة الحالان الالكترونية يشير لوجود ثغرة الكترونية بمقدار 0.12 eV (أنظر الشكل 25).



الشكل (25) DOS الكلية محسوبة ببرنامج WIEN2K للمركب المحسن $YCrB_4$.



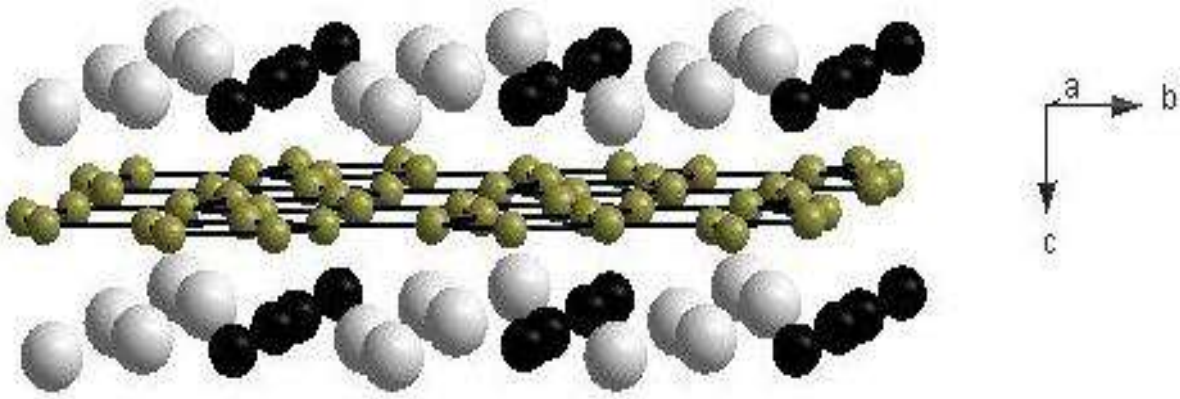
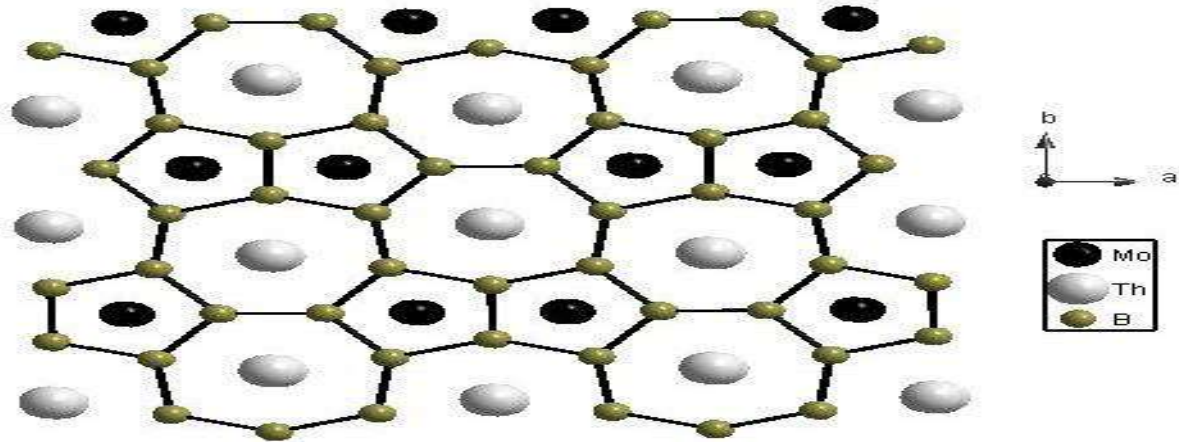
الشكل (26): بنية عصابات الطاقة للمركب المحسن $YCrB_4$ محسوبة ببرنامج WIEN2K

3- الدراسة البلورية للمركب $ThMoB_4$:

يختلف ترتيب البوريد الثلاثي $ThMoB_4$ عن ترتيب المركب $YCrB_4$ حيث

يتبلور $ThMoB_4$ في الزمرة الفضائية $Cmmm$ بالأبعاد التالية $a=7.481\text{Å}$ و $b=9.658\text{Å}$ و c .

$$=3.771\text{Å}$$



الشكل رقم (27): اسقاط للمركب $ThMoB_4$ وفق المستويين ab و bc

-مواقع الذرات:

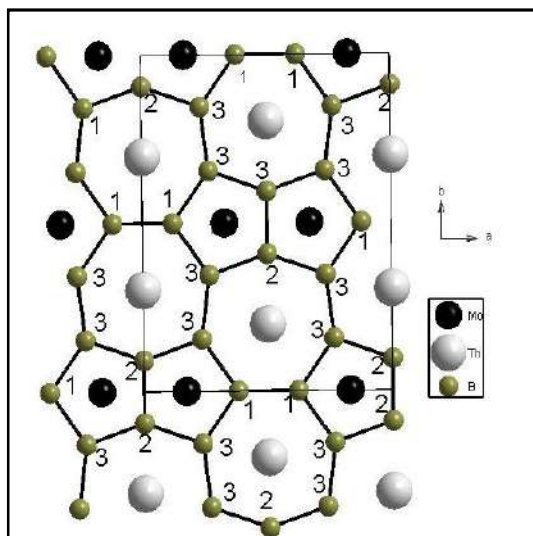
حيث اسقاط المركب في المستويين ab و bc موضح في (الشكل 27) كما لاحظنا في المركب $YCrB_4$ المدروس سابقا فان المركب $ThMoB_4$ له نفس الشكل الهندسي بحيث يتكون من طبقات لذرات معدنية وطبقات من ذرات البور من خلال إسقاط المركب كما هو موضح في الشكل (27) نجد أن ذرات البور تشكل حلقات خماسية و سباعية.

حيث تتموضع ذرات الموليبدنوم (Mo) بين الحلقات الخماسية و كذلك ذرات الثوريوم (Th) بين الحلقات السباعية. ارتباط ذرات البور هو نفسه في المركب $YCrB_4$ كما موضح في الشكل 27 .

-الابعاد بين النوات والزوايا:

تتحصر المسافات بين ذرات البور $B-B$ في المجال $1.796-1.851 \text{ \AA}$. في هذا الترتيب الهيكلي

الموضح في الشكل 29



الشكل (28): الخلية الأولية للمركب $ThMoB_4$.

ترتبط كل حلقتين خماسيتين بذرتين B2. المسافة B2-B2 تساوي 1.796 Å. يمكن مقارنتها بالمسافة (1.789 Å) في المركب $YCrB_4$ (الشكلين 19 و 20). تظهر خلية الوحدة في الشكل 20 و تختلف الشبكة الغير معدنية لذرات البور في المركبين $YCrB_4$ و $ThMoB_4$ في ترتيب الحلقات الخماسية «pentalène»

بالنسبة لبعضها البعض. الابعاد بين ذرات B-B أكثر تجانساً (1.80-1.85 Å) مما كانت عليه في المركب $YCrB_4$ (1.66-2.07 Å).

المسافات بين الذرات (معدن-معدن) و (معدن-غيرمعدن) التي تم قياسها في المركب $ThMoB_4$ هي كالتالي :

$Th-Th = 3.873 \text{ \AA}$, $Mo-Mo = 3.112 \text{ \AA}$, $Mo-B = 1.994-2.446 \text{ \AA}$, $Th-B = 2.762-2.939 \text{ \AA}$, $Mo = 2.464-3.644 \text{ \AA}$ موضحة في الجدول (07).

الجدول (07): الأبعاد بين الذرات في المركب $ThMoB_4$

ThMoB ₄					
Th-	B1	833,2	B1-	B1	810,1
	B2	762,2		B3	849,1
	B3	939,772-2,2		B4	848,1
	B4	939,771-2,2	B2-	B2	796,1
	Mo	644,464-3,2		B3	851,1

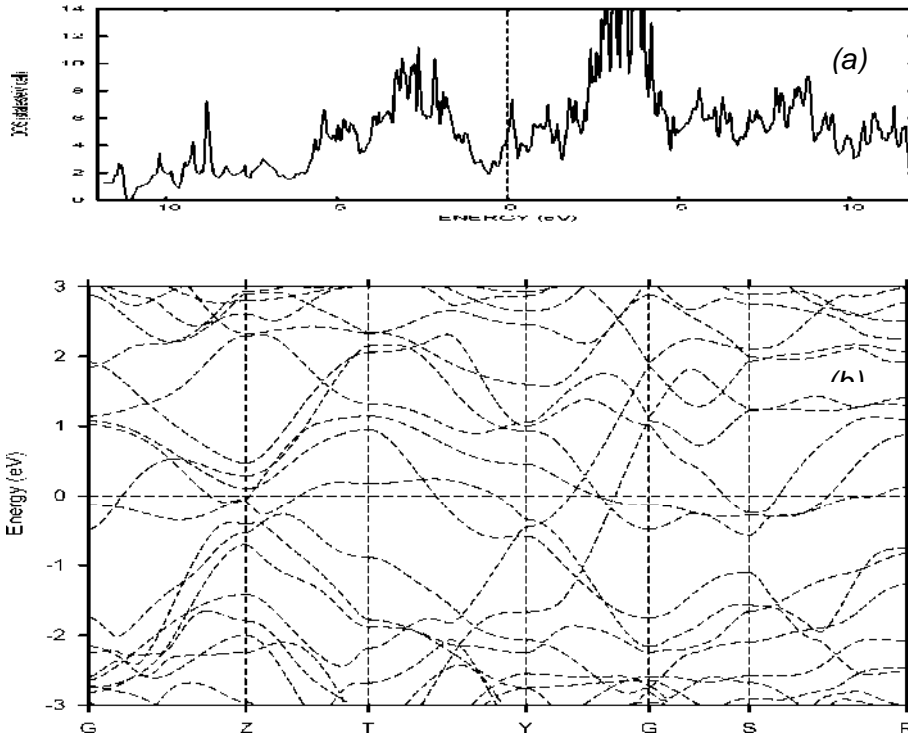
	Th	873,3		B4	851,1
Mo-	B1	994,1	B3-	B3	850,1
	B3	446,2	B4-	B4	850,1
	B4	446,2			
	Mo	112,3			

3-دراسة DFT:

3-1-1-الدراسة الهيكلية الالكترونية للمركب التجريبي $ThMoB_4$:

يجب أن يأخذ التحليل الكامل للهيكل الإلكتروني المدارات 5f ذرات الثوريوم، وعلى الرغم من أن هذه المدارات تلعب دور ثانوي في الروابط الذرات المعدنية و الغير معدنية. هذه الدراسة كانت باستعمال برنامج TB-LMTO-ASA لرسم منحنيات

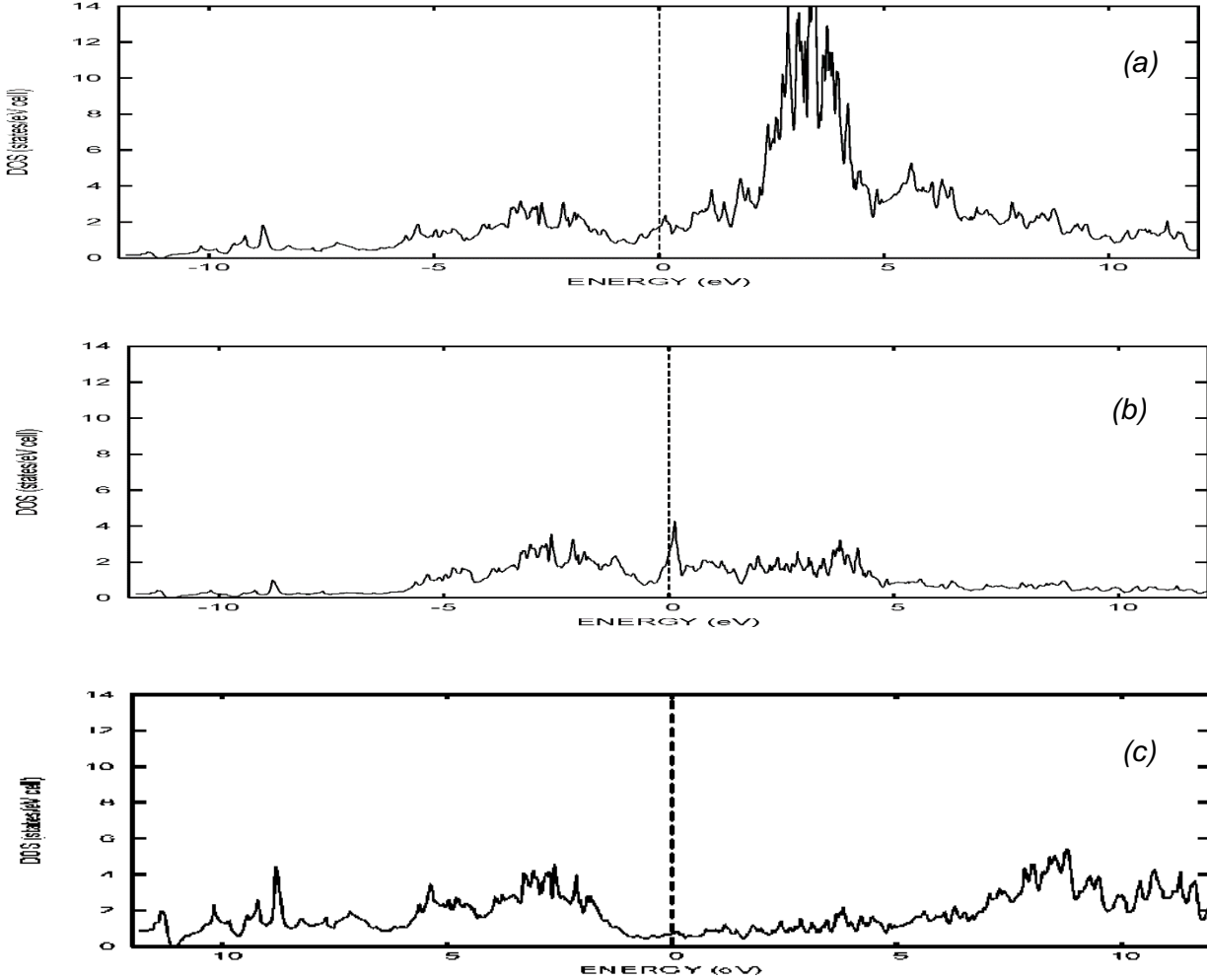
انظر الشكل 29



الشكل (29): (a) DOS الكلية و (b) هيكل العصابات للمركب $ThMoB_4$

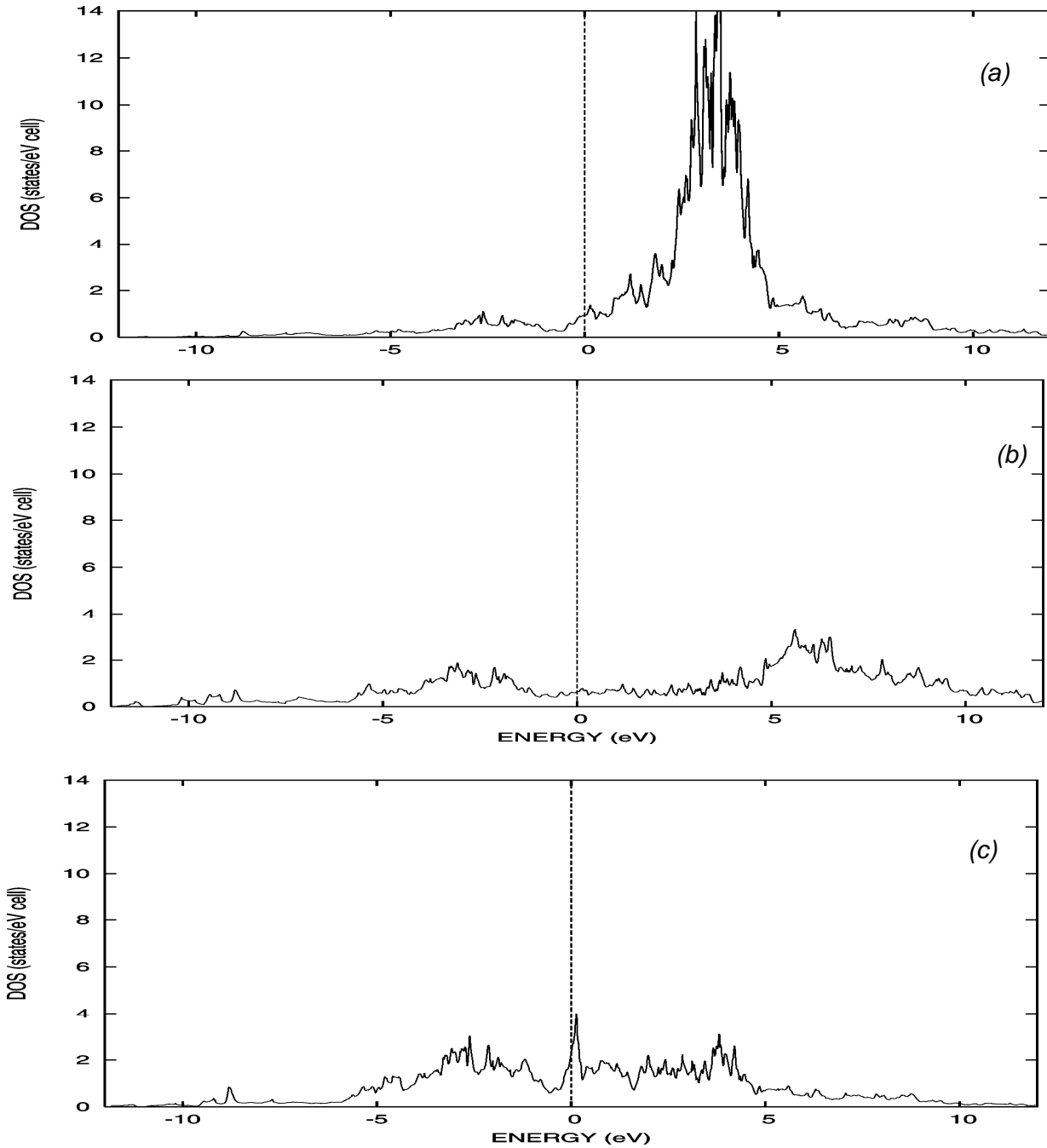
-الكثافة الالكترونية (DOS) تم استعمال برنامج كاستيب^[13] من اجل تحسين المركب المراد دراسته بحيث تتم الدراسة الالكترونية باستعمال برنامج WIEN.

في منحنى DOS (الكثافة الالكترونية الكلية للمركب) نجد مستوى فيرمي يتموضع في ذروة معتبرة بالنسبة للكثافة الالكترونية في الشكل 30. نلاحظ ان له خواص اقل من المركب الاول حيث نلاحظ مشاركة فعالة لمدارات ذراتالموليبدينومكما هو موضح في الشكل30 في حين تاكدنا من الخاصية المعدنية المتوقعة لهذا المركب.



الشكل (30): PDOS للذرات (a)Th و (b)Mo و (c)B في المركب التجريبي $ThMoB_4$.

-إن كثافة الحالات التي تشكل نطاق التوصيل فوق مستوى فرمي تشتق من المدارات 5F لذرة Th مقارنة مع الذرات الأخرى للمركب أنظر الشكل (31)
 -المدار 4d لذرات الموليبدينوم يشكل جزء كبير من الكثافة يمد بين -5 فولط ويصل إلى حوالي +5 فولط فما فوق . هناك مساهمة كبير من ذرات البور في نطاق التكافؤ و التوصيل مع الحد الأدنى في مستوى فرمي (انظر الشكل 31)



الشكل (31): PDOS للمدارات 5F(a) و6d(b) و4d(c) لذرات Mo في المركب المحسن $ThMoB_4$

3-1-2-دراسة الهيكل الالكتروني للمركب $ThMoB_4$ المحسن:

تم إجراء الحسابات النظرية أيضا على المركب $ThMoB_4$ بنفس طريقة DFT لكن باستعمال برنامج $(CasteP)^{(19)}$, هذا البرنامج يعمل على تحسين أبعاد الخلية الأولية (a) , (b) , (c) وكذلك الحجم و ذلك موضح في الجدول (08) . تكون أبعاد الخلية المحسنة كالتالي :

ThMoB ₄		
	المحسن	التجريبي
a (Å)	382,7	481,7
b (Å)	470,9	658,9
c (Å)	741,3	771,3
Volume (Å ³)	592,261	46,272

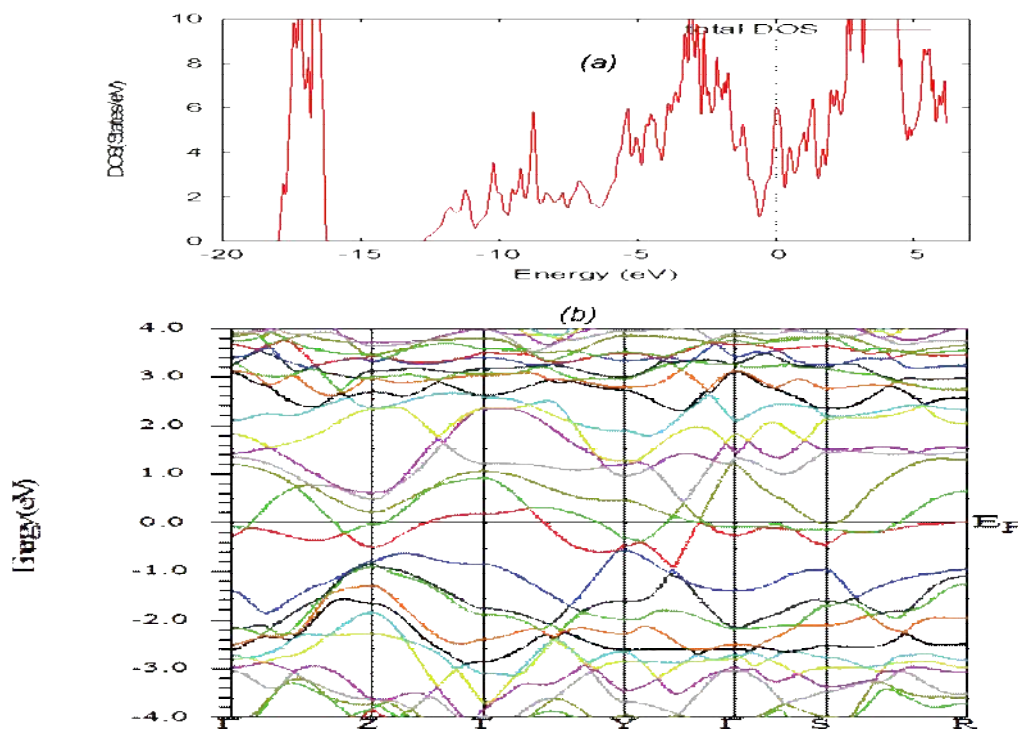
الجدول (08): مقارنة بين المركب المحسن و المركب التجريبي .

المسافة بين Th-B تتوافق مع تلك المقاسة تجريبيا باستثناء الرابطة Th-B₃ التي تنحصر بين (2.939-2.772) في حين تتراوح من (2.842-2.807) في المركب المحسن وفي المركب التجريبي نلاحظ أن الرابطة Mo-B₁ تقدر ب $1.994A^0$ أقصر مما هي عليه في المركب المحسن $2.377A^0$. بالنسبة للأبعاد M-M تكون أطول ($3.112A^0-30873$) على التوالي مقارنة ب ($2.741-2.554A^0$) في المركب المحسن على عكس المسافات B-B متجانسة في كلا الهيكلين (انظر الجدول 09) .

الجدول (09): مقارنة الأبعاد بين الذرات للمركب ThMoB₄ المحسن و التجريبي .

ThMoB ₄							
		المحسن	التجريبي			المحسن	التجريبي
Th-	B1	818,2 818,2	833,2	B1-	B1	893,1	810,1
	B2	737,2	762,2		B3	843,1	849,1
	B3	807,2 842,2	939,772-2,2	B2-	B2	705,1	796,1
	Mo	124,3	644,464-3,2		B3	752,1	851,1
	Th	741,3	873,3	B3-	B3	833,1	850,1
Mo-	B1	377,2	994,1				
	B3	409,2	446,2				
	B2	420,2	448,2				
	Mo	554,2	112,3				

في منحى كثافة الحالات الكلية المتحصل عليها الموضحة في الشكل (32) نلاحظ أن مستوى فيرمي يقطع منحى (DOS) بنسبة معتبرة وينتج ذلك خاصية معدنية قوية لهذا المركب و هذا ما يؤكد منحنى بنية عصابات الطاقة الشكل (32) .



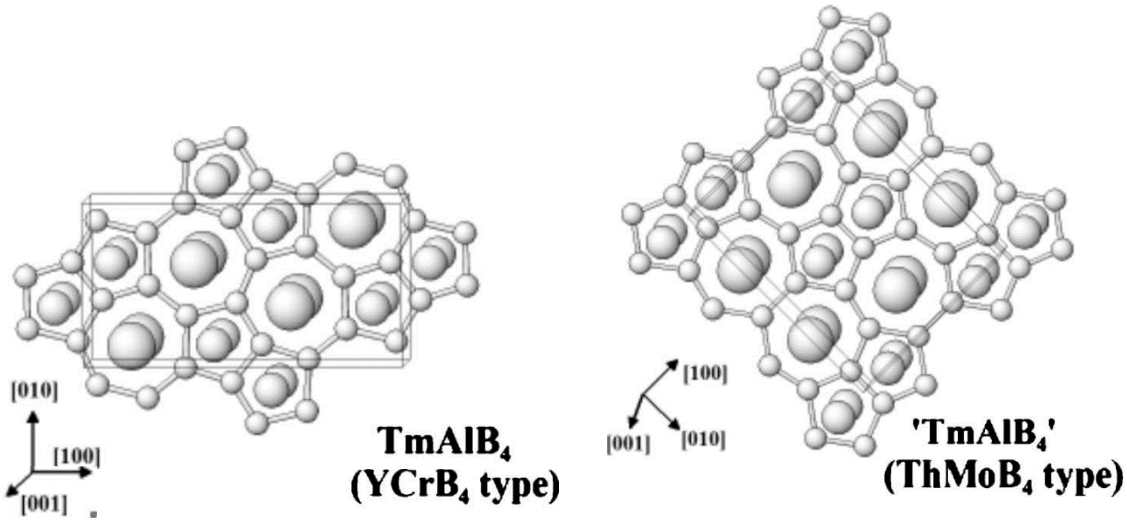
الشكل (32) : DOS الكلية و (b) بنية عصابات الطاقة للمركب المحسن $ThMoB_4$ محسوبة ببرنامج WIEN2K .

4-دراسة بلورية للمركب $TmAlB_4$:

تمت دراسة البوريدات التي تحتوي على الألومنيوم (Les aluminoborures) الغنية بالمعادن من الشكل $TRAlB_4$ بنجاح لأصغر عناصر اللانثانيدات مثل الثوليوم (Tm) و الايتريوم (Yb) واللوتيتيوم^[15]

(Lu)^[16] . ثلاثة أنواع مكتشفة في المركبات من الشكل $TRAlB_4$ وهذا على حسب معدن الانتقال : النوع $YCrB_4(Pbam)$ النوع- α وهو الأكثر شيوعا ، النوع $(Cmmm)ThMoB_4$ النوع- β والنوع $(I_4/mmm)ErNiB_4$.^[17] فان النظام $TRAlB_4$ في النظام $YCrB_4$ يحتل المرتبة الثالثة شيوعا بعد Yb_2AlB_6 ^[18] و YB_2AlB_6 ^[16] و $TRAlB_{14}$ ^[19] وهذا بالنسبة للعناصر الارضية النادرة .

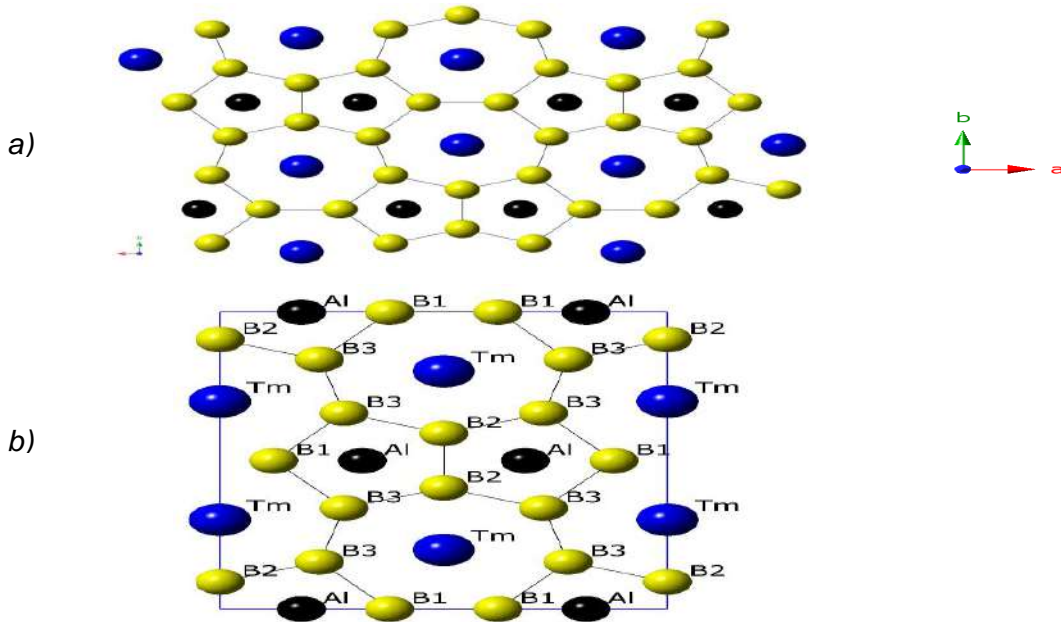
سوف نركز على دراسة التركيب البلوري للمركب $TmAlB_4$ الموجود في نوعين رئيسيين : النوع $YCrB_4$ (الزمرة الفضائية $Pbam$) ، النوع- α ^(21,20) ، و النوع $ThMoB_4$ (الزمرة الفضائية $Cmmm$) النوع- β ^(21,3) كلا الهيكلين مبينين في الشكل (33).



الشكل (33) التركيب البلوري للمركب $TmAlB_4$ في النوعين $YCrB_4$ و $ThMoB_4$

4-1- البنية الهيكلية من نوع α :

-يتبلور المركب $TmAlB_4$ في الزمرة الفضائية $Pbam$ بالأبعاد التالية $a = 5.972(10) \text{ \AA}$ و $b = 11.460(2) \text{ \AA}$ و $c = 3.461(4) \text{ \AA}$. يتم إسقاط المركب في المستوي ab للخلية الأولية و ذلك موضح في الشكل (34).



الشكل (34): (a) الإسقاط في المستوي ab و (b) الخلية الأولية للمركب $TmAlB_4$ من نوع $YCrB_4$.

-الأبعاد بين الذرات :

يمكن وصف هذا الترتيب بأنه تتأوب الطبقات المعدنية لذرات الثوليوم (Tm) والالومنيوم (Al) ومستويات ثنائية الأبعاد من البور (B) تتكون من حلقات خماسية وسباعية تقع ذرات الثوليوم بين الحلقات السباعية بينما ذرات الالومنيوم أسفل و أعلى الحلقات الخماسية و تكون ذرات البور ثلاثية التنسيق . الخلية الأولية موضحة في الشكل 1 مع ترقيم ذرات البور. ترتبط الحلقات الخماسية في أزواج بواسطة ذرتين B2. تتحصر المسافات B-B بين 1.737 و 1.965 Å، باستثناء الرابطة B1-B4 التي تبلغ 1.561 Å الروابط

Al-B و Tm-B تتغير في المجال 2.441-3.008 Å و 2.299-2.398 Å على

التوالي. والروابط Tm-Al بين 2.684-3.158 Å. ونلاحظ كذلك ان المسافات Tm-Tm و Al-Al

تتغير بين 2.513-3.477 Å على الترتيب أنظر الجدول (10) .

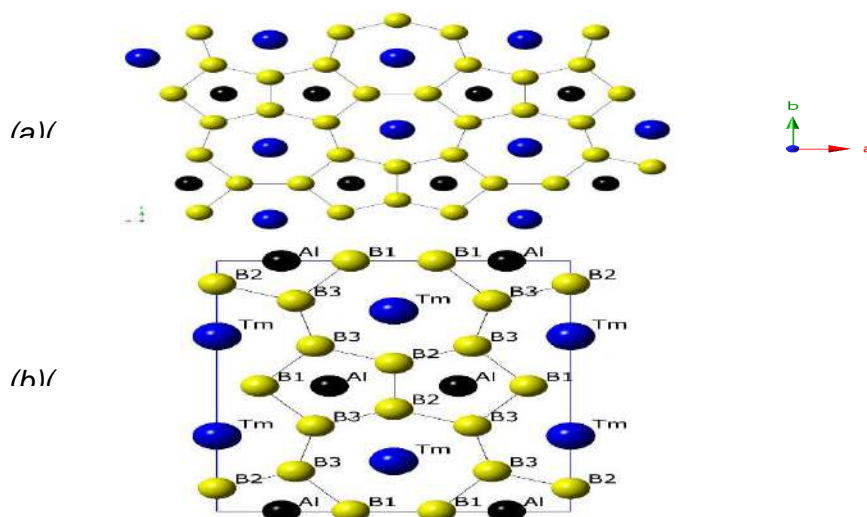
الجدول (10): الأبعاد بين الذرات للمركب $TmAlB_4$ من نوع $YCrB_4$ المحسن والتجريبي.

TmAlB ₄							
		المحسن	التجريبي			المحسن	التجريبي
Al-	B1	262,2	398,2	B1-	B2	861,1	935,1
	B2	321,2	326,2		B4	754-,1	561-,1
						886,1	965,1
	B3	371,367-2,2	345,299-2,2	B2-	B2	735,1	735,1
	B4	328,2	333,2		B3	753,1	796,1
	Al	507,675-3,2	477,513-3,2	B3-	B3	729,1	780,1
	Tm	103,979-3,2	158,684-3,2		B4	760,1	737,1
Tm-	B1	735,705-2,2	625,441-2,2				
	B2	727,717-2,2	008,855-3,2				
	B3	614,2	730,2				
	B4	740,683-2,2	656,455-2,2				
	Tm	758,507-3,3	477,377-3,3				

2-4- البنية الهيكلية من نوع β:

-- يتبلور المركب $TmAlB_4$ من نوع $ThMoB_4$ في الزمرة الفضائية $Cmmm$ بالأبعاد التالية $a = 7.481$ Å و $b = 9.658$ Å و $c = 3.771$ Å

. ان اسقاط للخلية الأولية في المستوي ab مع ترقيم ذرات البور موضح في الشكل (35) .



الشكل (35): (a) الإسقاط في المستوي ab و (b) الخلية الأولية للمركب $TmAlB_4$ من نوع



في هذا الترتيب الهيكلي ترتبط الحلقات الخماسية في أزواج بواسطة ذرتين B2-B2. تتحصر المسافات المتوسطة بين الذرات B-B في المجال $1.796-1.850 \text{ \AA}$ ، وهي أكثر تجانسا مقارنة مع النوع $YCrB_4$. الأبعاد بين الذرات (معدن-معدن) و (معدن-غيرمعدن) التي تم قياسها تجريبيا في المركب $TmAlB_4$ كما يلي: $Al-B=2.445-2.453 \text{ \AA}$ ، $Al-Al=2.555 \text{ \AA}$ ، $Tm-B=2.762-2.939 \text{ \AA}$ ، $Tm-Tm=3.822-3.873 \text{ \AA}$ و $Tm-Al=3.117-3.185 \text{ \AA}$. (انظر الجدول 12).

الجدول (11): الأبعاد بين الذرات للمركب $TmAlB_4$ من نوع $ThMoB_4$ المحسن والتجريبي .

TmAlB ₄							
		المحسن	التجريبي			المحسن	التجريبي
Al-	B1	272,2	453,2	B1-	B1	770,1	810,1
	B2	364,2	445,2		B3	885,1	849,1
	B3	322,2	448,2	B2-	B2	720,1	796,1
	Al	505,668-3,2	771,555-3,2		B3	750,1	850,1
	Tm	114,985-3,2	185,117-3,3	B3-	B3	737,1	850,1
Tm-	B1	708,2	939,772-2,2				
	B2	624,2	833,2				
	B3	734,624-2,2	762,2				
	Tm	761,505-3,3	873,822-3,3				

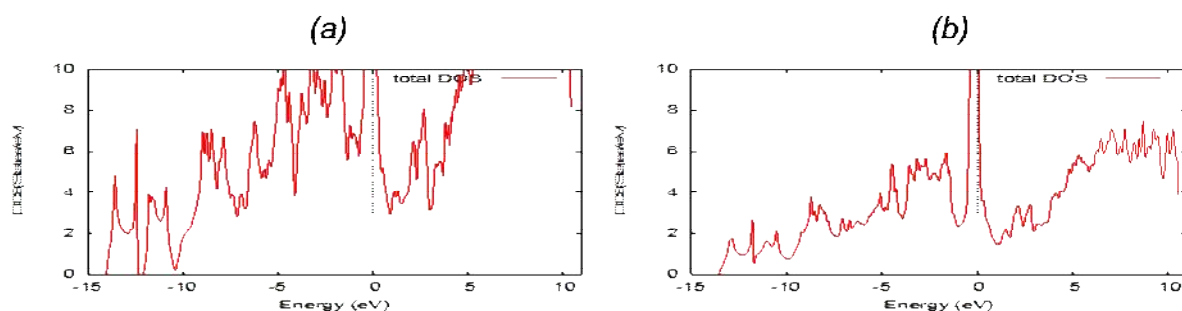
5-دراسة DFT :

5-1-دراسة البنية الالكترونية للمركب $TmAlB_4$ المحسن:

تم إجراء التحسين الهيكلي للمركب $TmAlB_4$ من النوع- α و النوع- β باستخدام برنامج Castep^[13]. نتائج التحسين لهذا المركب في كلا النوعين موضحة في الجدولين 11 و 12 مقارنة مع المعطيات التجريبية. حيث نلاحظ تمدد طفيف في أبعاد الخلية الأولية بالنسبة للنوع- α مما يؤدي إلى زيادة في الحجم، و على عكس ذلك نلاحظ تقلص في أبعاد الخلية الأولية للشبكة من نوع- β مع ضغط كبير لحجم الخلية.

بالنسبة للبنية الهيكلية من نوع- α تقل الأبعاد بين الذرات B1--B2 و B2-B3 بشكل ملحوظ 0.13 \AA . المسافة بين B2-B2 تتوافق مع تلك المقاسة تجريبيا. نلاحظ تمدد في الأبعاد بين الذرات Tm-B في النوع- α وتقلصها في النوع- β

الروابط Al-B تتوافق مع الأبعاد التجريبية لهذا المركب. من ناحية أخرى بالنسبة للنوع- β عند التحسين نجد الروابط Al-B أقصر من تلك الموجودة في البنية الهيكلية التجريبية. الأبعاد B1-B1 و B2-B2 تنقص بمقدار 0.08 \AA و حوالي 0.05 \AA بالنسبة ل B3-B3.



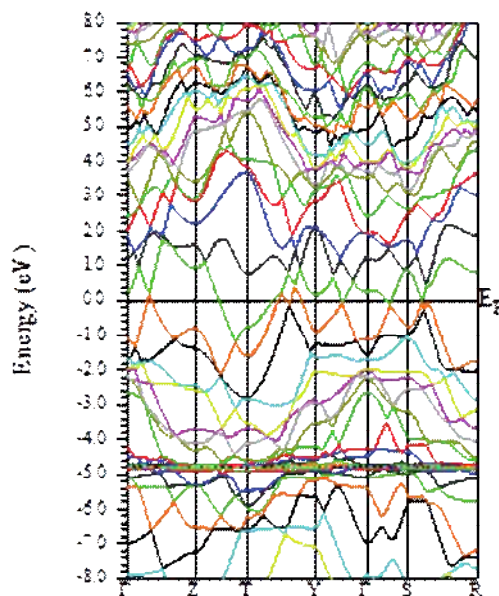
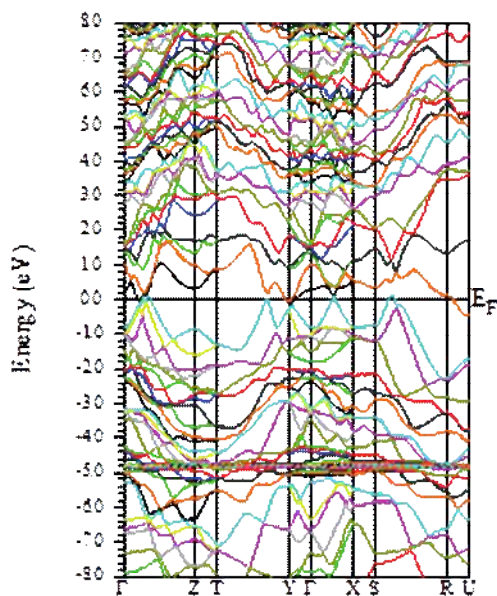
الشكل (36): منحنيات (DOS) الكلية للمركب المحسن $TmAlB_4$ المحسوبة ببرنامج WIEN2k (a) النوع- α و النوع- β .

الجدول(12): مقارنة بين المركب المحسن والمركب التجريبي

	TmAlB ₄			
	النوع YCrB ₄		النوع ThMoB ₄	
	المحسن	التجريبي	المحسن	التجريبي
a (Å)	947,5	972,5	332,7	481,7
b (Å)	520,11	460,11	358,9	658,9
c (Å)	507,3	461,3	505,3	771,3
Volume (Å ³)	369.240	867.236	502.240	460.272

(a)

(b)

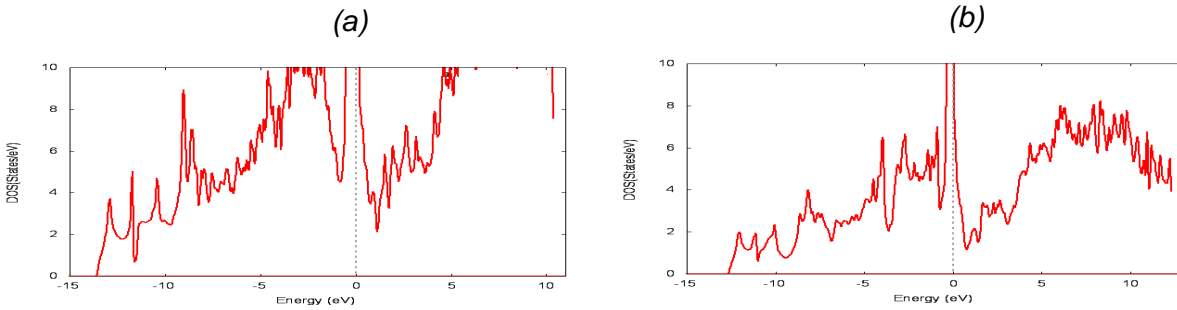


الشكل(37):بنية عصابات الطاقة للمركب المحسن $TmAlB_4$ المحسوبة باستخدام برنامج WIEN2k للنوعين α و β .

5-2-دراسة البنية الالكترونية للمركب $TmAlB_4$ التجريبي :

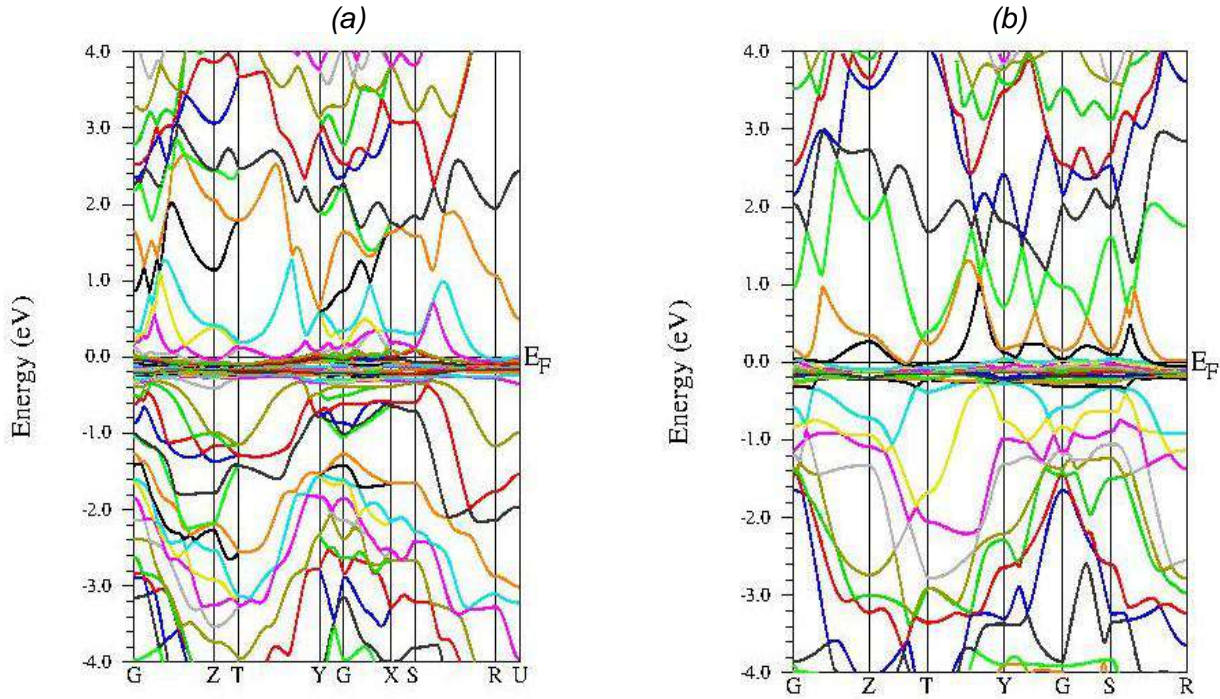
تم إجراء الحسابات بطريقة دالية الكثافة (DFT) على البنية الهيكلية التجريبية للمركب $TmAlB_4$ للنوع- α . منحنى (DOS) الكلية موضح في الشكل (38) . تكشف الكثافة الالكترونية المحسوبة التي تأخذ بعين الاعتبار المدارات 5f لذرات الثوليوم عن ذروة من كثافة الحالات على مستوى Fermi مما يشير إلى الخاصية المعدنية ، و هذا ما يتفق مع النتائج التجريبية ، نلاحظ مساهمة جد معتبرة لذرات البور و الألومنيوم في نطاقي التكافؤ و التوصيل بأقل كثافة حالات بالقرب من مستوى فيرمي (أنظر الشكل)

يظهر منحنى (DOS) للمركب $TmAlB_4$ من النوع- β خاصية معدنية لهذا المركب حيث يكون مستوى Fermi في ذروة شديدة جدا مشتقة بشكل أساسي من مدارات 5f للثوليوم، مساهمة كبيرة لذرات البور تحت و فوق مستوى فيرمي . بشكل عام ، هناك تشابه كبير في منحنيات (DOS) الكلية و (PDOS) في كلا النوعين (أنظر الشكل 39). الاختلافات من النوعين تكون في منحنيات بنية عصابات الطاقة رغم وجود تشابه بصفة عامة (أنظر الشكل 40). الا ان هناك اختلافات صغيرة في خطوط المدارات الطاقوية في كلا النطاقين .

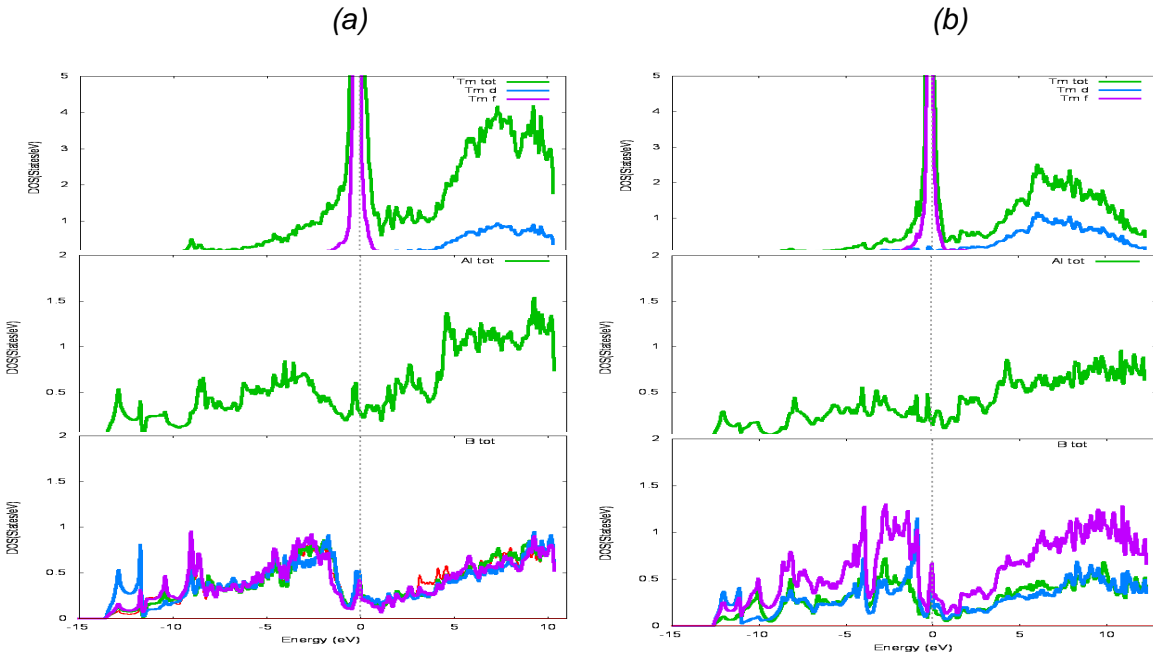


الشكل (38):منحنيات (DOS) الكلية للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة

ببرنامج WIEN2k (a) النوع- α و النوع- β .



الشكل (39): بنية عصابات الطاقة للمركب التجريبي $TmAlB_4$ المحسوبة باستخدام برنامج WIEN2k للنوعين α و β



الشكل (40): (PDOS) للذرات Tm ، Al ، B في المركب $TmAlB_4$ النوع- α (a) و النوع- β (b).

6- المراجع:

- [1] Yu. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* 372, 1970, 15.
- [2] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* 658, 1972, 17.
- [3] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 105, 1974, 1082.
- [4] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, P. S. Chizhov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* 46, 2007, 7378.
- [5] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 11, 1976, 947.
- [6] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare-Earth Intermetallics* CRC Press, Boca Raton 1994.
- [7] N. I. Medvedeva, J. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* 383, 2002, 75.
- [8] M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. B* 175, 1991, 172.
- [9] M. Woerle, R. Nesper, *J. Alloys Compds.* 75, 1994, 216.
- [10] N. Greenwood, N. A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Royaume Uni. 1984.
- [11] N. I. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, J. E. Medvedeva, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 64, 2001, 20502.
- [12] V. P. Antropov, K. D. Belashchenko, M. Van Schilfgaard, S. N. Rashkeev, *Phys. Rev. B* 15, 1970, 372.
- [13] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, 2005, 567.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1996, 3865
- [15] S. Okada et al., (*unpublished*).
- [16] T. Mori, S. Okada, K. Kudou, *Appl. Phys.* 97, 2005, 10A910.
- [17] T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Phys. Rev. B* 76, 2007, 064404.
- [18] S. I. Mikhalenko, Y. B. Kuz'ma, M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *Inorg. Mater.* 16, 1980, 1325.
- [19] M. M. Korsukova, T. Lundstrom, L. E. Tergenius, V. N. Gurin, *J. Alloys Compd.* 189, 1992, 39.
- [20] A. Berrada et al., *Mat. Res. Bull.* 11, 1976, 947.
- [21] T. Mori, K. Kudou, T. Shishido, S. Okada, *Appl. Phys.* 109, 2011, 07E111.

خلاصة

الخلاصة :

في هذا العمل المقسم إلى جزأين الجزء النظري والجزء التطبيقي , قمنا بدراسة الروابط الكيميائية للبنية البلورية لبعض المركبات التي تحتوي على عنصر البور في المعادن الانتقالية .

الجزء الأول عبارة عن مقدمة في كيمياء البوريدات و مختلف المركبات التي تم اكتشافها

أما في الجزء الثاني وضعنا النتائج الرئيسية للدراسة النظرية للبوريدات الثلاثية للعناصر الأرضية النادرة و المعادن الانتقالية ووسائل الحسابات الكمومية باستعمال الدالة الوظيفية للكثافة حول تحليل التركيب الإلكتروني للبوريدات الثلاثية للعناصر الأرضية النادرة من نوع $MM'B_4$.

حيث قمنا بدراسة بعض المركبات التي تحتوي على عنصر البور من بينها $YCrB_4$, $ThMoB_4$ و $TmAlB_4$ بحيث قمنا بدراسة البنية البلورية للمركب التجريبي, ثم دراسة البنية الإلكترونية في اطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT), وتمت هذه الدراسة باستعمال برنامج TB-LMTO-ASA الذي يعمل على رسم منحنيات كثافة الحالات (DOS), ثم استعملنا برنامج Castep للحصول على مركب محسن يليه برنامج WIEN2k يعمل على الدراسة الإلكترونية للمركب المحسن ثم قمنا بمقارنة أوجه الاختلاف واجه التشابه بين الهياكل الإلكترونية للمركب المحسن والمركب التجريبي ويمكن تلخيص النتائج المحصل عليها فيمايلي:

-وجدنا أن المركب $YCrB_4$ يعتبر من أشباه الموصلات المعدنية.

-وجدنا المركب $ThMoB_4$ ناقل معدني.

-ولوحظ للمركب $TmAlB_4$ المتكون من نوعين α للمركب $YCrB_4$ والنوع β للمركب $ThMoB_4$ أن له خصائص معدنية .

الملحق

1- نظرية دالية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory) DFT:

هي إحدى نظريات الكم الميكانيكي، أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء (النظرية)، تستعمل لتحديد خواص الجسم الصلب. الفكرة الأساسية لهذه النظرية هي استبدال الدوال الموجية بدالة الكثافة الالكترونية التي يمكن قياسها عمليا بهدف تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب^[1]، أي إعادة صياغة المسألة الكمونية وتحويلها من نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة. وبالتالي يمكن التعبير عن طاقة النظام الالكتروني بواسطة الكثافة الالكترونية له. ظهرت النظرية لأول في عمل توماس فيرمي عام 1928، حيث اعتبر النظام انه غاز متجانس بطاقة حركية مكافئة للكثافة الوظيفية^[2]، لكن الظهور الحقيقي لها كنظرية أساسية كان من طرف بيروهونبيرج و التروكين في عام 1964.

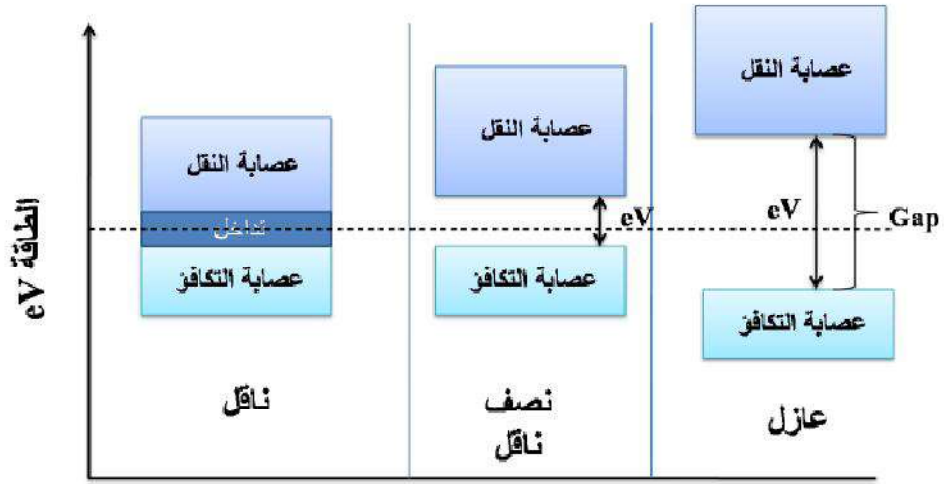
2- برنامج WIEN2K:

هو برنامج للحساب يستعمل لإجراء الحسابات تحت إطار نظرية DFT وذلك باعتماد طريقة كل الالكترونيات،

هذا البرنامج صمم من قبل p.Blaho وزملائه: J.Luitz، D.Krsnicka و K.Schwarz بجامعة فينا عام 1990^[3] يعمل تحت نظام لينكس (Linux) وحديثا اصبح ضمن نظام الوينداوز (Windows). يعتمد عمل البرنامج على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW). التي عرضت من قبل " اندرسون ". تتم المعالجة بهذه الطريقة وفق مجموعة من البرامج المستقلة لحساب الخواص البنيوية و الالكترونية، والكثير من الخصائص الأخرى بالنسبة للمادة الصلبة^[4].

تعريف بنية عصابات الطاقة (The structure of energy bands)

لأي مادة صلبة العديد من نطاقات الطاقة. نظريا فإنه من الممكن للذرة أن تمتلك عدد لانهائي من مستويات الطاقة، إلا أن معظم هذه المستويات يقع في مستويات للطاقة تكون عالية بحيث إذا صل إليها أي الكترون فإنه سوف يهرب من المادة الصلبة، ولهذا فإن هذه النطاقات لا تأخذ بعين الاعتبار. لكل نطاق عرض نطاق مختلف حسب المدار الذري الذي تنتمي إليه، وقد تتراكب هذه النطاقات منتجة نطاق حيد كبير. يظهر الشكل 1 مبسط لنطاقات الطاقة في المواد الصلبة التي تعرف ثلاث أنواع من المواد، ناقل و شبه ناقل أو عازل. يكون للمعدن نطاق جزئيا فارغ وجزئيا ممتلئ بغض النظر عن درجة الحرارة، ولهذا يكون لها ناقلية عالية. أما المواد الصلبة الأخرى (عازل أو أنصاف ناقل) فيكون فيها النطاق السفلي المشغول بالكامل بالالكترونيات، يدعى هذا النطاق باسم "نطاق التكافؤ" وتدعى الالكترونيات التي تشغل هذا النطاق باسم "الالكترونات النقل". أما النطاق العلوي الذي تكون في معظمه غير مشغول فيدعى باسم "نطاق التوصيل" لأن الالكترونيات تتواجد فيه فقط عندما تكون المادة مثارة (بالتسخين مثلا) عندها تقوم هذه المواد بنقل التيار الكهربائي.



الشكل (3-7): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل [17].

ملخص :

قمنا في هذا البحث بدراسة الروابط الالكترونية لبوريدات العناصر الأرضية النادرة باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K وذلك باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT)، حيث اعتمدنا على دراسة الهياكل الالكترونية التجريبية و المحسنة للمركبات $YCrB_4$ و $ThMoB_4$ والمركب $TmAlB_4$ هذه الدراسة تسمح بالكشف عن أوجه الاختلاف و التشابه بين البنية الهيكلية للمركبين ، المركب $YCrB_4$ عبارة عن شبه ناقل بينما المركب $ThMoB_4$ له خصائص معدنية ونلاحظ وجود الخاصية الناقلية للمركب $TmAlB_4$ في كلا من المركبين $YCrB_4$ و $ThMoB_4$ وهذا ما يتفق مع النتائج التجريبية .

الكلمات المفتاحية : الهياكل الالكترونية - WIEN2K - DFT - البوريدات .

ABSTRACT:

In this research, we studied the electronic bonds of rare earth borides using the simulation program WIEN2K, using the density function theory (DFT), where we relied on studying the experimental and improved electronic structures of the compounds $YCrB_4$, $ThMoB_4$ and $TmAlB_4$. This study allows revealing the differences and similarities between the structural structure Of the two compounds, the compound $YCrB_4$ is a semiconductor, while the compound $ThMoB_4$ has metallic properties. We note the presence of the conductive property of the compound $TmAlB_4$ in both the compounds $YCrB_4$ and $ThMoB_4$ and this is consistent with the experimental results.

Key words: electronic structures - WIEN2K - DFT - borides.

RESUME :

Dans cette recherche, nous avons étudié les liaisons électroniques des borures de terres rares à l'aide du programme de simulation WIEN2K, en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT), où nous nous sommes appuyés sur l'étude des structures électroniques expérimentales et améliorées des composés $YCrB_4$, $ThMoB_4$ et $TmAlB_4$. permet de révéler les différences et les similitudes entre la structure structurale des deux composés, le composé $YCrB_4$ est un semi-conducteur, tandis que le composé $ThMoB_4$ a des propriétés métalliques. On note la présence de la propriété conductrice du composé $TmAlB_4$ dans les deux composés $YCrB_4$ et $ThMoB_4$, et ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : structures électroniques - WIEN2K - DFT - borures.