

STRUCTURE ELECTRONIQUE D'UN COMPOSE AU PRASEODYME PRBN₂

ELECTRONIC STRUCTURE OF A PRASEODYM COMPOUND PRBN₂

L. FADEL¹, J.-F. HALET², J.-Y SAILLARD, B. ZOUCOUNE³, S. E. BOUAOUD⁴.

1) Département de chimie Université Mohamed Khider de Biskra

2) Laboratoire de chimie théorique Université de Rennes1 (France)

3) Université d'Oum-Bouaghi. 04000

4) Université de Mentouri Constantine Rte Ain-Bey Constantine 25000

RESUME

Le composé PrBN₂ fait partie de la famille des boronitrides de terres-rare qui présentent un grand intérêt technologique vu leurs propriétés physiques intéressantes. Dans le but d'éclaircir et étudier sa structure électronique, pour pouvoir déduire les propriétés physiques qui en découlent, des calculs du type Hückel étendue dans l'approximation des liaisons fortes ont été effectués sur ce composé.

ABSTRACT

PrBN₂ is one of the most principle compounds including the boronitrides of rare- earth family, which present a great technological interest regarding it's important physical properties . The aim of this work is to clarify and study the physical (magnetical, electrical) properties. EHT calculations, in the tight binding approximation has been made on this compound.

1. INTRODUCTION:

Les boronitrides de terres rare sont des composés de l'état du solide formés d'atomes de bore et d'azote associés avec des éléments terres rare, dont la notion ne se restreint pas aux lanthanides, mais s'étend aux actinides et aux éléments trivalents Sc et Y. Ils ont été synthétisés par J. Gaudé au laboratoire de chimie minérale et inorganique moléculaire de Rennes 1. Ces composés ont fait l'objet d'études intensives depuis de nombreuses années(1) et malgré leur propriétés physiques prometteuses (mécaniques et électriques) , l'intérêt suscité pour ces céramiques est relativement récent et semble être un nouveau domaine pour les chercheurs. Ce type de composés de coordination a été étudié au laboratoire de chimie théorique de l'URA 254 de l'Université de Rennes1. Les calculs ont été effectués en méthode de Hückel (2) dans l'approximation des liaisons fortes. Nous allons nous intéresser à l'étude théorique et structurale du mode de liaison dans ce composé et essayer de comprendre sa structure de bande et donc ses propriétés physiques.

2. LES BORONITRIDES DE TERRES RARES

La structure électronique des boronitrides de terres rares est corrélée à la concentration en électrons de valence associée aux atomes B et N. Ces atomes sont généralement plus électronégatifs que les atomes métalliques. D'un point de vue ionique on peut alors considérer que les atomes métalliques transfèrent intégralement leurs électrons de valence généralement trois, vers le réseau bore-azote ce qui permet donc de calculer la concentration en électrons de valence moyenne (**c.e.v.**) autour de chacun des atomes (B ou N). Pour un composé de formule M_xB_yN_z elle est donnée par :

$$c.e.v. = (3x + 3y + 5z) / (y+z)$$

C'est à dire la somme de tous les électrons de valence 3 pour le métal, 3 pour le bore et 5 pour l'azote, divisés par le nombre d'atomes légers.

On remarque que, dans notre cas la c.e.v. est largement supérieure à 5. D'après une étude préalablement faite sur les borocarbures (3), on devrait s'attendre à des structures constitués d'un réseau métallique tridimensionnel, formant des cavités plus ou moins grandes accueillant des entités bore-azote de dimension finie. D'après le tableau, la taille de ces molécules diminue à chaque fois que

la c.e.v. augmente. En fait, un accroissement de celle ci équivaut au peuplement des niveaux antiliants du réseau bore-azote et par conséquent une diminution des contacts entre atomes légers.

Type structural	c.e.v	Réseau B-N	B/N	Réf.
Unités moléculaires				
PrBN ₂ La, Nd, Sm, Gd	5.33	N ₃ (BN ₃)	0.50	5
UBN	5.50	B ₂ N ₂	1.00	6
Ce ₃ B ₂ N ₄ La, Nd, Pr	5.83	B ₂ N ₄	0.50	3
Ce ₁₅ B ₈ N ₂₅ La ?	5.88	(BN ₃), N	0.32	7
La ₁₅ B ₈ N ₁₉ O ₆	6.06	(BN ₂ O) 6,N (BN ₃) 2	---- --	8

3. ETUDE DU COMPOSE PRBN₂

3.1 Structure cristallographique

En 1983 *J. Gaudé* du laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire de l'Université de Rennes 1, propose l'existence de deux composés isotopiques NdBN₂ et SmBN₂ obtenues à partir de la réaction du nitrure de bore avec des copeaux de neodyme et du samarium (1). Leur caractérisation structurale précise s'avère impossible puisque aucun échantillon ne peut être obtenu à l'état de monocristal. En 1992, *Roll et Klesnar* de l'institut de chimie physique de l'Université de Vienne (Autriche), obtiennent des monocristaux de composition MBN₂ avec le praséodyme (2).

PrBN₂ cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique R3c-C_{3v}6 (N : 161) avec les paramètres de maille suivants : a= 12,1144 Å, c=7,0126 Å, Z=18. Tous les atomes sont en position générale (18b). Il y a deux types d'atomes d'azote, N(1) et N(2). La structure cristalline de PrBN₂ est représentée sur la figure 1. Les atomes de bore alternent avec les atomes d'azote N(1) pour former des hexagones plans B₃N(1)₃ comme dans le nitrure de bore hexagonal figure 1 et figure 2. Les atomes d'azote N(2) viennent se greffer de façon terminale sur chacun des atomes de bore. Ceci confère aux atomes de bore une coordinence ternaire plane. Un tel environnement est habituel en chimie de bore (3). La distance B-N(2) (1.47Å) est comparable à celles rencontrées dans le composé Ce₁₅B₈N₂₅ (1.455Å) (5). En revanche, les distances B-N(1) qui sont de deux types (1.40 et 1.55Å), sont quelque peu différents. Ces molécules B₃N(1)₃N(2)₃ s'empilent les unes au dessus des autres de façon alternée le long de l'axe c, comme on peut voir sur la figure 1b. Les séparations B-N inter-cycle (environ 3.5 Å) sont trop importantes à première vue pour s'attendre à une quelconque interaction électronique entre les cycles. Ces colonnes bore-azote sont séparées les unes des autres par les atomes métalliques qui forment des

sortes de tubes autour de chacune d'entre elles. Les distances métal-métal observées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans l'élément métallique (3.65 Å) (voir tableau 1). Les atomes métalliques et les atomes de bore s'arrangent de façon à former des octaèdres Pr₃B au milieu desquels se logent les atomes d'azote N(2). Aucun contact liant B-B ou N-N n'est observé dans PrBN₂.

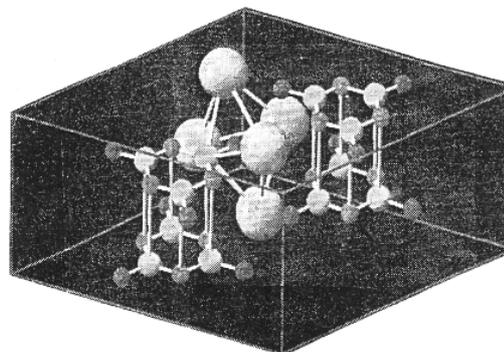


Figure 1 : Structure cristalline de PrBN₂

Tableau 1 : Distances inter-atomiques (Å) dans le composé PrBN₂(3)

Pr-Pr.	3,678	Pr-N(1)	2,56
Pr-Pr	3,449	Pr-N(1)	2,46
Pr-Pr	3,732	Pr-N(2)	2,69
Pr-Pr	3,726	Pr-N(2)	2,68
Pr-B	2,873	Pr-N(2)	2,57
Pr-B	2,790	Pr-N(2)	2,54
B-N(2)	1,470	Pr-N(2)	2,51
B-N(1)	1,550	B-N(1)	

Nous nous proposons dans cet article d'analyser le mode de liaison entre les différents motifs qui constituent le composé PrBN₂, à l'aide de calculs effectués en méthode de Hückel étendue dans l'approximation des liaisons fortes. Les détails des calculs sont fournis ultérieurement.

Nous avons d'abord isolé les entités moléculaires planes B₃N₆ rencontrées dans la structure de PrBN₂. Bien que les distances B-N observées à l'intérieur d'un cycle (BN₃)₃N₃ soient de deux types, 1,40 et 1,55 Å, nous avons commencé par regarder la structure électronique d'un cycle (BN₃)₃N₃ idéalisé en symétrie D_{3h} où toutes les distances B-N ont été prises à 1,47 Å. D'ailleurs, le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du motif B₃N₆ idéalisé, obtenu à partir d'un calcul moléculaire du type Hückel

étendue, représenté sur la gauche de la figure 2

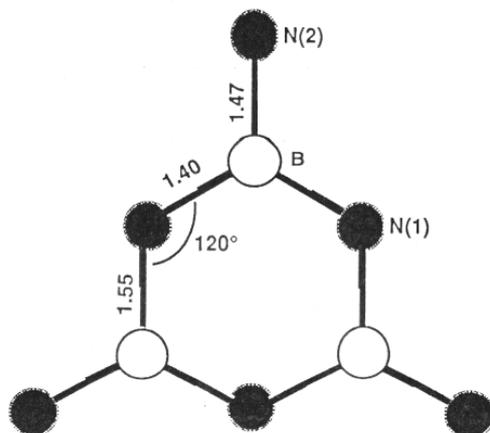


Figure 2 : Cycle $B_3N(1)_3N(2)_3$ rencontrés

4. L'ENTITE MOLECULAIRE B_3N_6 .

Nous avons d'abord isolé les entités moléculaires planes B_3N_6 rencontrées dans la structure de $PrBN_2$. Bien que les distances B-N observées à l'intérieur d'un cycle $(BN_3)_3N_3$ soient de deux types, 1,40 et 1,55 Å, nous avons commencé par regarder la structure électronique d'un cycle $(BN_3)_3N_3$ idéalisé en symétrie D_{3h} où toutes les distances B-N ont été prises à 1,47 Å. D'ailleurs, le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du motif B_3N_6 idéalisé, obtenu à partir d'un calcul moléculaire du type Hückel étendue, représenté sur la gauche de la figure 3 est quasiment similaire à celui de la molécule réelle, montré à droite de cette même figure.

D'après la figure 3, un très large écart énergétique est observé entre les orbitales $4e'$ et $3e''$ (plus de 7 eV). Il apparaît donc séduisant de peupler toutes les OM en dessous de $4e'$ et de laisser vacantes les OM au delà de $3e''$. Ceci conduit alors à une charge de 9- par entité cyclique. L'OM $1a''2$ est l'orbitale la plus haute appartenant à un ensemble de 9 OM liantes σ B-N (elles ne sont pas toutes représentées sur le diagramme), associées aux liaisons σ B-N. Au dessus de cette OM se trouve un bloc de quinze niveaux liants ou non liants (six de type π et neuf de type σ). Parmi ces quinze niveaux orbitales, six sont localisées préférentiellement sur les atomes d'azote N(1). Trois d'entre eux ($1a'1$ et $4e'$) sont non liants de type σ , tandis que les trois autres ($1a''2$ et $1e''$) sont liants de type π . Les neuf autres OM appartenant à ce groupe de 15 orbitales présentent un fort caractère sur les atomes d'azote terminaux N(2). Les OM $2a''2$ et $2e''$ sont de type non liant π . Les niveaux $2a'1$, $2a'2$, $2e'$ et $3e'$ sont non liants de type σ . Ces neuf orbitales peuvent être formellement associées aux paires libres localisées sur les atomes d'azote terminaux N(2). Au-delà de -6 eV, on rencontre les niveaux $3e''$ et $3a''2$ indiquées sur la

figure 3, sont de type π . Les entités cycliques $(B_3N_6)^{9-}$ contenues dans $PrBN_2$ sont isostructurales aux unités métaborates cycliques $(B_3O_6)^{3-}$ rencontrées dans certains sels comme $Na_3B_3O_6$, $K_3(B_3O_6)_2$, ou encore à l'acide métaborique $B_3O_3(OH)_3$ (3). Il est intéressant de noter que dans ces cycles bore-oxygène, les liaisons B-O (terminal) sont aussi plus courtes que les liaisons B-O (ponteur) (3). Nous commencerons par analyser séparément chaque composante du matériau, le réseau métallique d'une part et le réseau bore-azote d'autre part. Nous analyserons ensuite l'interaction entre ces deux composantes.

4.1 Le sous-réseau tridimensionnel des molécules $(B_3N_6)^{9-}$.

La densité d'état totale du sous réseau bore-azote avant interaction avec le sous-réseau métallique est représenté à droite de la figure.4. Les cycles bore-azote étant assez éloignés les uns des autres, les pics présents dans la densité d'états dérivent simplement des niveaux moléculaires des différentes unités B_3N_6 montrées sur la figure 3. Le pic étroit à -16 eV provient des orbitales $1e'$ de type σ . Le massif s'étalant entre -15 et -12,5 eV est dû aux OM comprises entre $1a'2$ et $4e'$ des unités B_3N_6 . Toute fois, en raison de la diffusion assez importante des orbitales atomiques p du bore, on note un léger étalement des pics situés autour de -5 eV, provenant des OM π antiliantes $3e''$ et $3a''2$ localisées préférentiellement sur les atomes de bore. Ceci traduit une faible interaction de type σ B-N au travers de ces OM entre les motifs B_3N_6 distants les des autres d'environ 3,5 Å le long de l'axe c.

4.2 Le sous-réseau métallique.

Le système métallique tri-dimensionnel est constitué de la succession des tubes d'atomes qui entourent les unités bore-azote. La densité d'états totale de ce sous-réseau avant interaction est illustrée à gauche de la figure 4. Les projections sur les orbitales atomiques s, p et d sont représentées sur la figure. L'étalement relativement grand des bandes s, p et d témoignent d'une interaction métal-métal importante. La bande d par exemple s'échelonne entre -6 et -10 eV. Cette dispersion est en accord avec les distances Pr-Pr mesurées dans le matériau (3,45-3,73 Å) comparables aux distances métal-métal observées dans l'élément métallique (3,65Å). On remarquera aussi la dispersion très importante des bandes s et p tout le long de la gamme d'énergie entre 0 et -10,5 eV.

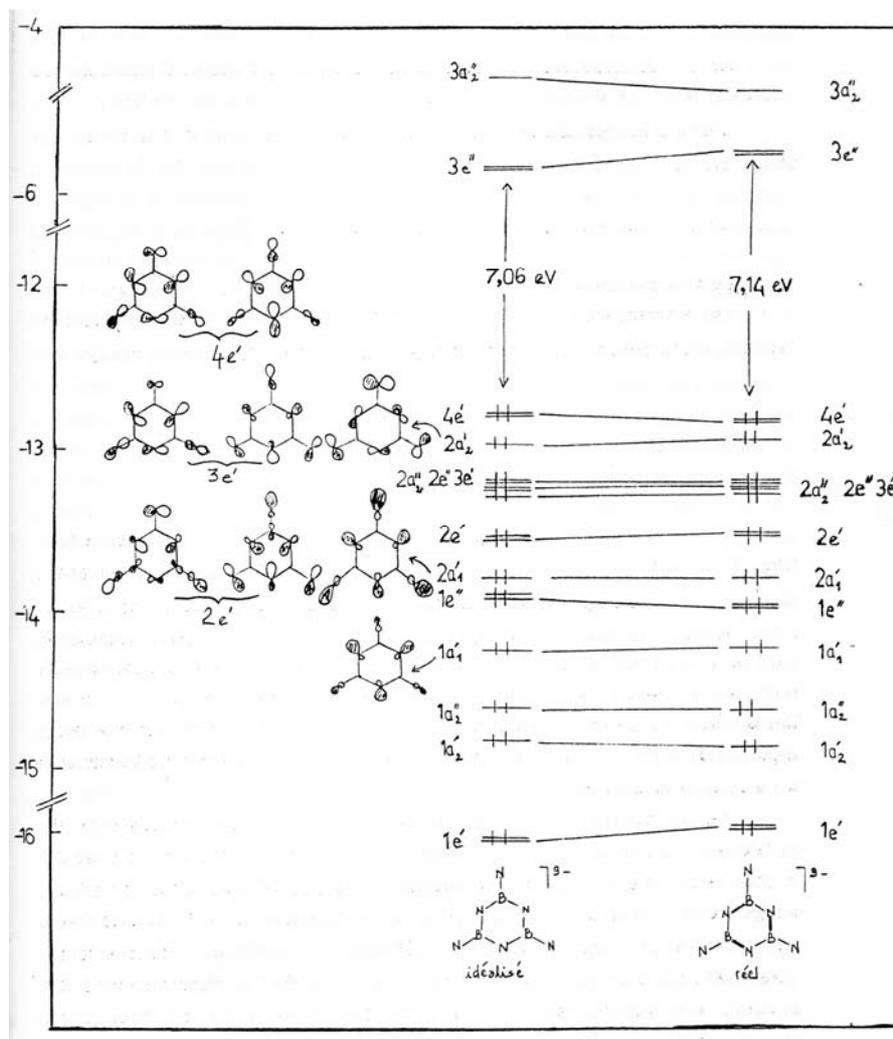


Figure 3: Diagramme d'OM d'une entité cyclique $[B_3N_6]^{9-}$ idéalisée (à gauche) et réelle (à droite) de symétrie D_{3h}

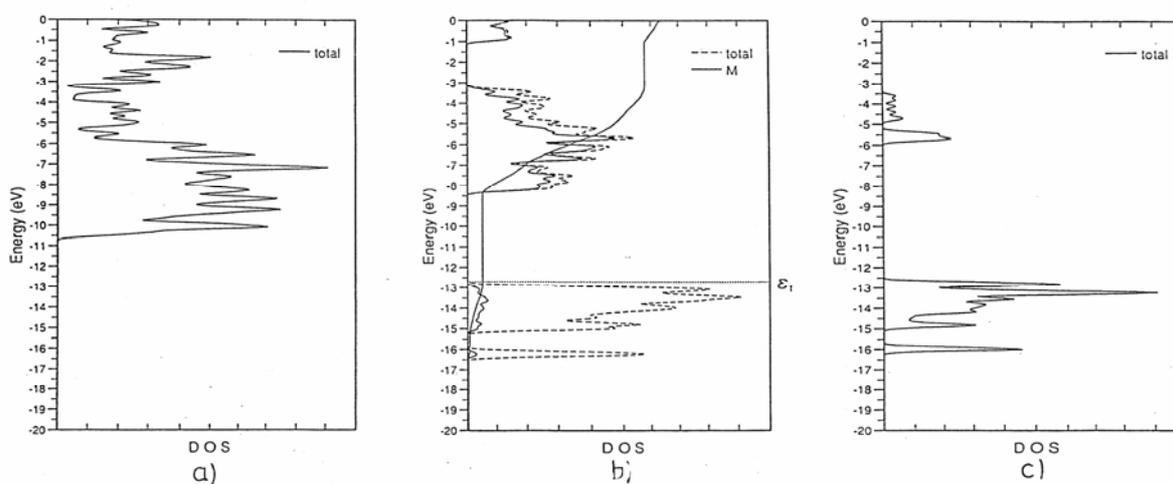


Figure 4-a) Densité d'états totale du sous-réseau métallique avant interaction ;
 -b) Densité d'états totale (en pointille) et contribution des atomes métalliques (en trait plein)
 -c) Densité d'états totale du sous réseau bore-azote avant interaction.

5. LE MATERIAU PRBN₂.

Nous avons vu que chaque motif B₃N₆ a formellement besoin de 9 charges négatives pour satisfaire ses exigences électroniques, soit 3- par entité BN₂. Un transfert total des trois électrons de valence disponibles des atomes de praséodyme vers BN₂ est donc nécessaire. D'un point de vue purement ionique, la formule du composé pourrait alors s'écrire de la façon suivante : Pr³⁺ (BN₂)³⁻

Ceci n laisserait par conséquent aucun électron métallique dans la bande de conduction et le matériau devrait être **isolant**. Du fait de la différence d'électronégativité importante entre les atomes métalliques et les atomes légers, on s'attend à un large écart énergétique entre la bande de valence localisée majoritairement sur les atomes de bore et d'azote et la bande de conduction métallique.

La densité d'états totale qui est obtenue pour le composé PrBN₂ qui est représentée au milieu de la figure confirme cette hypothèse. La densité d'états se scinde en deux parties largement séparées par un écart de plus de 4 eV. Le niveau de Fermi se situe à -12,96 eV. Elle résulte à première vue de la superposition des densités d'états des deux sous-réseaux métallique et bore-azote illustrées de part et d'autre. Une analyse détaillée montre tout de même que la bande métallique est repoussée d'environ 2 eV vers le haut, traduisant une interaction non négligeable avec le sous réseau d'atomes légers. Inversement, une légère stabilisation de la bande bore-azote est remarquée, notamment en ce qui concerne le pic dérivant des OM 1e'. La projection de la densité d'états sur les atomes métalliques, montre quelque participation métallique dans la bande de valence bore-azote. Cette participation rend compte de l'interaction covalente notable qui s'établit entre les deux sous-réseaux. Comme attendu, la bande de valence est majoritairement localisée sur les atomes d'azote N(1) et N(2). Leur participation dans la bande de conduction entre -3 et -8 eV est d'abord due aux interactions avec les atomes de bore, mais aussi à quelque interaction avec les niveaux métalliques. Cette dernière explique la dispersion de la projection des atomes d'azote tout au long de la bande de conduction. Les échanges électroniques entre les cycles d'atomes légers et les tubes métalliques s'effectuent principalement au travers des atomes d'azote. Les niveaux liants et non liants B-N étant principalement localisés sur les atomes d'azote, il est normal de trouver une participation beaucoup moins importante des atomes de bore par rapport à celle de leurs congénères azote dans la bande de valence.

Le caractère partiellement covalent rencontré dans PrBN₂ conduit aux charges électriques nettes suivantes : Pr^{2,07+} (BN₂)^{2,07-}

Nous sommes par conséquent assez loin d'un transfert électronique total des atomes métalliques vers les cycles bore-azote.

Tableau 2 : Occupations de certaines OMF des cycles B₃N₆ après interaction avec le sous-réseau métallique dans PrBN₂.

Compte électronique Par maille élémentaire	270	288a	306
Nombre d'électrons de Valence par métal	2	3a	4
Niveau de Fermi.	-13.09	-12.96	-7.84

Occupation des OMF de B₃N₆ :

3e''	0.005	0.05	0.217
4e'	1.588	2.999	3.738
2a'2	1.199	1.676	1.849
3e'	3.557	3.602	3.636
2e''	3.622	3.699	3.764
2a''2	1.770	1.827	1.851
2e'	3.637	3.656	3.672
2a'1	1.829	1.833	1.849
1e''	3.691	3.700	3.734
1a'1	1.794	1.795	1.799
1a''2	1.908	1.909	1.924

a compte électronique réel du composé.

Il est intéressant de regarder l'évolution des populations de recouvrement B-N après interaction avec le système métallique. Celles-ci sont reportées pour différents comptes électroniques sur le tableau. les courbes CO-OP correspondantes sont données sur la figure .

Nous avons dit précédemment que la liaison chimique qui existait entre les cycles bore-azote et la trame métallique se faisait grâce aux contacts métal-azote. les valeurs de populations de recouvrement M-N(1) et M-N(2) reportées dans le tableau, sont relativement importantes, de l'ordre de 0.15 . D'après les courbes CO-OP montrées sur la figure 5, elles sont à leurs maximales pour le compte réel de 3 électrons de valence par métal : tous les niveaux métal-azote liants sont occupés. Ceci met en évidence la covalence qui existe entre les atomes métalliques et les atomes d'azote. Une augmentation du nombre d'électrons métalliques entraînerait, là encore une diminution des forces de liaisons M-N. Notons que les populations métal-bore sont nulles en raison des larges séparations entre les atomes de bore et les atomes métalliques (voir tableau 2 et figure 5).

Les contacts métal-métal sont relativement faibles si l'on en croit les populations de recouvrement calculées. Elles sont néanmoins positives. Pour le compte électronique observé, aucun électron métallique ne figure dans la bande de conduction. Dans ce cas, les contacts liants M-M se font au travers des liaisons M-N. Le bas de la bande métallique étant liant métal-métal, une augmentation du nombre d'électrons métalliques renforcerait de façon brutale les liaisons métal - métal. Les populations de recouvrement M-M font plus que doubler quand on passe d'un compte métallique d³ à un compte d⁴.

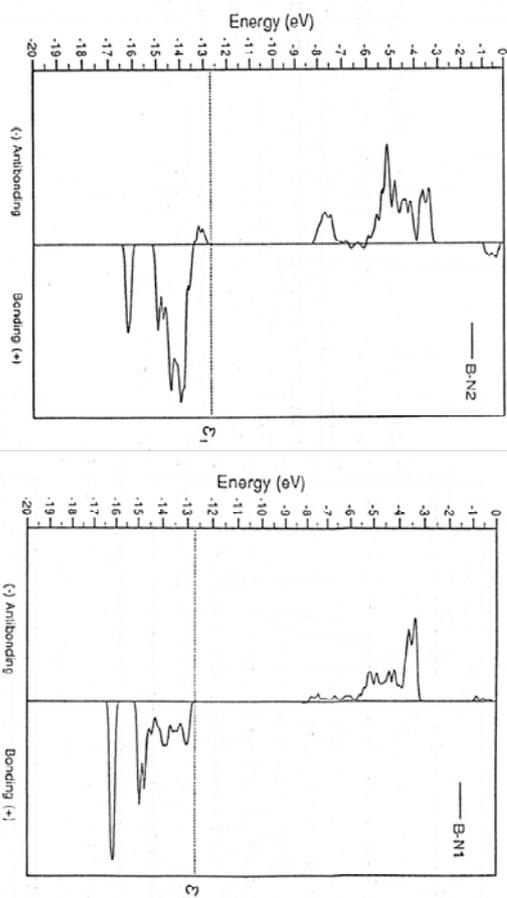


Figure 5 : Courbes de population de recouvrement dans le composé $PrBN_2$

Tableau 3 : Caractéristiques calculées pour différents comptes dans $PrBN_2$.

Compte électronique par maille élémentaire	270	288a	306
Nombre d'électrons de Valence par métal	2	3a	4
Niveau de Fermi (eV)	-13.09	-12.96	-7.84

Populations de recouvrement et distance moyennée (A)

métal-métal M-M	3.64	0.02	0.02	0.05
métal-bore M-B	2.83	-0.007	-0.0147	-0.004
métal-azote M-N(1)	2.50	0.149	0.162	0.137
métal-azote M-N(2)	2.60	0.139	0.144	0.132
bore-azote B-N(1)	1.55	0.664	0.694	0.691
bore-azote B-N(2)	1.40	0.852	0.859	0.861
bore-azote B-N(3)	1.47	0.785	0.784	0.769

Charges électroniques nettes :

M	1.13	2.07	2.23
B	1.12	1.08	1.01
N(1)	-0.92	-1.43	-1.47
N(2)	-1.33	--1.72	-1.77
BN2	-1.13	-2.07	-2.23

a Compte électronique réel du composé.

6. CONCLUSION :

L'analyse théorique du composé $PrBN_2$ nous a montré que le caractère ionique prédominait dans les matériau de ce type, mais que les interactions covalentes sont loin d'être négligeables. Ces interactions se font principalement entre les atomes d'azote des cycles bore-azote et les atomes métalliques. Un large écart énergétique est calculé entre les bandes de valence et de conduction. Ces composés sont des isolants électriques. Tous les composés MBN_2 caractérisés le sont avec des éléments métalliques trivalents (Pr, Nd, Sm, et Gd) (1-2). D'après Rogl, c'est un phénomène de taille plutôt qu'un phénomène électronique qui empêche de synthétiser ce type de matériau avec les éléments trivalents Sc, Y, et Tb à Lu (2).

REFERENCES

- [1] Gaudé, J. C. R. Acad. Sc. Paris, **1983**, 297, 717.
- [2] Rogl, P.; Klesnar, H. J. *Solid. State. Chem.*, **1992**, *98*, 99.
- [3] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon press : Oxford, 4e Edition, **1975**.
- [4] Rogl, P.; Klesnar, H.; Fischer, P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**, *73*, 2634.
- [5] Gaudé, J.; L'Haridon, P.; Guyader, J.; Lang, J. *J. Solid. State. Chem.*, **1985**, *59*, 143.
- [6] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press **1984**. P 1424.
- [7] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M. H. *Orbital Interactions in Chemistry*, New York : Wiley-Interscience, **1984**, p.223.
- [8] Hoffman, R.; Libit, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1370.
- [9] Zouchoune, B. Thèse de Magistère de l'Université de Constantine (Algérie), **1992**.