



# أطياف أشعة إكس منخفضة الطاقة لمركبات العناصر

## الانتقالية: رؤية نظرية

مقدمة من الطالبة /

بسمة حمدان اللحyani

رسالة مقدمة لنيل درجة الدكتوراة في العلوم

(الكيمياء/ كيمياء فيزيائية)

إشراف

د/ وليد ابراهيم حسن

أ.د / سعدالله قاري عزيز

كلية العلوم

جامعة الملك عبدالعزيز

جدة - المملكة العربية السعودية

رمضان ١٤٤١هـ - مايو ٢٠٢٠ م

# أطياف أشعة إكس منخفضة الطاقة لمركبات العناصر الانتقالية:

## رؤية نظرية

بسمه حمدان اللحياني

### المستخلص

تهدف الدراسة في هذه الرسالة لإيجاد أفضل الطرق النظرية لحساب اطياف الأشعة السينية لمركبات العناصر الانتقالية عن طريق دراسة الانتقالات الإلكترونية من المدار (2p) الى مدارات التكافؤ غير الممتلئة. مما يميز هذه الطريقة انها تعطي معلومات وافرة عن طبيعة الارتباط - وما يترتب عليه من خصائص - بين العنصر الانتقالي وعوامل التراكب المحيطة به. لإجراء هذا النوع من الحسابات يتم دراسة التركيب الإلكتروني للمركبات المعنية نظرياً باستخدام نظرية التركيب الإلكتروني متعدد التراكيب ذاتي التناسق والتي تعطي تفاصيل جيدة لكل من طيف الأشعة السينية (XAS) وطيف التشتت الرنيني غير المرين (RIXS). للحصول على نتائج جيدة في هذا الصدد تم دراسة مترابكات الكوبلت كمثل وذلك باستخدام طريقتي الفضاء الفعال المقيد ذاتي التناسق (RASSCF) والفضاء الفعال المقيد للمجالات الإلكترونية المتفاعلة (RASSI)، إضافة إلى نظرية الفضاء الفعال المقيد للاضطراب الثاني (RASPT2) من حيث الأطياف الناتجة من عملية الانتقال الإلكتروني من المدار الداخلي (2p) للمدارات الخارجية غير الممتلئة للمترابكات التي قيد الدراسة فقد كانت كالتالي: طيف الأشعة السينية أحادي البعد (XAS)، وطيف الأشعة السينية الرنيني غير المرين (RIXS) ودالة الموجة للازدواج المغزلي المداري (SOC) التحليل الطيفي لجميع الأطياف الناتجة اعتمدت بشكل أساسي على التركيب الإلكتروني الناتج من الانتقالات الإلكترونية للمدارات (3d) (3d e<sub>g</sub>) و (t<sub>2g</sub>) .

لوضع قاعدة أساسية ثابتة في دراسة مترابكات الكوبلت المعنية، تم اعتبار مترابك الكوبلت سداسي الإماهة  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  كمترابك مرجعي لمقارنته ببقية المترابكات، وبناءً على ذلك تم دراسة المترابكات التالية كنماذج للعوامل المؤثرة على الانتقالات الإلكترونية السابق شرحها:

- المترابطات مستبدلات الكلور سداسية التناسق ورباعية التناسق،  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$  ، وذلك لدراسة تأثير استبدال عوامل تراكب الماء المتعادلة بعوامل تراكب أخرى مشحونة إضافة لتأثير الشكل الفراغي التناسقي.
- مستبدلات السيانيد  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  ، وذلك بهدف دراسة تأثير المجال القوي للمترابط.
- نفس المترابطات مع استبدال ايون الكوبلت الثنائي  $(\text{Co}^{2+})$  بالأيون الثلاثي  $(\text{Co}^{3+})$  .

ابتداءً تمت دراسة تأثير قاعدة المجموعة على المترابط المرجعي (VDZ, VTZ, and VQZ) الا أن (VDZ) لم تعط نتائج جيدة كون الحسابات بها واجهت عجزاً في المدارات الإلكترونية للكوبلت مما أدى إلى استعارة قدر كبير من المدارات الإلكترونية الخاصة بجزيئات الماء المرتبطة. أما بالنسبة للمترابطات مستبدلات الكلور فقد أظهرت أطيفاً متشابهةً إلى حدٍ ما، إلا أنها جميعها كانت تختلف بشكل واضح عن المترابط المرجعي  $([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$  ، وهذا كان له دلالة واضحة على أن تأثير وجود عامل تراكب مختلف قد يكون أكبر من تأثير تركيزه حول ذرة الكوبلت المركزية وذلك لأنه يؤثر بشكل كبير على الازدواج المغزلي المداري.

إضافةً لما سبق؛ تم دراسة تأثير شحنة ايون الكوبلت وتأثير قوة المجال المحيط على الأطياف الناتجة، وقد أظهرت اختلافاً واضحاً لاسيما في مترابطات الكوبلت الثلاثي، تعزى هذه النتيجة إلى الاختلاف الكبير في التركيب الإلكتروني بين أيوني الكوبلت الثنائي والثلاثي، حيث يظهر الكوبلت الثنائي مجالاً الكترونياً مفتوحاً بتأثير غزلي محدد لوجود الكترونات مفردة  $(d^7 (t_{2g}^5 e_g^2))$  بينما لم يكن هناك تأثير غزلي يُذكر في نظيره الثلاثي لأن جميع الكتروناته مزدوجة  $(d^6 (t_{2g}^6 e_g^0))$  .



# Soft X-ray spectroscopy of transition metal compounds: a theoretical perspective

By

Basmah Hamdan Allehyani

A thesis submitted for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy  
[Physical chemistry]

Supervised By

Dr. Walid I. Hassan

Prof. Saadullah G. Aziz

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH – SAUDI ARABIA

RAMADAN 1441 H- MAY 2020 G

# Soft X-ray spectroscopy of transition metal compounds: a theoretical perspective

Basmah Hamdan Allehyani

## ABSTRACT

The aim of this study is to identify and develop an efficient and versatile theoretical methodology for the treatment of soft X-ray spectra of transition metal complexes. It enables us to quantify the L-edge excitations of electrons from the core 2p core to the unoccupied 3d orbitals. These excitations avail information on the nature of metal–ligand interaction. To achieve this goal, detailed electronic structure theory simulations have been carried out to establish persuasive interpretations of transition metals electronic structures. X-ray absorption (XAS) and resonant inelastic scattering (RIXS) of some selected cobalt complexes were studied theoretically using the restricted active space self-consistent field (RASSCF) and restricted active space state interaction (RASSI) approaches. The effect of basis set, ligand field structure, ligand field strength, and metal charge have been examined to validate the theoretical model adopted throughout the work. Restricted active space second order perturbation theory (RASPT2) has been used to compute and investigate the effect of the dynamic correlation correction on the spectra. Inclusive, L-edge transition states have been studied throughout X-ray absorption spectra, two-dimensional RIXS spectra, and spin-orbit coupled wave functions.

Focusing on the identification of cobalt complexes, the spectral signatures of  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  were investigated as a reference complex. Accordingly, different  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4-x\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ , chlorinated species in octahedral,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6-x\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ , and tetrahedral  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4-x\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ , coordinations were studied to explore the effect of ligand field structure in addition to  $(\text{Cl}^-)$  concentration in ligand field coordination. The XAS and RIXS results

confirm that the best agreement is obtained for the hexa-aqua complex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Concerning the methodological techniques, the basis set convergence shows more feasibility for VTZ and VQZ more than VDZ. This is because the double zeta basis set yields a limitation on the  $L_3$  band features. In the same field, the RASPT2 correction for dynamical correlation confirms a clear improvement of the agreement with experiment in the more structured  $L_3$  band. For all complexes,  $L_2$  band shows a weak structure, while  $L_3$  band exhibits more prominent features. The spectra of chlorine-containing complexes were quite similar but deviated substantially from those of the  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complex. They were affected by the spin-orbit coupling (SOC) more than by the weak  $\text{Cl}^-$  ligand substitutions. The assignment of spectra have been discussed according to the occupation of  $3d (t_{2g}, e_g)$  and  $3d (t_2, e)$  for the octahedral and tetrahedral complexes, respectively.

Additionally, ligand field strength has been investigated via comparing the reference complex with  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ . In order to get a much better insight into this part, an additional case study has been added ( $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ). In both cases there is considerable differences in X-ray and RIXS spectra. The inconsistencies in these observations were due to the difference of the ground state electron configurations between the two cases ( $d^7 (t_{2g}^5 e_g^2)$  for  $\text{Co}^{2+}$  and  $d^6 (t_{2g}^6 e_g^0)$  for  $\text{Co}^{3+}$ ). It is clear that  $\text{Co}^{2+}$  has an open shell (paramagnetic) electron configuration, while  $\text{Co}^{3+}$  has is a closed shell (diamagnetic) distribution.