

Природа упругой линии в рентгеновском L_3 -эмиссионном спектре металлического марганца

© Л.Д. Финкельштейн*, И.А. Некрасов*, А.В. Лукоянов*^{*,**}, Э.З. Курмаев*, В.И. Анисимов*,
S. Kičas^{***}, A. Kynienė^{***}, A. Moewes^{****}, J.-L. Wang^{*****}, Z. Zeng^{*****}

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

** Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

*** Vilnius University, Institute of Theoretical Physics and Astronomy,
2600 Vilnius, Lithuania

**** Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
Saskatoon, Saskatchewan S7N 5E2, Canada

***** Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences,
Hefei 230031, China

E-mail: lukoyanov@optics.imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2005 г.
В окончательной редакции 13 июля 2005 г.)

В L_3 -рентгеновском эмиссионном спектре металлического Mn обнаружена интенсивная упругая линия. Для обсуждения ее физической природы изучены свойства основного состояния α -Mn в сравнении с $3d$ -металлами (Cr и Fe в ОЦК-структуре) и свойства конечных состояний L_3 -поглощения этих трех переходных металлов. Для моделирования электронной структуры выполнены зонные LSDA-расчеты Cr, Mn и Fe, а также в атомном приближении рассчитаны L_3 -спектры поглощения этих металлов. Из совместного рассмотрения свойств основного состояния и возбужденного рентгеновской дыркой конечного состояния поглощения следует, что в случае α -Mn появление упругой линии связано с особым характером мультиплета конечного состояния поглощения.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16096, 05-02-17244 и 05-02-16301 РФФИ-ГФЕН-03-02-39024а, Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1026.2003.2), междисциплинарного проекта УрО-СО № 22, программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“, программы УрО РАН „Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“. И.А.Н. и А.В.Л. благодарят за поддержку Фонд „Династия“ и Международный центр фундаментальной физики (Москва) в рамках программы для молодых ученых и студентов (на 2005 г). И.А.Н. благодарит также Фонд содействия отечественной науке за поддержку в рамках программы для молодых кандидатов наук РАН (на 2005 г). А.В.Л. благодарит за поддержку стипендиальную программу Правительства РФ.

PACS: 79.20.Kz, 71.20.Be

В рентгеновских L_3 -эмиссионных спектрах d -элементов начала и середины $3d$ -периода, входящих в состав неметаллических соединений, наблюдаются упругие линии, когда энергия возбуждения спектров E_{exc} совпадает с энергией главного максимума рентгеновского абсорбционного спектра (XAS). Энергии упругих L_3 -линий (или максимумов) совпадают с энергиями главных максимумов L_3 -поглощения, в чем и проявляется упругий характер их возникновения. Упругие линии наблюдались в эмиссионных спектрах и других систем, например в гексагональном BN, графите и др. [1], при этом главный максимум поглощения всегда представлял собой узкую линию, которая рассматривалась авторами [1] как локализованное состояние в области вакантных состояний системы.

Результаты измерений рентгеновских L -эмиссионных и абсорбционных спектров Cr, Mn и Fe приведены на рис. 1–3. В чистых $3d$ -металлах локализованных состояний не ожидается, поэтому не ожидается и упру-

гих линий. Это подтверждается для всех $3d$ -металлов (см. [2–4]), за исключением Mn, L_3 -эмиссионный спектр которого при E_{exc} на максимуме L_3 XAS содержит интенсивную упругую линию (рис. 2). Спектры Mn сопоставляются со спектрами Cr и Fe — соседних элементов по $3d$ -ряду (рис. 1 и 3). В L_3 -спектрах Cr и Fe в резонансном режиме, т. е. при энергии возбуждения, соответствующей главному максимуму L_3 XAS, упругих линий практически не видно. Возникло предположение, что в полосе проводимости Mn вследствие его сложной кристаллической структуры (58 атомов в элементарной ячейке распределены по четырем неэквивалентным кристаллографическим позициям) образуются узкие энергетические полосы, имеющие локализованный характер и служащие атомными ловушками для фотоэлектрона в конечном состоянии поглощения. Для проверки этого предположения выполнен зонный расчет α -Mn, ОЦК Cr и Fe в LSDA-приближении и проведен сравнительный анализ электронной структуры этих трех металлов.

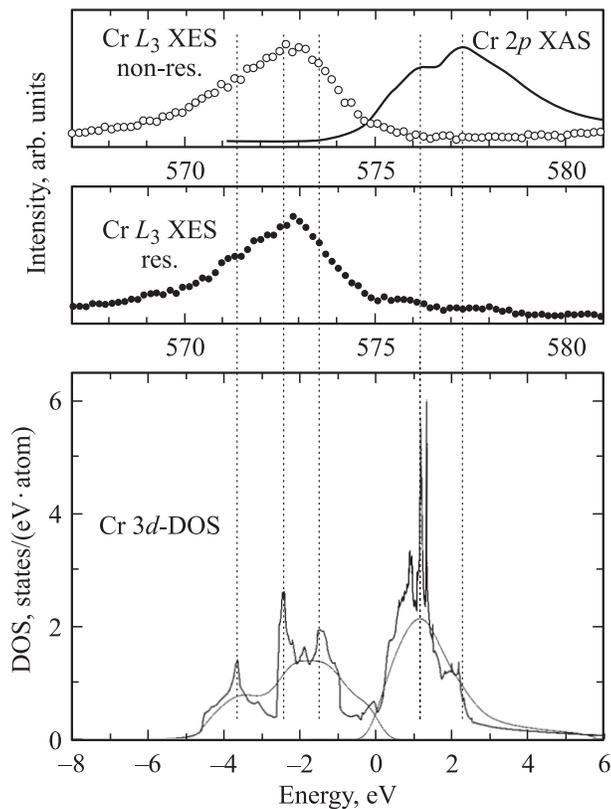


Рис. 1. L_3 -эмиссионные (нерезонансный и резонансный) и абсорбционный спектры ОЦК Cr. Для сопоставления приведены $3d$ -плотности состояний (DOS), рассчитанные в LSDA-приближении. Тонкой линией показаны результаты размытия $3d$ -DOS на гауссовское (0.25 eV) и лоренцовское (0.25 eV) искажение.

Измерения (рис. 1–3) выполнены на источнике синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source at Lawrence Berkeley National Laboratory, Beamline 8.0.1). Флуоресцентная станция имеет спектрометр с дифракционной решеткой (с фокусировкой по Роуланду) и многоканальный детектор. Входная щель спектрометра составляла $50 \mu\text{m}$, что обеспечивало энергетическое разрешение $0.6\text{--}0.8 \text{ eV}$ для L -спектров $3d$ -металлов. Измерения были выполнены в резонансном режиме, когда энергия возбуждения выбиралась вблизи L_3 -максимума поглощения. Измерения L -спектров поглощения проводились в режиме полного выхода электронов (TEY). Перед проведением измерений поверхность поликристаллических образцов $3d$ -металлов подвергалась механической очистке.

Плотности электронных состояний (DOS) для Cr, α -Mn и Fe были получены из зонных расчетов. Теория функционала электронной плотности [5] является базисом для приближения локальной электронной спиновой плотности (LSDA) [6], надежного при исследовании многих слабокоррелированных соединений. В данной работе LSDA-расчеты были проведены с помощью пакета программ TB-LMTO-ASA (TB — Tight Binding, LMTO — Linear Muffin-Tin Orbitals, ASA — Atomic

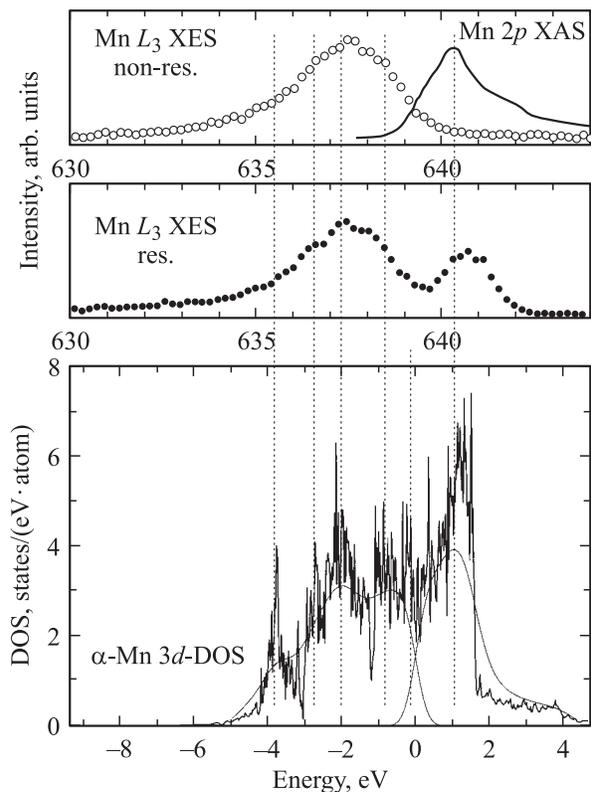


Рис. 2. L_3 -эмиссионные (нерезонансный и резонансный) и абсорбционный спектры α -Mn. Обозначения те же, что и на рис. 1.

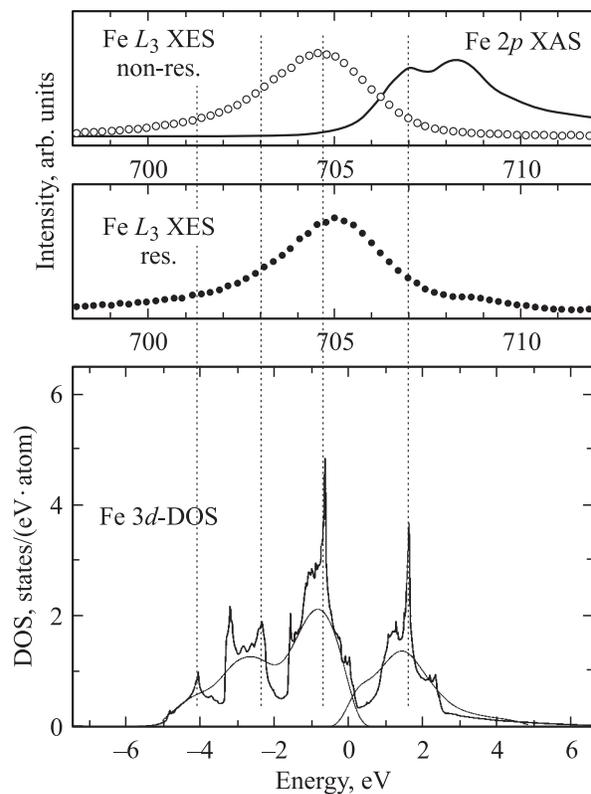


Рис. 3. L_3 -эмиссионные (нерезонансный и резонансный) и абсорбционный спектры ОЦК Fe. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Sphere Approximation) [7] с процедурой интегрирования по тетраэдрам по сетке из 4000 k -точек для ОЦК Fe и Cr и 512 k -точек для α -Mn. В случае α -Mn были проведены дополнительные расчеты методом LDA + U [8] для учета возможного эффекта сильных кулоновских корреляций 3d-электронов.

Структура экспериментального спектра может быть интерпретирована на основе особенностей плотности электронных состояний. Для простых металлов обменное взаимодействие оказывает основное влияние на формирование DOS. На рис. 4 представлены спин-разрешенные 3d-DOS Cr, Mn и Fe, а на рис. 5 — просуммированные по спинам плотности состояний данных металлов, совмещенные по энергии максимума (при ~ 3.5 – 4 eV) вблизи дна занятой части зоны проводимости. Как видно из рис. 4, 5, e_g - и t_{2g} -состояния гибридизованы во всем интервале 3d-DOS (~ 7 eV), из которого ~ 5 eV приходится на занятую часть и ~ 2 eV на вакантную. Состояния e_g и t_{2g} Cr не поляризованы по спину (в отличие от Fe, где спиновое расщепление составляет ~ 2 eV).

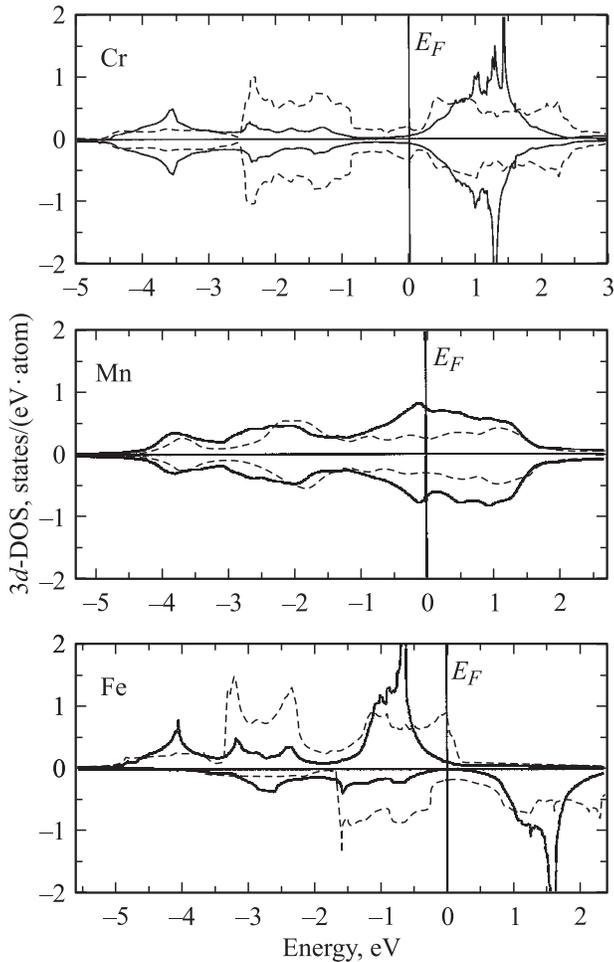


Рис. 4. Спин-разрешенные парциальные плотности состояний 3d-DOS ОЦК Fe, α -Mn и ОЦК Cr, полученные из LSDA-расчета. Сплошные линии — вклады e_g -состояний, штриховые — t_{2g} -состояний.

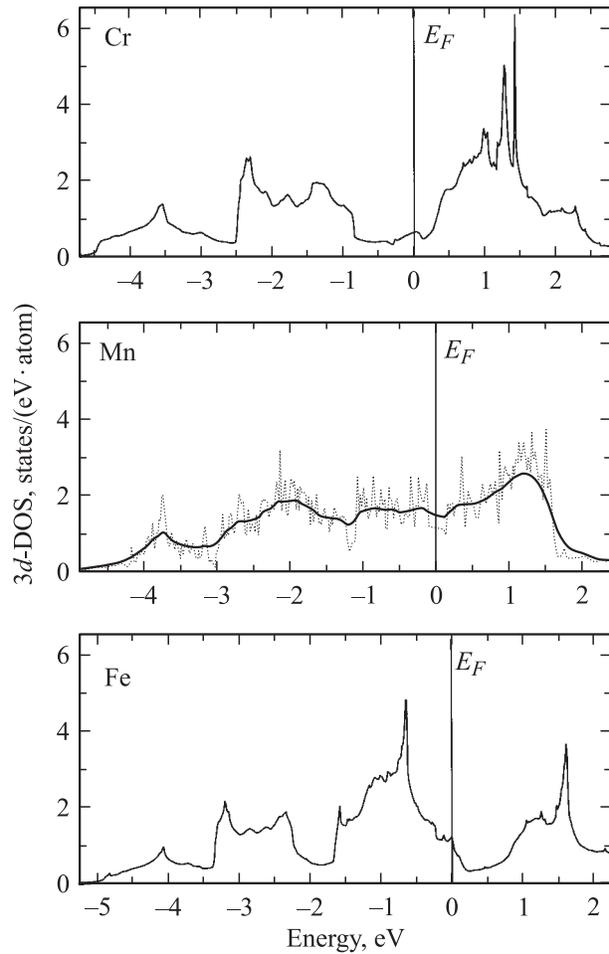


Рис. 5. Сравнение спин-неразрешенных 3d-DOS ОЦК Fe, α -Mn (пунктирная линия) и ОЦК Cr, полученных из LSDA-расчетов. Для простоты сравнения спектр α -Mn размыт на функцию Лоренца с шириной 0.1 eV (сплошная линия).

Несмотря на наличие e_g – t_{2g} -гибридизации, можно разделить весь 7 eV-диапазон на три области, в каждую из которых доминирующий вклад вносит одна из симметрий. Так, область энергий (-3.5 – 4 eV) около отсчетного максимума носит преимущественно e_g -характер, за ней следует область с доминирующим t_{2g} -вкладом (от -2.5 до 0 eV в Cr, от -3.5 до -1.5 eV в Fe), а за ней снова e_g -доминантная область (включая наиболее интенсивный пик в вакантной части для Cr и в занятой для Fe).

Как видно из рис. 4, 5, уровень Ферми E_F перемещается при переходе от одного элемента к другому (следующему) на ~ 0.3 eV и площади под кривыми плотности состояний для занятых частей последовательно увеличиваются, а для вакантных уменьшаются. В процессе заполнения 3d-оболочки t_{2g} -доминантная область смещается к отсчетному e_g -пику и поляризуется в Fe вследствие обменного взаимодействия на ~ 2 eV, становясь t_{2g}^{\uparrow} . Ее t_{2g}^{\downarrow} -компонента смешивается с состояниями e_g -доминантной полосы; e_g -доминантные области также поляризуются на ~ 1.5 eV (нижняя) и ~ 2 eV (верхняя)

и смещаются в область отрицательных энергий. У Fe через верхнюю e_g -подполосу проходит E_F , так что ее e_g^\uparrow -часть оказывается заселенной, а e_g^\downarrow -часть остается вакантной.

Расчет гипотетического ОЦК Mn с параметром решетки, промежуточным между параметрами Cr и Fe (не показан), обнаружил, что имеют место те же тенденции, что при переходе от Cr к Fe, но спиновое расщепление e_g - и t_{2g} -доминантных состояний меньше (~ 1 eV), меньше и их смещение в сторону отрицательных энергий. Уровень Ферми в гипотетическом ОЦК Mn приходится на один из максимумов e_g^\uparrow , что, по-видимому, делает невыгодной реализацию ОЦК-структуры.

На рис. 4, 5 представлена α -Mn $3d$ -DOS. Видно, что в ней также имеются три области: нижняя, средняя и верхняя, а E_F , как и в случае Fe DOS рассекает верхнюю область на две части: занятую и вакантную. Соотношение плотностей состояний между ними по сравнению с Fe обратное, что отображает меньшую степень заполнения $3d$ -полосы в Mn.

Спин-поляризованный расчет показал, что обменного расщепления в α -Mn нет, так что в этом отношении он подобен Cr. Что касается смешивания состояний разной симметрии, то в α -Mn оно более сильное, чем в ОЦК-металлах, что видно из равенства вкладов e_g - и t_{2g} -состояний в средней полосе (рис. 4). В нижней и верхней полосах соотношение этих вкладов является обратным по сравнению с ОЦК-металлами: в Mn преобладают t_{2g} -состояния, а в Cr и Fe — e_g -состояния. Данное различие связано, по-видимому, со спецификой кристаллической структуры α -Mn, в которой e_g - и t_{2g} -подзоны как таковые не формируются, но в данном случае для простоты сравнения и интерпретации рассматриваются проекции $3d$ -состояний на состояния e_g - и t_{2g} -симметрии.

Таким образом, по общей структуре α -Mn $3d$ -DOS напоминает Fe $3d$ -DOS: верхняя гибридная полоса имеет заполненную часть, расстояние между главными максимумами заполненной и вакантной частей в α -Mn и Fe одинаково (~ 2.3 eV) (рис. 5). Поскольку в α -Mn отсутствует обменное расщепление, это энергетическое расстояние формируется не обменным взаимодействием.

Установлены закономерности строения $3d$ -полос: имеются общие для рассматриваемых металлов три энергетические полосы. При переходе от Cr к Fe возникает спиновая поляризация e_g - и t_{2g} -состояний и e_g^\uparrow - и t_{2g}^\uparrow -занятые состояния приближаются ко дну занятой части зоны проводимости. Уровень Ферми перемещается из минимума перед e_g^\uparrow -доминантной полосой в Cr к вершине заполненной e_g^\uparrow -доминантной полосы в Fe.

Обратимся снова к рис. 1–3, на которых рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры (XES и XAS) сопоставлены с расчетными DOS для Cr, α -Mn и Fe. Совмещение экспериментальных и теоретических кривых в шкале энергий производилось по занятой части $3d$ -полосы, которая в эксперименте отображается XES, а в расчете — частью DOS слева от E_F . Теоретические

кривые плотностей состояний были размыты гауссианом (0.25 eV) для учета конечного экспериментального разрешения и лоренцианом (0.25 eV) для учета времени жизни „электронной“ дырки в зоне проводимости и валентной зоне. Влияние матричного элемента рентгеновского перехода на форму и энергетическое положение элементов структуры $3d$ -полосы изучено на примере Fe. Для этого был выполнен отдельный расчет (с помощью компьютерного кода WIEN2k [9]) плотности состояний с учетом матричного элемента дипольного оператора. Полученные плотности состояний со спинами „вверх“ и „вниз“ полностью идентичны результатам расчета с помощью кода TB-LMTO-ASA и незначительно сглаживаются при учете матричного элемента по [9]. Показано, что матричный элемент не влияет сколько-нибудь заметно на плотности состояний, и поэтому интенсивности в XES можно сопоставлять непосредственно с DOS.

Из рис. 1–3 видно, что зонный расчет удовлетворительно описывает L_3 XES металлов, но плохо отображает их L_3 XAS. Для Cr это проявляется в обратном соотношении интенсивностей двух максимумов поглощения в DOS по сравнению с XAS. Для Mn в DOS отсутствует дополнительный максимум поглощения (справа от главного максимума). В случае Fe DOS не описывает второго (главного) максимума поглощения. Причиной расхождения, по-видимому, является многоэлектронная природа конечного состояния рентгеновского поглощения (в атомном описании $2p^5 3d^{N+1}$), в котором осуществляется электростатическое взаимодействие между электронами $2p$ внутреннего уровня и $3d$ -валентными электронами. Для ионных соединений $3d$ -элементов форму XAS удается описать при многоэлектронном расчете с учетом кристаллического поля [10], но для металлов необходим учет других эффектов, характерных для твердого тела, и эта проблема пока не разрешена. Для α -Mn были проведены зонные расчеты методом LDA + U [8] для значений параметров обменного $J = 0.9$ eV и прямого $U = 1, 2, 4$ eV кулоновских взаимодействий. В результате расчетов было получено, что плотности $3d$ -электронных состояний α -Mn изменяются следующим образом: заполненная часть DOS сдвигается в область отрицательных энергий, а незаполненные состояния — в сторону положительных энергий, при этом форма кривых, ширина вакантной части и интенсивности основных пиков остаются практически без изменений.

Среди $3d$ -металлов Mn занимает особое положение. Основное состояние Mn (d^5) в атомном описании — 6S , т. е. лишено орбитального момента. Поэтому влияние кристаллического поля ожидается в случае Mn значительно более слабым, чем для других металлов.

Из рис. 2 видно, что упругая линия Mn L_3 XES совпадает по энергетическому положению как с валентным пиком в DOS, так и с главным максимумом L_3 XAS. Если бы в α -Mn $3d$ -DOS валентный пик оказался более узким, чем у Cr и Fe, то можно было бы предположить зонную природу упругого пика. Однако из рис. 1–3 следует, что для всех трех металлов валентные пики DOS имеют

сравнимую ширину, но упругая линия наблюдается только у Mn. В Fe L_3 XES наблюдается слабая упругая линия при энергии главного максимума поглощения, ей нет соответствия в структуре DOS. В связи с этим возникает предположение, что интенсивная упругая линия в L_3 XES марганца связана с особым характером его спектра поглощения.

$L_{2,3}$ -рентгеновские спектры поглощения свободных атомов Cr, Mn и Fe в конфигурации $3d^N 4s^2$, а также L_3 -эмиссионный спектр Mn при энергии возбуждения, совпадающей с энергией главного максимума L_3 -поглощения, рассчитывались в псевдорелятивистском приближении метода Хартри-Фока [10] с помощью программы Кована [11]. Теоретические величины кулоновских и обменных интегралов F^k и G^k были уменьшены в 0.75 раза для учета эффектов корреляции между электронами. Заселенности уровней возбужденных конфигураций $2p_{3/2}^{-1} 3d^{N+1}$ определялись с помощью Оже-ширины отдельных уровней. Вычисленные спектры размывались на естественную ширину остоновых уровней и аппаратное искажение порядка 0.4 eV для спектров поглощения и 0.7 eV для спектров эмиссии. Более подробно методика расчета описана в [12].

На рис. 6 представлены результаты расчета, а в таблице приведены энергии, интенсивности и симметрии

Теоретические значения энергии E и вероятности переходов W для L_3 -спектров фотовозбуждения в атомах Cr, Mn и Fe

$2s+1L_J$	J'	E, eV	$W \cdot 10^5, a.u.$
Cr $2p^6 3d^4 4s^2 \ ^5D_0 \rightarrow 2p_{3/2}^5 3d^5 (2s+1L_J) 4s^2 J'$			
$^6S_{5/2}$	1	574.91	1.32
$^4G_{5/2}$	1	577.11	8.08
$^4D_{3/2}$	1	578.14	1.08
$^4P_{3/2}$	1	578.36	4.07
$^4P_{5/2}$	1	579.25	2.25
Mn $2p^6 3d^5 4s^2 \ ^6S_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}^5 3d^6 (2s+1L_J) 4s^2 J'$			
5D_2	7/2	641.67	1.05
5D_1	5/2	641.88	0.82
5D_0	3/2	642.06	0.95
5D_4	5/2	642.21	4.22
5D_2	3/2	642.34	4.54
5D_3	7/2	642.41	1.77
5D_2	5/2	642.62	0.83
5D_4	7/2	643.33	2.83
5D_3	5/2	643.53	1.00
5D_2	7/2	645.72	0.90
Fe $2p^6 3d^6 4s^2 \ ^5D_4 \rightarrow 2p_{3/2}^5 3d^7 (2s+1L_J) 4s^2 J'$			
$^4F_{7/2}$	5	708.52	1.24
$^4F_{5/2}$	4	708.96	1.33
$^4F_{9/2}$	5	709.48	2.62
$^4F_{7/2}$	4	709.81	2.09
$^4F_{9/2}$	4	710.10	2.89
$^4P_{5/2}$	4	710.40	1.72
$^4P_{3/2}$	3	710.76	5.49
$^2H_{9/2}$	4	711.96	0.88

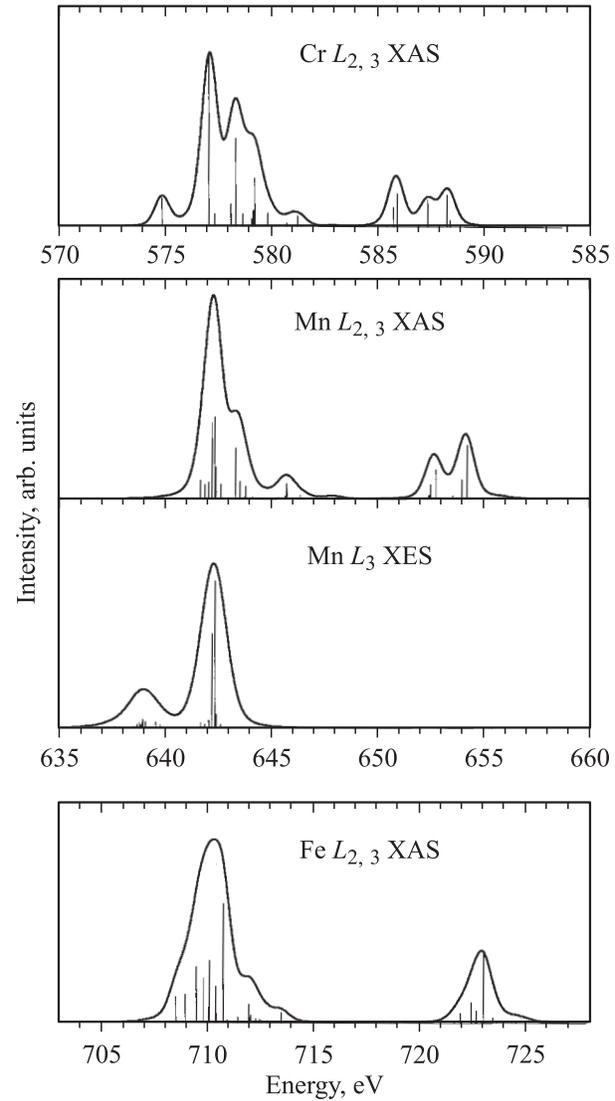


Рис. 6. Атомный расчет $L_{2,3}$ -спектров поглощения Cr, Mn и Fe и Mn L_3 -эмиссионного спектра для энергий возбуждения вблизи максимума L_3 -поглощения.

отдельных термов. Расчет проводился для промежуточного типа связи, и конечный уровень фотовозбуждения соответствует основной компоненте многотермной волновой функции. В таблицу не включены линии, вероятность появления которых не превышает $0.8 \cdot 10^{-5}$ а.у. Как следует из анализа, наименьшая энергетическая протяженность L_3 XAS у Mn (12.5 eV). У Cr и Fe она больше на 1 и 2 eV соответственно. Если измерить ширину главной линии L_3 XAS на половине ее высоты, то для Mn она составит 1.1 eV, а для Cr и Fe — 2.6 и 2.0 eV соответственно. Относительная узость L_3 XAS марганца объясняется тем, что у него все $2s+1L$ -термы одинаковы — 5D . У Cr и Fe в конечном состоянии поглощения присутствуют термы с разными $2s+1L$. Это означает, что конечное состояние расщеплено не только по квантовым числам J и J' , как в Mn, но и по L . Это создает условия для более сильного воздействия кри-

сталлического поля металла на состояние электронов системы. Действительно, при сопоставлении расчетных спектров поглощения свободных атомов (рис. 6) со спектрами металлов (рис. 1–3) видно, что только в случае Mn имеет место соответствие экспериментального спектра металла и расчетного спектра атома. Для Cr и Fe экспериментальные спектры поглощения резко отличаются от расчетных спектров свободных атомов.

При атомных расчетах эмиссионных спектров в резонансном режиме принимается, что начальное состояние эмиссии совпадает с конечным состоянием поглощения. Поэтому атомный расчет эмиссионного спектра при энергии возбуждения, соответствующей главному максимуму поглощения, оправдан (из рассматриваемых металлов) лишь в случае Mn. На рис. 6 представлен рассчитанный резонансный эмиссионный спектр Mn, который содержит интенсивную упругую линию (совпадающую по энергии с главным максимумом поглощения), что объясняет ее проявление в эксперименте. Различие между экспериментом и расчетом состоит в том, что в экспериментальном спектре рентгеновской резонансной эмиссии от металлического Mn присутствует также линия нерезонансной эмиссии от ионизированных атомов Mn. Причины этого расхождения обсуждались в [12].

Экспериментальные L_3 -спектры поглощения Cr и Fe содержат кроме главных максимумов соразмерные по интенсивности низкоэнергетические предпики, что отличает эти спектры от L_3 -спектра поглощения Mn. Мы предполагаем, что за время, прошедшее между концом поглощения и началом эмиссии, фотоэлектрон, попавший в акте поглощения в энергетический интервал главного максимума, имел вероятность релаксировать в состоянии предпика, размазав упругую линию в энергетическом диапазоне ~ 2 eV. Признаки этого можно увидеть в экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектрах, приведенных на рис. 1–3.

В конденсированном состоянии вещества атом с рентгеновской дыркой на внутреннем уровне является для системы примесным, и конечное состояние поглощения p^5d^{N+1} не должно описывать распределение вакантной электронной плотности в основном состоянии. Однако конечное состояние поглощения формируется с участием d^N -электронов основного состояния, поэтому в экспериментальном спектре поглощения, по-видимому, объединяются свойства как атомного мультиплета, так и d -электронов основного состояния, в частности характер локализации уровней мультиплета и d -электронов системы. И заранее трудно определить, чем вызвана упругая линия в эмиссионном спектре металлического Mn: большей локализацией d -состояний Mn по сравнению, например, с Cr и Fe или более локализованным атомным мультиплетом конечного состояния поглощения.

В результате исследования установлено, что энергетическая протяженность вакантных $3d$ -состояний металлического Mn в основном состоянии не меньше, чем у Cr и Fe, а энергетическая ширина мультиплета

поглощения уже, чем у Cr и Fe. Кроме того, главная линия поглощения является у Mn одинарной, а у Cr и Fe она разделена на две соразмерные по интенсивности линии. Поэтому мы предполагаем, что именно особый характер мультиплета конечного состояния p^5d^{N+1} в случае Mn играет главную роль в образовании интенсивной упругой линии в его эмиссионном спектре.

Согласно данным работ [12,13], наиболее интенсивная упругая линия возникает в эмиссионных спектрах молекулярных магнетиков $Mn[N(CN)_2]_2$ и $([Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O_4)] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O)$, в которых атомы Mn расположены достаточно далеко друг от друга и спектры которых в известном смысле могут моделировать спектр свободного атома Mn. В этом случае при E_{exc} , соответствующей максимуму L_3 XAS, отсутствует эмиссионная линия из занятых $3d$ -состояний (нерезонансная рентгеновская эмиссия) и упругая линия является главной линией эмиссионного спектра. То же имеет место в эмиссионном спектре Mn от MnO [14], который, как и спектр от $Mn[N(CN)_2]_2$ [12], удалось интерпретировать на основе расчета свободного атома.

Иная ситуация наблюдается в Mn L_3 XES от полуметаллических ферромагнетиков (сплавов Гейслера), например от $CoMn_2Sb$ и $NiMnSb$ [15]. В их спектрах, как и в спектре чистого Mn, присутствуют обе линии: соответствующая занятым $3d$ -состояниям и упругая. Если в спектре металла относительная интенсивность упругой линии составляет 0.7, то в сплавах Гейслера она увеличивается до ~ 1.4 . Двукратное возрастание, вероятно, связано с наличием в электронной структуре этих соединений локализованных вакантных d -состояний со спином „вниз“, отделенных щелью от валентной зоны. Поэтому к твердотельному эффекту конечного состояния поглощения в этих объектах добавляется эффект локализации $3d$ -электронной плотности в основном состоянии системы. Это, возможно, приводит к увеличению относительной интенсивности упругой линии.

Авторы выражают благодарность И.В. Леонову и С.В. Стрельцову за участие в зонных расчетах и R. Karazija за обсуждение результатов расчета атомных спектров.

Список литературы

- [1] A.A. Carlisle, S.R. Blankenship, L.J. Terminello, J.J. Jia, T.A. Callcott, D.L. Ederer, R.C.C. Perera, E.J. Himpsel. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **110–111**, 323 (2000).
- [2] E.Z. Kurmaev, A. Moewes, S.M. Butorin, M.I. Katsnelson, L.D. Finkelstein, J. Nordgren, P.M. Tedrow. *Phys. Rev. B* **67**, 155 105 (2003).
- [3] M. Magnuson, N. Wassdahl, J. Nordgren. *Phys. Rev. B* **56**, 19, 12238 (1997).
- [4] E.Z. Kurmaev, A.L. Ankudinov, J.J. Rehr, L.D. Finkelstein, P.F. Karimov, A. Moewes. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom* **148**, 1, 1 (2005).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 3, B 864 (1964); W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 4, A 1133 (1965).

- [6] L. Hedin, B. Lunqvist. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 14, 2064 (1971); U. von Barth, L. Hedin. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 13, 1629 (1972).
- [7] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 8, 3060 (1975).
- [8] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 4, 767 (1997).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Karlheinz Schwarz. Techn. Universität Wien. Austria (2001). 172 p.
- [10] F.M.F. de Groot. Ph.D. Thesis. Meppel, The Netherlands (1991).
- [11] R.D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. C.A. University of California, Berkley (1981). 731 p.
- [12] S. Kučas, A. Kyniene, R. Karazija, L.D. Finkelstein, E.Z. Kurmaev, A. Moewes. *J. Phys.: Cond. Matter*, in press.
- [13] D.W. Boukhvalov, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, M.V. Yablonskikh, S. Chiuzbaian, V.R. Galakhov, L.D. Finkelstein, M. Neumann, M.I. Katsnelson, V.V. Dobrovitski, A.I. Lichtenstein. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **137–140**, 735 (2004).
- [14] S.M. Butorin, J.-H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper, J. Nordgren. *Phys. Rev. B* **54**, 7, 4405 (1996).
- [15] M.V. Yablonskikh, V.I. Grebennikov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, S.M. Butorin, L.-C. Duba, C. Sathe, T. Kaambre, M. Magnuson, J. Nordgren, S. Plogmann, M. Neumann. *Solid State Commun.* **117**, 79 (2001).