

# Многоэлектронные эффекты в $3s$ рентгеновских фотоэлектронных спектрах диамагнитного $\text{ScCoO}_3$ и парамагнитного $\text{ViCoO}_3$ кобальтитов

В. Г. Яржемский<sup>1)</sup>, Ю. А. Тетерин\*, И. А. Пресняков<sup>×</sup>, К. И. Маслаков<sup>×</sup>, А. Ю. Тетерин\*, К. Е. Иванов\*

<sup>+</sup>Институт общей и неорганической химии РАН сим. Н. С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

\*НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>×</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 марта 2020 г.

После переработки 27 марта 2020 г.

Принята к публикации 29 марта 2020 г.

Разработана новая методика количественного описания влияния динамического эффекта на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров  $3s$ -электронов  $3d$ -элементов, основанная на решении уравнения Дайсона в базе атомных волновых функций. Методика апробирована на примере кобальтитов  $\text{ViCoO}_3$  и  $\text{ScCoO}_3$ , содержащих катионы  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом ( $S = 2$ ) и низкоспиновом ( $S = 0$ ) состояниях, соответственно. Результаты расчетов количественно согласуются со структурой наблюдавшихся спектров  $3s$ -электронов. Для диамагнитного катиона  $\text{Co}^{3+}$  впервые экспериментально и теоретически показано существенное влияние динамического эффекта на энергию нерасщепленной  $3s$  линии  $\text{ScCoO}_3$  и рассчитано ее энергетическое положение. Для парамагнитного катиона  $\text{Co}^{3+}$  полученные результаты обобщены на случай переходных  $3d$ -металлов с произвольным числом неспаренных электронов. Показано также, что если  $3d$ -оболочка заполнена наполовину и более, то динамический эффект влияет только на энергетическое положение низкоспиновой компоненты, что приводит к уменьшению расщепления, примерно, в 3 раза (в случае  $\text{ViCoO}_3$  с 13.4 до 4.7 эВ).

DOI: 10.31857/S1234567820080030

**Введение.** В рентгеновских фотоэлектронных спектрах  $3s$ -электронов  $3d$  переходных элементов и их соединений вместо одиночной линии может наблюдаться сложная структура. Эта структура, связана с мультиплетным расщеплением, если присутствуют неспаренные  $3d$ -электроны, и с многоэлектронными процессами (динамическим эффектом и *shake up* возбуждениями), сопровождающими фотоэмиссию  $3s$ -электрона [1–7]. Величина мультиплетного расщепления для  $3s$ -электронов коррелирует с числом неспаренных  $3d$ -электронов, в то время как в диамагнитных соединениях такое расщепление отсутствует [6].

Динамический эффект обусловлен образованием дополнительного конечного состояния с двумя дырками и одной частицей  $3s^2 3p^{-2} 3d^{N+1}$  ( $3p^{-2}$ -обозначение двух “дырок”) при фотоэмиссии  $3s$ -электрона и напрямую не связан с присутствием неспаренных  $3d$ -электронов. Этот эффект существенно влияет на структуру спектра, если энергии двух взаимодействующих конфигураций близки.

Теоретические расчеты в рамках метода взаимодействия конфигураций показали, что величина расщепления  $3s$ -линии определяется не только обменным интегралом, но и в существенной степени многоэлектронными эффектами, которые в парамагнитных соединениях уменьшает величину расщепления в 2–3 раза [8–10]. Однако в этих работах не рассматривалось влияние динамического эффекта на структуру спектров  $3s$ -электронов в диамагнитных соединениях. Поскольку, несмотря на отсутствие неспаренных электронов, для таких соединений выполняется условие  $E_b(3s) \approx 2E_b(3p) - E_b(3d)$ , то следует также ожидать влияния динамического эффекта на положение и интенсивность линии  $3s$ -электронов. Для количественной интерпретации структуры таких спектров необходимы результаты теории, учитывающей как мультиплетное расщепление, так и динамический эффект. Поскольку взаимодействующие электроны имеют одинаковые главные квантовые числа, внутриаомные взаимодействия превосходят взаимодействия с окружением и эти эффекты могут быть рассчитаны в атомном приближении

<sup>1)</sup>e-mail: vgyar@igic.ras.ru

[9, 11]. Отметим, что интерес к рентгеновским фотоэлектронным исследованиям состояний  $3d$ -элементов обусловлен тем, что эти элементы входят в состав перспективных магнитных материалов [5, 12–14].

Цель настоящей работы состоит в обобщении многоэлектронной теории фотоионизации [15–17] на случай взаимодействия конфигураций в конечном состоянии и создании методики расчетов  $3s$ -фотоэлектронных спектров  $3d$ -элементов, а также в апробации развитой методики на примере двух кобальтитов  $\text{BiCoO}_3$  и  $\text{ScCoO}_3$ , содержащих катионы  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом ( $S = 2$ ) и низкоспиновом ( $S = 0$ ) состояниях.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{BiCoO}_3$  и  $\text{ScCoO}_3$ , измеренные на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим рентгеновским излучением  $\text{AlK}\alpha$  (1486.6 эВ) [6], приведены на рис. 1.

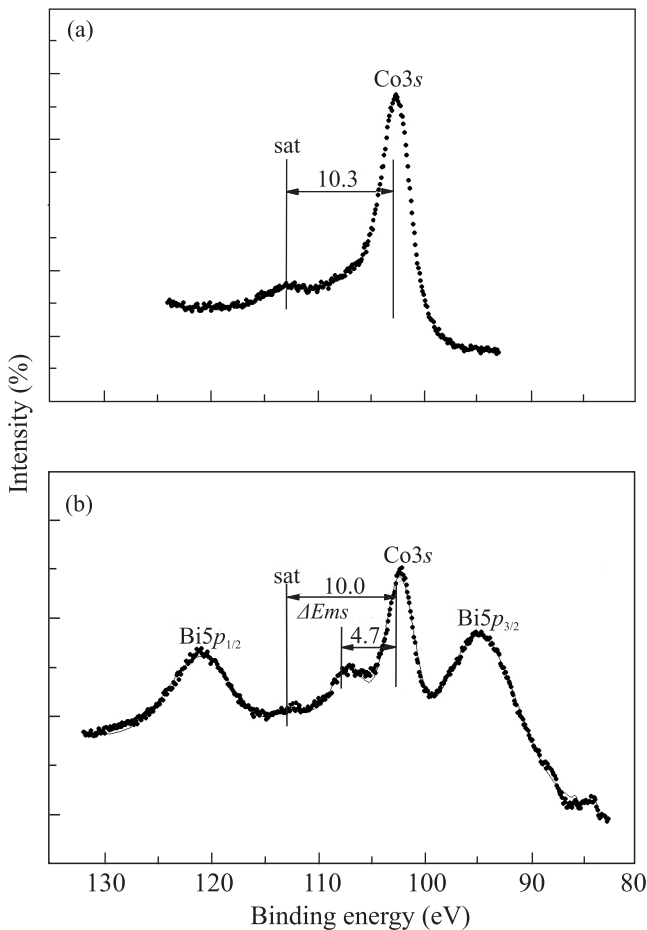


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры в области энергий связи  $\text{Co}3s$ -электронов: (а) – диамагнитного  $\text{ScCoO}_3$ ; (б) – парамагнитного  $\text{BiCoO}_3$

Энергии связи основных атомных электронов в соединениях изменяются из-за химического сдви-

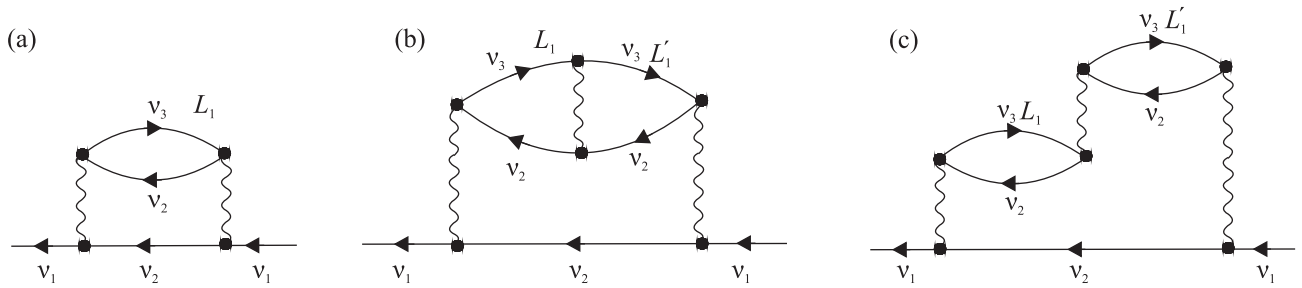
га, что затрудняет сравнение абсолютных значений. Однако в рассматриваемом случае экспериментальные значения энергии связи  $\text{Co}2p_{3/2}$ -электронов в  $\text{ScCoO}_3$  и  $\text{BiCoO}_3$  практически совпадают (они равны 780.0 и 780.2 эВ соответственно). Поэтому  $\text{Co}3s$  спектры обоих соединений можно рассматривать в единой энергетической шкале. Оба спектра содержат небольшие сателлиты монополярной релаксации с энергиями связи на 10.2 эВ больше основной линии. В спектре  $\text{BiCoO}_3$  присутствуют также две линии спин-дублета  $\text{Bi}5p_{1/2}$  и  $\text{Bi}5p_{3/2}$ , которые находятся вне рассматриваемого интервала энергий и в дальнейшем обсуждаться не будут. В спектре  $\text{ScCoO}_3$  наблюдается одна линия при энергии 102.6 эВ, а в спектре  $\text{BiCoO}_3$  – две линии при энергиях связи 102.3 и 107.0 эВ. Расщепление  $3s$ -линии на две составляющих обусловлено обменным взаимодействием между незаполненными  $3s$ - с  $3d$ -оболочками (мультиплетное расщепление) и многоэлектронным эффектом (динамический эффект, связанный с возникновением дополнительного конечного состояния с двумя дырками в  $3p$ -оболочке и одним электроном в  $3d$ -оболочке иона  $\text{Co}^{3+}$ ). Величина обменного расщепления связана с различием коэффициентов при обменном интеграле  $\langle 3s3d|V^2|3d3s \rangle$  высокоспинового и низкоспинового термов конфигурации с двумя незаполненными  $3s$ - и  $3d$ -оболочками. Если спин термина  $3d$ -оболочки равен нулю, то расщепление  $3s$ -линии отсутствует. Основному терму  $3d^6(^5D)$  иона  $\text{Co}^{3+}$  можно поставить в соответствие терм  $(^5T_{2g}; t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$  в кристаллическом поле симметрии  $O_h$ . Поскольку расщепление  $\text{Co}3s$  линии в  $\text{ScCoO}_3$  отсутствует, то основному состоянию  $\text{Co}^{3+} d^6$  в кристалле соответствует терм  $(^1A_{1g}; t_{2g}^6 e_g^0, S = 0)$ , который в атомном приближении будем моделировать термом  $^1S$ .

Перейдем к рассмотрению многоэлектронных эффектов в атомном приближении. При фотоионизации  $3s$ -уровня  $3d$ -элемента с конфигурацией  $3d^N(2S_0+1L_0)$  вместо одной линии возникают две, соответствующие состояниям  $3s^{-1}(^2S)3d^n(2S_0+1L_0)(2S_t+1L_0)$  с двумя значениями спина  $S_t = S_0 + 1/2$  (высокоспиновое состояние) и  $S_t = S_0 - 1/2$  (низкоспиновое состояние). В случае фотоионизации  $3s$ -уровня иона  $\text{Co}^{3+}$ , находящегося в состоянии  $3d^6(^5D)$ , теоретическая разность энергий низкоспинового  $^4D$  и высокоспинового  $^6D$  состояний (мультиплетное расщепление), рассчитанная с использованием Хартри–Фоковских атомных волновых функций [18] и весовых множителей (угловых частей) [19], составляет 13.38 эВ,

**Таблица 1.** Теоретические энергии и относительные интенсивности конечных состояний, возникающих при фотоионизации 3s оболочки иона Co<sup>3+</sup>

Терм иона Co <sup>3+</sup>	Одноэлектронная теория		С учетом взаимодействия конфигураций		Экспериментальные данные <sup>a)</sup>	
	<i>E</i> <sub>отн</sub> (эВ)	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>E</i> <sub>отн</sub> (эВ)	<i>I</i> <sub>отн</sub>	<i>E</i> <sub>отн</sub> (эВ)	<i>I</i> <sub>отн</sub>
3s <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> S)3d <sup>6</sup> ( <sup>5</sup> D) <sup>6</sup> D	0.00	6	0.0	6	0.0	6.0
3s <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> S)3d <sup>6</sup> ( <sup>5</sup> D) <sup>4</sup> D	13.38	4	5.07	3.04	4.7	3.0
3p <sup>4</sup> ( <sup>1</sup> D)3d <sup>7</sup> ( <sup>4</sup> F) <sup>4</sup> D	27.09	0	42.85	0.19	–	–
3p <sup>4</sup> ( <sup>1</sup> D)3d <sup>7</sup> ( <sup>4</sup> F) <sup>4</sup> D	36.10	0	64.80	0.78	–	–
3s <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> S)3d <sup>6</sup> ( <sup>1</sup> S) <sup>2</sup> S	5.35	10	1.37	8.49	0.3	9.0
3p <sup>4</sup> ( <sup>1</sup> D)3d <sup>7</sup> ( <sup>1</sup> D) <sup>2</sup> S	23.46	0	45.92	1.51	–	–

<sup>a)</sup> Относительная интенсивность линии 3s-электронов для ScCoO<sub>3</sub> (терм 3s<sup>1</sup>(<sup>2</sup>S)3d<sup>6</sup>(<sup>1</sup>S)<sup>2</sup>S) равна сумме интенсивностей дублета 3s-электронов BiCoO<sub>3</sub>. Интенсивности этих линий определялась по отношению к интенсивностям линий 3p-электронов.



**Рис. 2.** Диаграммы Фейнмана для рассматриваемых конфигурационных взаимодействий: (а) – взаимодействие конфигураций 3s<sup>-1</sup>3d<sup>N</sup> и 3p<sup>-2</sup>3d<sup>N+1</sup>; (б) – взаимодействие между термами конфигурации 3p<sup>-2</sup>3d<sup>N+1</sup>; (с) – взаимодействие между термами конфигурации 3p<sup>-2</sup>3d<sup>N+1</sup>-обменная диаграмма

что существенно превышает экспериментальное расщепление 4.7 эВ (см. рис.1 и табл.1.). Кроме того, отношение интенсивностей линий в спектре не соответствует статистическому соотношению 6 : 4. Эти отличия связаны с взаимодействием однодырочных конечных состояний 3s<sup>-1</sup>3d<sup>N</sup>, возникающих при фотоионизации, с термами конфигурации с двумя дырками и одной частицей 3p<sup>-2</sup>3d<sup>N+1</sup>. Такое взаимодействие изображается диаграммой Фейнмана (рис.2а), где волнистая линия обозначает взаимодействие, которое определяется кулоновским интегралом  $\langle 3s3p|V^1|3p3d \rangle$ , стрелки слева направо (справа налево) обозначают частицы (дырки),  $\nu_i$  – полный набор квантовых чисел электронов и дырок,  $L_1$  и  $L'_1$  обозначают термы конфигурации 3p<sup>-2</sup>3d<sup>N+1</sup>. Диаграммы рассчитываются для каждого значения полного спина  $S_t$  отдельно, а по термам  $L_2$  двух 3p-дырок в конечном состоянии должно быть проведено суммирование, которое, как будет показано ниже, сводится к одному члену. Рассматриваются также все термы  $L_l$  конфигурации 3d<sup>N+1</sup>, которые можно получить добавлением одного электрона к основному терму 3d<sup>N</sup>. Кулоновское взаимодействие представ-

ленное на диаграммах рис.2 можно записать в виде:

$$V_{\gamma,\delta}(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4) = \sum_{\lambda,\mu} \alpha_{\gamma,\delta}^\lambda(\nu_1\nu_2|R^\lambda|\nu_3\nu_4) + \beta_{\gamma,\delta}^\mu(\nu_1\nu_3|R^\mu|\nu_2\nu_4), \quad (1)$$

где  $\mu_i$  обозначает квантовые числа электрона  $n$  и  $l$ , а  $\lambda$  и  $\mu$  – мультипольности кулоновского и обменного интегралов,  $\gamma$  и  $\delta$  – обозначают схемы связи моментов в двух состояниях, от которых зависят весовые множители (угловые части)  $\alpha_{\gamma,\delta}^\lambda$  и  $\beta_{\gamma,\delta}^\mu$ . Поскольку дырки  $\nu_2$  эквивалентны, диаграмма (рис. 2а) не имеет обменной части. Радиальные интегралы в (1) рассчитывались с использованием атомных волновых функций [18]. Для получения коэффициентов  $\alpha_{\gamma,\delta}^\lambda$  и  $\beta_{\gamma,\delta}^\mu$  следует просуммировать диаграмму по всем магнитным квантовым числам при условии, что все состояния связаны в полный и промежуточный моменты [16, 19]. Графически это представляется моментной диаграммой, изображенной на рис. 3.

Надо учесть также спиновую диаграмму, в которой все одночастичные моменты заменены на 1/2, исключена линия взаимодействия, а полные моменты термов заменены на их полные спины [20].

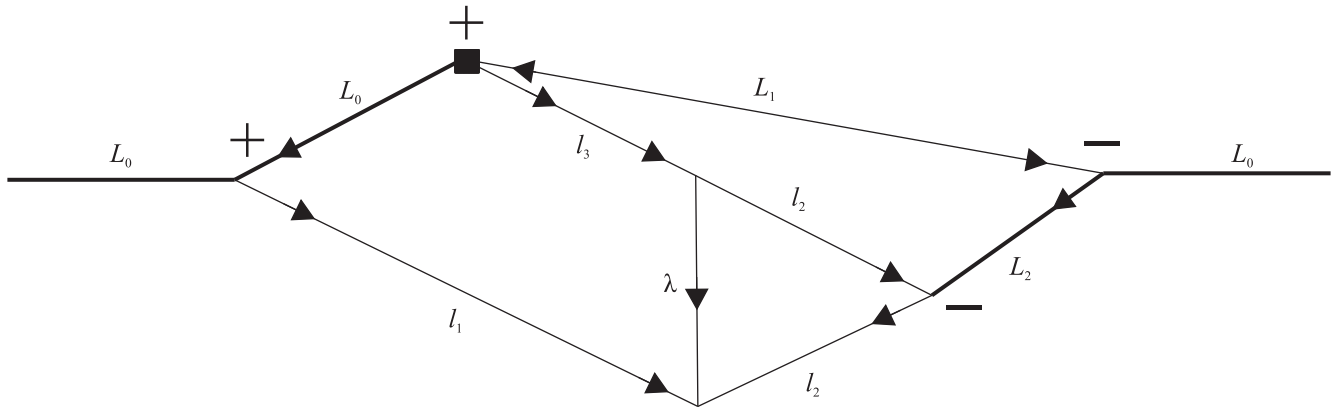


Рис. 3. Моментная диаграмма для диаграммы Фейнмана (рис. 2а). Вершина с тремя линиями соответствует  $3j$ -символу, треугольник –  $6j$ -символу, квадрат – генеалогическому коэффициенту. Остальные обозначения такие же, как в [20]

Используя графические методы расчета моментных диаграмм [20], получаем формулу для весового множителя перед кулоновским интегралом ( $3s3p|V^1|3p3d$ ):

$$\alpha^\lambda = (-1)^{L_t+L_1+L_2+l_1+l_3} (2\bar{N})^{1/2} [S_2 S_0 L_2 L_0]^{1/2} \times \left\{ \begin{matrix} L_2 & l_1 & l_3 \\ \lambda & l_2 & l_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_0 & l_1 & L_1 \\ l_3 & L_2 & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_t & 1/2 & S_1 \\ 1/2 & S_3 & S_2 \end{matrix} \right\} \times \left( \begin{matrix} l_1 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \left( \begin{matrix} l_3 & \lambda & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) [l_1 l_3]^{1/2} [l_2] \bar{G}_{L_1 S_1}^{L_0 S_0}, \quad (2)$$

где  $l_1, l_2$  и  $l_3$  соответствуют  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронам, значения полных моментов и спинов пояснены выше.  $\bar{G}_{L_1 S_1}^{L_0 S_0}$  – генеалогический коэффициент, который рассчитывается для дырочных конфигураций  $3d$ -оболочки, а  $\bar{N} = 10 - N$  – число дырок в  $3d$ -оболочке в начальном состоянии. Выражения в круглых (фигурных) скобках обозначают  $3j$ - ( $6j$ -) символы [19].

Из правила треугольника [20] для первой строки второго  $6j$ -символа в формуле (2) следует, что коэффициент  $\alpha^\lambda$  отличен от нуля только, если величина полного момента оболочки  $3p^4$  равна двум. Следовательно, из трех возможных термов  $^1S, ^1D$  и  $^3P$   $3p^4$ -оболочки только терм  $^1D$  участвует во взаимодействии конфигураций. Этот вывод позволяет не только упростить расчеты, но и в ряде случаев дает возможность качественно оценить влияние взаимодействия конфигураций на расщепление  $3s$ -линии в рентгеновском фотоэлектронном спектре.

Рассмотрим атомы с оболочкой  $3d^N, N \geq 5$  в состоянии основного терма. Из таблиц генеалогических коэффициентов [19] находим, что добавление одного

электрона к основному терму  $3d^N(2S_0+1L_0)$  дает в результате один или два терма конфигурации  $3d^{N+1}$  со спином  $S_1 = S_0 - 1/2$ . Как было показано выше, взаимодействие состояния  $3s^1 3d^N$  с состояниями  $3p^4 3d^{N+1}$  возможно только если оболочка  $3p^4$  имеет терм  $^1D$ , поэтому, и поскольку при  $N \geq 5$  всегда  $S_1 = S_0 - 1/2$ , взаимодействие высокоспинового состояния  $3s^{-1} 3d^N$  с конфигурацией  $3p^{-2} 3d^{N+1}$  отсутствует. Поэтому при  $N \geq 5$  взаимодействие конфигураций влияет только на положение низкоспинового состояния. Поскольку низкоспиновый терм лежит выше высокоспинового, а взаимодействующая с ним конфигурация еще выше, такое взаимодействие приводит к уменьшению расстояния между высокоспиновым и низкоспиновым термами.

Энергии ионизации с учетом взаимодействия конфигураций находились из решения уравнения Дайсона:

$$E_i = \varepsilon_i + \text{Re} \Sigma(E_i), \quad (3)$$

где  $\text{Re} \Sigma(E_i)$  – собственно-энергетическая часть функции Грина исходной дырки (на диаграмме рис.1 это состояние  $\nu_1$ ), а  $\varepsilon_i$  ее энергия, рассчитанная методом Хартри–Фока. В рассматриваемом случае (основной терм  $^5D$   $3d^6$  оболочки), возможно взаимодействие с двумя термами  $^4P$  и  $^4F$  конфигурации  $3d^7$ , поэтому в точном расчете необходимо учитывать также взаимодействие между ними. Диаграммы Фейнмана (прямая и обменная) такого взаимодействия приведены на (рис. 2а и б). Соответствующая формула для собственно-энергетической части, для которой решалось уравнение Дайсона (3), имеет вид:

$$\text{Re} \Sigma(E_i) = \sum_{k \neq i} \frac{V_{ik}^2}{E_i - \varepsilon_k} + \sum_{k \neq q} \frac{2V_{ik} V_{iq} V_{kq}}{(E_i - \varepsilon_k)(E_i - \varepsilon_q)}, \quad (4)$$

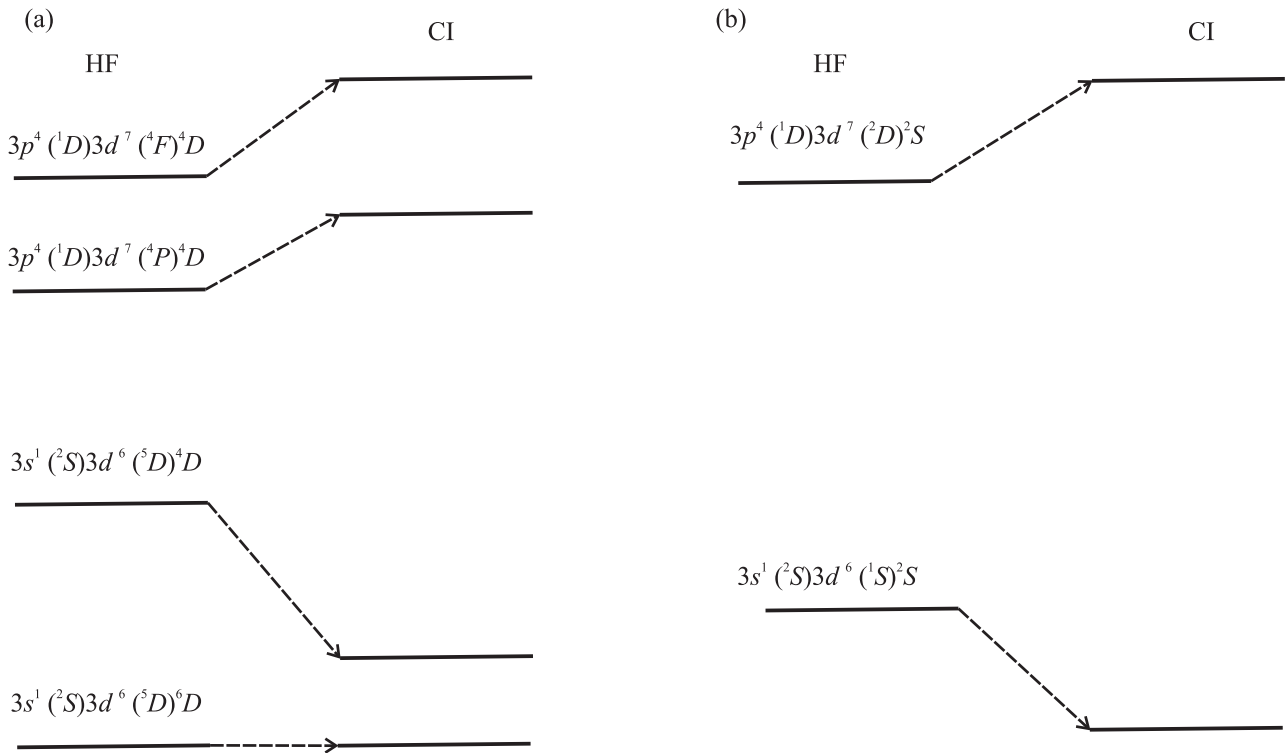


Рис. 4. Теоретические энергии конечных состояний относительно энергии  $3s$  ионизации высоко спинового состояния иона  $Co^{3+}$  в  $BiCoO_3$ , рассчитанные в приближениях: Хартри–Фока (HF – Hartree–Fock) и с учетом взаимодействия конфигураций (CI – configuration interaction). (a) – Для начального состояния  $Co3d^6(5D)$  иона  $Co^{3+}$  в  $BiCoO_3$ ; (b) – для начального состояния  $Co3d^6(1S)$  иона  $Co^{3+}$  в  $ScCoO_3$

где  $i$  соответствует исходной вакансии  $3s^{-1}3d^N$ , а  $k$  и  $q$  – термам конфигурации  $3p^{-2}3d^{N+1}$ . Спектроскопические факторы рассчитывались по формуле [16, 21]:

$$f_i = \frac{1}{1 - \frac{\partial \text{Re} \Sigma(E_i)}{\partial E_i}}, \quad (5)$$

где производные берутся при всех  $E_i$ , являющихся решениями уравнения (3). Поскольку, как было показано выше, многэлектронные эффекты не меняют интенсивности и положения высокоспиновой компоненты  $6D$ , ее относительная интенсивность полагалась равной ее статистическому весу 6, а положение принято в качестве нуля отсчета. Для получения относительных интенсивностей спектра спектроскопические факторы структуры, происходящей из низко спинового состояния, умножались на статистический вес 4. Результаты приведены в табл. 1, а схема уровней показана на рис. 4а.

Положения всех уровней, кроме  $3s$ , в рентгеновских фотоэлектронных спектрах  $BiCoO_3$  и  $ScCoO_3$ , практически, совпадают [6], поэтому  $3s$ -спектры двух кобальтитов можно рассматривать в единой

энергетической шкале. В спектре диамагнитного  $ScCoO_3$  наблюдается одна асимметричная  $3s$ -линия при 102.6 эВ, сдвинутая на 0.3 эВ в сторону больших энергий связи от энергии высокоспинового состояния  $BiCoO_3$ , наблюдаемого при 102.3 эВ (рис. 1b). В случае отсутствия динамического эффекта в  $ScCoO_3$  эта линия наблюдалась бы в центре тяжести мультиплета (без учета взаимодействия конфигураций), т.е. при энергии связи на 5.35 эВ больше, чем энергия связи высокоспинового состояния  $BiCoO_3$ . Таким образом, в диамагнитном  $ScCoO_3$  динамический эффект также существенно влияет на энергию  $3s$ -линии. Для оценки такого сдвига рассчитано влияние динамического эффекта на энергию  $3s$ -ионизации состояния  $Co 3d^6(1S)$ . Здесь и далее левый нижний индекс обозначает дополнительное квантовое число старшинства [19]. Добавление  $3d$ -электрона к терму может дать только один терм  $3d^7(1D)$  [19] и в формуле (4) для собственно-энергетической части остается только член второго порядка. Отметим, что существует также терм  $3d^6(1S)$ , добавление одного  $3d$ -электрона к которому дает терм  $3d^7(2D)$ . Однако, поскольку в этих двух случаях совпадают

как все угловые моменты в формуле (2), так и генеалогические коэффициенты [19], то результаты для начального состояния  $3d^6({}_4^1S)$  практически совпадают с результатами для начального состояния  $3d^6({}_0^1S)$ , приведенными в табл. 1. Как видно из данных табл. 1,  $3s$  уровень диамагнитного  $\text{ScCoO}_3$  вследствие динамического эффекта сдвигается в сторону меньших энергий связи и находится всего на 1.37 эВ выше высокоспинового уровня в  $\text{BiScO}_3$ , что качественно согласуется с экспериментом.

**Обсуждение результатов и выводы.** На основе многоэлектронной теории разработана новая методика расчета влияния динамического эффекта на структуру  $3s$ -фотоэлектронных спектров  $3d$ -элементов, основанная на решении уравнения Дайсона в базисе атомных Хартри–Фоковских функций. При этом рассмотрены основные диаграммы теории возмущений, описывающие процессы, сопровождающие фотоэмиссию  $3s$ -электронов. Отметим, что в используемом в атомном приближении не учитывалось расщепление терма  $3d$ -оболочки в кристаллическом поле. Однако, поскольку эффект определяется внутренними оболочками, влияние кристаллического поля невелико. Согласно экспериментальным данным [13] в  $3s$ -спектрах иона Fe наблюдается лишь небольшая разница низкоспиновых компонент, соответствующих октаэдрическому и тетраэдрическому окружениям. Развита методика расчета апробирована на примере двух кобальтитов  $\text{BiCoO}_3$  и  $\text{ScCoO}_3$ , содержащих катионы  $\text{Co}^{3+}$  в высокоспиновом ( $S = 2$ ) и низкоспиновом ( $S = 0$ ) состояниях соответственно. Количественно оценено влияние динамического эффекта на структуру  $\text{Co}3s$ -фотоэлектронных спектров этих кобальтитов в единой энергетической шкале. Результаты расчетов количественно согласуются с экспериментом. Впервые экспериментально и теоретически показано существенное влияние динамического эффекта на энергию нерасщепленной  $3s$ -линии диамагнитного  $\text{ScCoO}_3$  и рассчитано ее энергетическое положение. Для парамагнитных состояний доказано, что если  $3d$ -оболочка заполнена более чем наполовину, то за счет многоэлектронных эффектов сдвигается только низкоспиновая компонента дублета, что приводит к уменьшению расстояния между компонентами дублета. Переходы между высокоспиновым и низкоспиновыми состояниями ионов  $3d$ -элементов происходят под влиянием небольших изменений структурных факторов. В частности, в  $\text{FeVO}_3$  такой переход связан с внешним давлением [22]. Введение Sr в  $\text{GdCoO}_3$  приводит к локальным искажениям кристаллической решетки без заметного изменения электронного состояния иона Co, что, од-

нако, сопровождается увеличением магнитного момента и появлением ферромагнитного порядка [23]. Переходы между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями наблюдаются также в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  [24]. Поскольку расщепление ренгеноэлектронной  $3s$ -линии связано со спиновым состоянием, полученные теоретические результаты могут быть использованы совместно с экспериментом для идентификации таких изменений магнитного состояния.

1. C. S. Fadley and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **2**, 1109 (1970).
2. S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, and D. A. Shirley, Phys. Rev. B **7**, 4009 (1973).
3. B. Hermsmeier, C. S. Fadley, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard, and S. T. Manson, Phys. Rev. Lett. **61**, 2592 (1988).
4. Ю. А. Тетерин, А. В. Соболев, И. А. Пресняков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, И. В. Морозов, И. О. Чернявский, К. Е. Иванов, А. В. Шевельков, ЖЭТФ **151**, 293 (2017).
5. I. N. Shabanova and N. S. Terebova, Surf. Interface Anal. **42**, 846 (2010).
6. Ю. А. Тетерин, А. В. Соболев, А. А. Белик, Я. С. Глазкова, К. И. Маслаков, В. Г. Яржемский, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, И. А. Пресняков, ЖЭТФ **155**, 1061 (2019).
7. G.-H. Gweon, J.-G. Park, and S.-J. Oh, Phys. Rev. **48**, 7825 (1993).
8. P. S. Bagus, A. J. Freeman, and F. Sasakig, Phys. Rev. Lett. **30**, 850 (1973).
9. E.-K. Viinikka and Y. Ohn, Phys. Rev. B **11**, 4168 (1975).
10. В. Л. Сухоруков, С. А. Явна, В. Ф. Демехин, Б. М. Лагутин, Координационная химия **11**, 510 (1985).
11. I. Pollini, Philos Mag. **85**, 2641 (2005).
12. A. X. Gray, J. Minar, S. Ueda, P. R. Stone, Y. Yamashita, J. Fujii, J. Braun, L. Plucinski, C. M. Schneider, G. Panaccione, H. Ebert, O. D. Dubon, K. Kobayashi, and C. S. Fadley, Nature Mater. **11**, 957 (2012).
13. Y. Y. Chin, H.-J. Lin, Y.-F. Liao, W. C. Wang, P. Wang, D. Wu, A. Singh, H.-Y. Huang, Y.-Y. Chu, D. J. Huang, K.-D. Tsuei, C. T. Chen, A. Tanaka, and A. Chainani, Phys. Rev. B **99**, 184407 (2019).
14. A. Keqi, M. Gehlmann, G. Conti et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **97**, 155149 (2018).
15. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, В. Г. Яржемский, Письма в ЖЭТФ **97**, 807 (2013).
16. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, and V. G. Yarzhevsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg (2012).

17. V. G. Yarzhemsky and M. Ya. Amusia, *Phys. Rev. A* **93**, 063406 (2016).
18. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М алгоритмы и программы исследований атомных и молекулярных процессов*, Наука, С.Пб. (2016).
19. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Наука, М. (1977).
20. I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic many-body theory*, Springer, Berlin (1982).
21. В. М. Галицкий, А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**, 130 (1958).
22. Ю. С. Орлов, С. В. Николаева, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **156**, 1165 (2019).
23. М. С. Платунов, В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, Л. А. Соловьев, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин, П. В. Дороватовский, С. Н. Верещагин, К. А. Шайхутдинов, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 214 (2016).
24. В. А. Дудников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, М. С. Платунов, С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 604 (2016).