

# 硫化锰电子结构的软 X 射线共振 非弹性散射研究\*

周克瑾<sup>1)</sup> Yasuhisa Tezuka<sup>2)</sup> 崔明启<sup>1)†</sup> 马陈燕<sup>1)</sup> 赵屹东<sup>1)</sup> 吴自玉<sup>1)</sup> Akira Yagishita<sup>3)</sup>

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

‡ Department of Advanced Physics, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, Aomori 036-8561, Japan)

§ Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator

Research Organization, Oho 1-1, Tsukuba 305-0801, Japan)

(2006 年 9 月 22 日收到, 2006 年 9 月 28 日收到修改稿)

利用软 X 射线共振非弹性散射谱(resonant inelastic soft X-ray scattering, RIXS)对 3d 过渡金属硫化物中的硫化锰(MnS)电子结构进行了研究. 通过分析  $Mn^{2+}$  的  $2p^6 3d^5 \rightarrow 2p^5 3d^6 \rightarrow 2p^6 3d^5$  二次光子过程, 得到了共振非弹性散射谱中的两类非弹性峰, d-d 电子跃迁和电荷转移(charge-transfer)跃迁. 这两部分跃迁分别共振增强于 L 边附近及伴随峰附近. 基于 Hartree-Fock 方法的多重态计算分别模拟了原子近似下和立方体  $O_h$  对称群下共振非弹性散射谱及吸收谱. 计算得 MnS 实际晶体场  $10Dq$  值介于 0.80 eV—0.85 eV 之间. 对 MnS 和 MnO CT 跃迁差异的讨论表明 MnS 较强的 CT 跃迁来源于其较窄的能隙宽度.

关键词: 软 X 射线共振非弹性散射, 软 X 射线吸收谱, d-d 跃迁, 电荷转移

PACC: 7870E, 7870D, 7115F

## 1. 引 言

在过去的几十年, 过渡金属硫化物被广泛地应用于工业技术范围内. 首先, 层状过渡金属硫化物如二硫化钼和二硫化钨作为催化剂在石油提炼行业内用来去除石油中的硫和氮<sup>[1]</sup>. 二硫化钼同时还可以被用作润滑添加剂<sup>[2]</sup>. 另外, 二硫化钼、二硫化钛、掺锂二硫化钛还可以用作非液态锂电池的阳极材料. 其次, 过渡金属硫化物和过渡金属硒化物中有些还是半导体和巨磁阻材料, 如, 二硫化镍, 掺硒二硫化镍<sup>[3,4]</sup>. 再次, 最近几年的研究热点——稀磁半导体中, 作为基底材料之一即是过渡金属硫化物<sup>[5]</sup>. 除此之外, 过渡金属硫化物同时还是基础研究的关注点<sup>[6-8]</sup>. 由于过渡金属硫化物介于过渡金属氧化物和硒化物之间, 对于它们性质诸如局域结构、电子结构的研究远不如过渡金属氧化物那么深入. 另外, 为了以后能更好的对更复杂的稀磁半导体电子结构进行研究, 特别是掺杂 Mn 离子的 II-IV 族稀磁半导

体, 我们有必要首先对硫化物的基本性质做细致地分析. 正是在此基础上, 本文选取了硫化锰作为研究材料.

同步辐射的快速发展使得 X 射线共振发射谱(resonant X-ray emission spectroscopy, RXES)的研究成为可能. 这种方法同时又被定义为共振非弹性散射(resonant inelastic X-ray scattering, RIXS)<sup>[9,10]</sup>. 通过调节入射光子能量到中心元素的某个吸收边附近, 该芯能级电子将被激发到导带, 形成激发态. 由于激发态不稳定, 价带、导带或者芯能级中电子将会退激发到该芯空穴中, 同时发射出一定能量的光子. 这种退激发光子的能量和强度强烈依赖于入射光子能量以及被研究中心的结构和性质, 因此被称为 RXES. 当退激发的能量不等于入射能量的时, 它又被称为 RIXS. 由于 RIXS 是二次光子过程, 它往往能够提供比 X 射线吸收谱(XAS)<sup>[11]</sup>, 光电子能谱(PES)更多的信息<sup>[8]</sup>. 同时它还是一种体效应探测手段. 而且由于 RIXS 遵循偶极跃迁定则, 它提供的是部分局域的能态密度, 优于光电子能谱. 另外探测光子使得我们

\* 北京正负电子对撞机国家实验室资助的课题.

† E-mail: Cuimq@ihep.ac.cn

可以考虑更多外界条件的介入,如电场和磁场等.

对软 X 射线来说,RIXS 一般应用于 C,N,O 的 K 边,以及 3d 过渡金属的 L 边.前者主要集中在宽带半导体或者化学分子材料的价带结构研究上,后者主要是以 3d 过渡金属强关联体系的未占 3d 电子的库仑相互作用以及与配位体的相互作用研究为主.特别是对过渡金属强关联体系,通过激发 2p 电子到 3d 空带,然后探测 3d 态退激发回 2p 空穴的光子可以用来研究局域的 d-d 电子跃迁以及非局域的配位体到中心离子的电荷转移(charge transfer, CT).这两种跃迁分别和 d-d 电子库仑相互作用、晶体场分裂能( $10Dq$ )以及配位体到中心离子的电荷转移相关.d-d 跃迁对于理解磁性材料如巨磁阻,稀磁半导体等的自旋、轨道以及电荷有序起着至关重要的作用,而 CT 效应往往可以帮助我们理解催化剂,吸附剂等的化学活性.对 d-d 和 CT 跃迁,虽然可以用光吸收谱(optical absorption spectroscopy)和电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)进行探测,但由于跃迁禁戒和表面效应使得它们的强度非常弱.RIXS 二次光子过程使得 d-d 和 CT 跃迁成为可能,而且强度相比 EELS 及光吸收谱强很多,对详细分析两种跃迁起到很大作用.

本文利用软 X 射线 RIXS 对硫化锰的 d-d 跃迁及 CT 跃迁进行了研究.通过理论计算对 RIXS 谱以及锰的 L 边吸收谱进行较好的模拟,得到了 MnS 的较为精确的晶体场分裂能  $10Dq$  值.另外还对 CT 跃迁做了简单讨论,并对比了硫化锰和氧化锰的 CT 跃迁区别.

## 2. 实验方法

实验在日本光子工厂(photon factory, PF)的软 X 射线共振非弹性散射光束线 BL-2C 上进行.该光束线采用的是变线距平面光栅单色器(VSPG)<sup>[12]</sup>.Mn 的 2p 边吸收谱,是在全电子模式(total electron yield, TEY)下,通过测量样品的漏电流获得.对 Mn  $L_{2,3}$  边 RIXS 谱,由高分辨的掠入射光栅谱仪,通过光栅收集样品发射出的荧光,然后单色分辨,最后由位置灵敏探测器探测获得<sup>[13]</sup>.在 Mn L 边的 XAS 和 RIXS 测量中,束线的入出射狭缝分别为  $20\ \mu\text{m}$  和  $100\ \mu\text{m}$ ,对应单色器的分辨率好于  $0.04\ \text{eV}$  和  $0.1\ \text{eV}$ .RIXS 光谱仪的入射狭缝为  $20\ \mu\text{m}$ ,对应的分辨率优于  $0.8\ \text{eV}$ .

实验均在室温进行.在 RIXS 测量中,为了减弱自吸收效应,入射光子的角度设定为  $25^\circ$ .发射光子的角度与入射光子的角度始终为  $90^\circ$ .谱仪处于偏振模式,即发射光子的极化方向和入射光子的极化方向平行.(偏振模式下发射谱中可以出现弹性峰,方便能量标定,非偏振模式下  $90^\circ$  散射弹性峰是消失的.)吸收谱由 Au 的 4f PES 进行标定,RIXS 谱由各自的弹性峰进行标定.

## 3. 理论计算

Mn 的 3d $\rightarrow$ 2p RIXS 谱作为二次光子过程可以用 Kramers-Heisenberg 公式进行计算<sup>[9]</sup>,

$$\chi(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_i \frac{f \langle \hat{D}_q | i \rangle \langle i | \hat{D}_q | g \rangle}{E_g + \Omega - E_i - i\Gamma_i/2} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f/2\pi}{(E_g - E_f + \Omega - \omega)^2 + \Gamma_f^2/4}, \quad (1)$$

$\Omega$  和  $\omega$  分别是入射和发射能量; $|g\rangle$ ,  $|i\rangle$  和  $|f\rangle$  为体系的基态,中间态和末态并分别具有能量  $E_g$ ,  $E_i$  和  $E_f$ . $\hat{D}_q$  和  $\hat{D}_q$  为偶极跃迁算符, $\Gamma_i$  和  $\Gamma_f$  分别为每个中间态和末态的 Lorentzian 展开半高宽(FWHM),代表中间态及末态的自然寿命展宽.计算中  $\Gamma_i$  和  $\Gamma_f$  值取  $0.4\ \text{eV}$  及  $0.05\ \text{eV}$ .

计算分两种情况.首先在 Cowan 的原子近似模型下<sup>[14]</sup>,利用 Hartree-Fock 方法得到基态、中间态和末态的平均能量,以及从基态( $3d^5$ )到中间态( $2p^5 3d^6$ ),中间态到末态( $3d^5$ )的跃迁矩阵元.用于描述 3d-3d, 2p-3d 的 Slater 积分,以及自旋轨道相互作用值也同时用 Hartree-Fock 方法获得.为考虑原子轨道之间的相互作用及杂化,Slater 积分值均缩小 20%.在原子近似下,基态  $3d^5$  的最低能量态为  $^6S$ ,中间态是 2p 空穴与 6 个 3d 电子组合的多重态,末态电子组态与基态相同,为  $3d^5$  的各种多重态.具体表达式见表 1.注意基态最低能态的原子总角动量值  $J$  为 2.5,所以在偶极跃迁定则下,中间态的  $J$  值只能为 1.5, 2.5, 3.5.其次考虑晶体场的作用.由于实际 MnS 中的  $\text{Mn}^{2+}$  不可能是独立原子模型,周期性结构使之必定会受到其周围  $S^{2-}$  的作用.常温下 MnS 为立方结构,属  $O_h$  点群,原来球近似下的五重简并 d 能级将分裂为二重简并的  $e_g$  能级和三重简并的  $t_{2g}$  能级.计算中把原子近似的各计算值退简并到  $O_h$  对称群,然后再计算各态的能量及跃迁矩阵元.具体表达式见表 1.晶体场计算软件由 Butler 编

写<sup>[15]</sup>后又经 Frank 改进成 TT-multiplet 软件<sup>[16]</sup>. 晶体场的主要参数  $10Dq$  值,用于描述  $e_g$  和  $t_{2g}$  两简并态的能级差.

相似的计算也应用到吸收谱的计算中. 由于 RIXS 的激发过程即吸收过程,所以吸收谱的理论计算参数均采用与 RIXS 相同的值.

表 1 基态、中间态和末态的电子组态,以及各自在原子近似下和  $O_h$  对称群下的表达式

电子组态	球对称	立方体对称
$3d^5$	$J = 2.5: {}^6S$	$S1 \wedge S0$
$2p^5 3d^6$	$J = 1.5: {}^6(FD) \wedge (FDPS) \wedge (DP)$	$S0 \wedge S0, S1$
	$J = 2.5: {}^6(FDP) \wedge (GFDP) \wedge (FD)$	
	$J = 3.5: {}^6(FDP) \wedge (HGFD) \wedge (GF)$	
$3d^5$	$J = 0.5: {}^4(DP) \wedge (PS)$	$S0 \wedge S0, S1$
	$J = 1.5: {}^4(FDP) \wedge (DP)$	
	$J = 2.5: {}^6S \wedge (GFDP) \wedge (FD)$	
	$J = 3.5: {}^4(GFD) \wedge (GF)$	
	$J = 4.5: {}^4(GF) \wedge (HG)$	

### 4. 实验结果及讨论

#### 4.1. 实验结果

图 1 为 MnS 的  $L_{2,3}$  边吸收谱及  $2p3d$  RIXS 谱. 注意 RIXS 已经转换至能量损失模式,即以体系末态能量  $(\Omega - \omega)$  为横坐标. 各个 RIXS 谱线的激发能量已在吸收谱中用  $A, B, C$  等标记标出. 吸收谱中 640 eV 和 650 eV 附近主峰主要由  $2p3d$  自旋轨道相互作用劈裂而成. 后面的理论计算表明  $A$  峰及  $G, H$  双峰产生于晶体场的作用. RIXS 谱可分三个部分. 第一为弹性峰,即基态和末态完全相同,体系在与光子相互作用以后没有能量损失,图 1 中能量为零处的峰. 从图中可以看出,弹性峰的强度并非固定不变,它和跃迁矩阵元及材料本身特征具有一定的关系(本文不予讨论);第二是共振损失谱峰,包括  $d-d$  跃迁和 CT 跃迁两部分. 当入射能量调节到  $C$  附近时,  $3eV$  处开始出现谱峰,而当入射能量调节到  $D$  处时,  $5eV$  处也开始出现谱峰. 这两个特征峰均属于  $d-d$  跃迁(图中用长实线标出),与 Butorin 对 MnO 的讨论相同<sup>[17]</sup>. 当入射能量调节到  $L_3$  边的伴随峰部分时, RIXS 谱中相应出现 CT 跃迁峰,仔细观察  $E, F$  RIXS 发现各自 CT 特征能量分别为  $7.2 eV$  和  $8.1 eV$ (图中用斜虚线标出);第三是荧光峰. 当入射能量调节到  $L_2$  处及  $L_2$  边上时,分别出现  $L_3$  和  $L_2$  的荧光特征峰(图中用斜点线标出). 由于荧光峰属非共振部分,其发射能量不随入射能量变化而变化,故在末态能量坐标中它随入射能量线性变化. 对于共

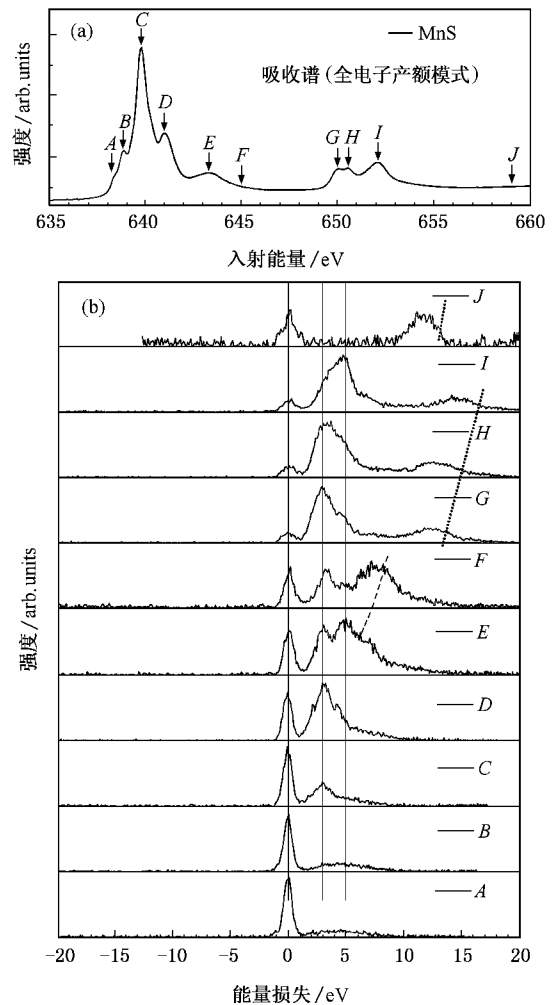


图 1 (a)为 MnS 的  $L_{2,3}$  边吸收谱 (b)为其  $2p3d$  RIXS 谱(实线代表弹性峰和  $d-d$  跃迁峰,斜虚线为 CT 跃迁峰,斜点线代表荧光峰)

振部分中的  $d-d$  跃迁,由于  $2p$  电子被激发到局域  $3d$

态,故其末态特征能量与入射能量无依赖关系。

#### 4.2. 理论计算

采用原子球近似的理论计算 RIXS 谱示于图 2 (a)。其中空心圆点代表实验结果,实线和点线分别代表考虑干涉作用和未考虑干涉作用的计算结果。所谓干涉作用,简单的说即在利用(1)式进行计算时是否考虑跃迁矩阵元的正负性,或者说是把 RIXS 过程看成整体过程还是把激发和退激发分离成独立的

两部分。对干涉效应的详细讨论可以见文献 [18]。Butorin 在计算 MnO 的 2p3d RIXS 谱时认为不考虑干涉效应已经可以较好地模拟实验谱。本文对两种情况 RIXS 分别进行了计算,结果表明考虑干涉效应的结果能更好地模拟实验谱。仔细观察发现, D, E, F 谱的模拟结果并不理想,计算得的 3 eV 和 5 eV 峰的强度关系与实验结果相反。另外,理论计算的非弹性部分整体向高能部分发生 0.5 eV 偏移,这可能与采用的理论模型有关。

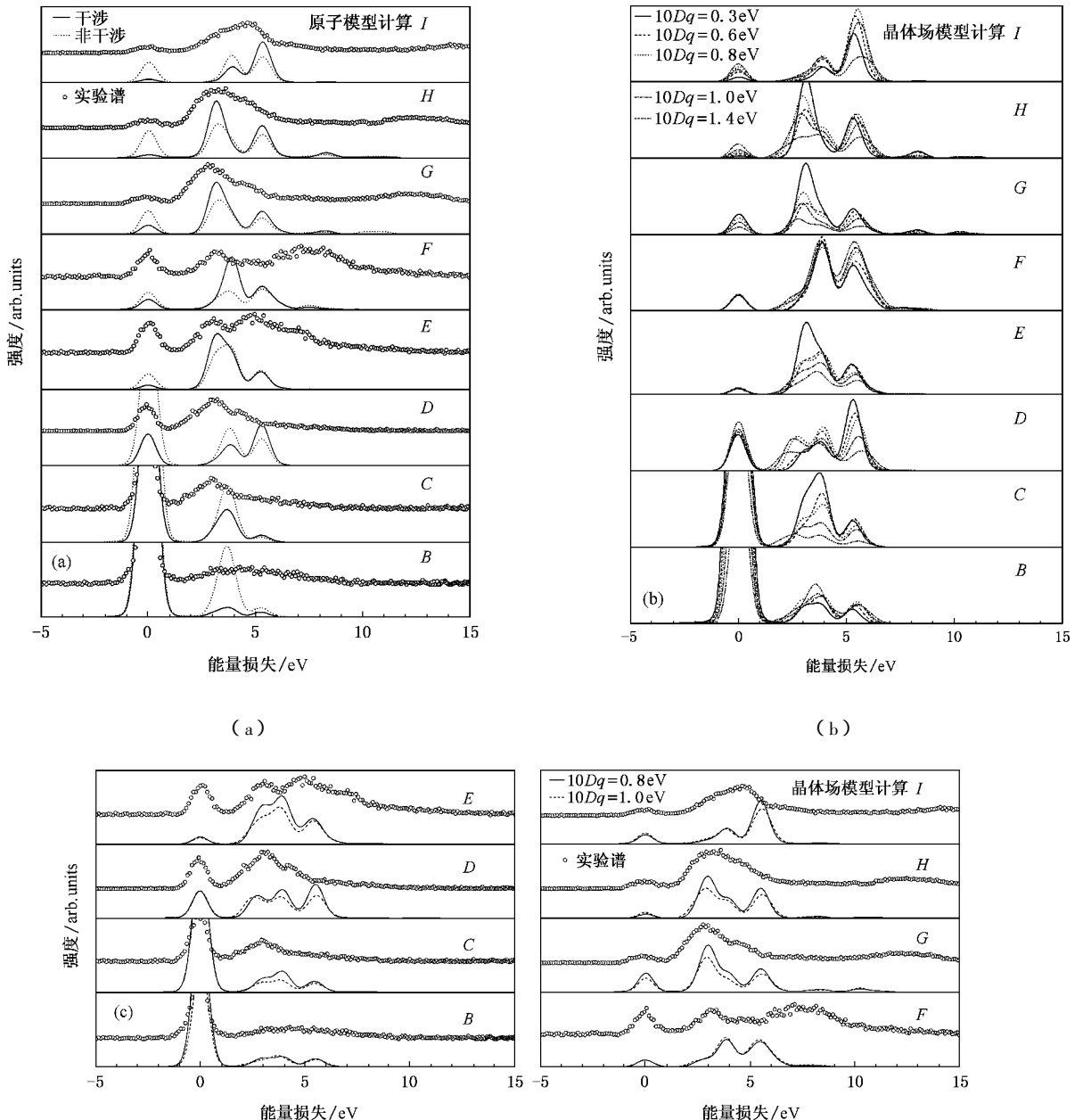
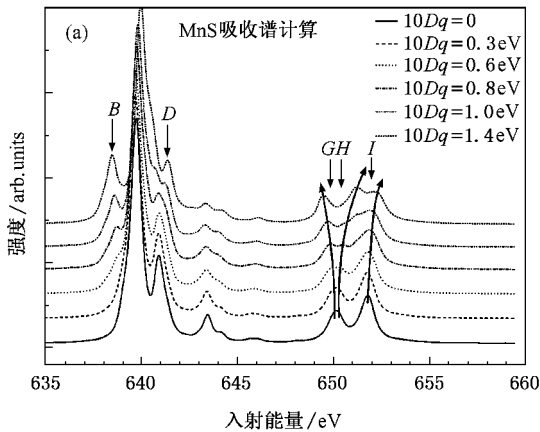


图 2 (a)原子球近似下理论计算 RIXS 谱 (b) $O_h$  对称群的各晶体场值作用下 RIXS 理论计算谱 (c)  $10Dq$  值为 0.8 eV 和 1.0 eV 时的理论计算谱与实验谱的对比

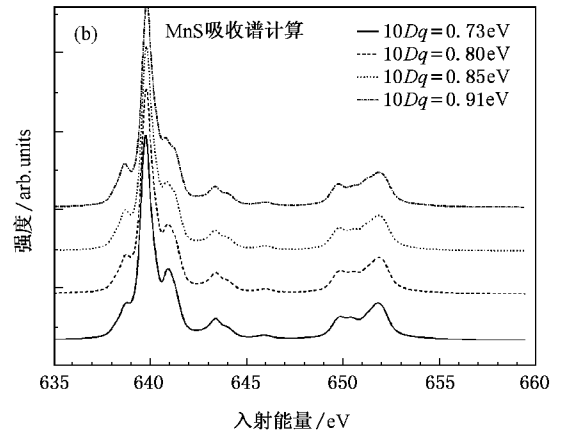
进一步考虑晶体场的作用,  $10Dq$  分别采用 0.3 eV, 0.6 eV, 0.8 eV, 1.0 eV 及 1.4 eV 五种不同的值. 计算结果见图 2(b). 从图中可以看出, 当晶体场  $10Dq$  值依次增大时, 3 eV 峰劈裂也逐渐增强, 除  $F, I$  外劈裂均很明显. 另外 3 eV 和 5 eV 两个特征 d-d 跃迁峰的相对强度在晶体场的作用下也发生了较明显变化. 对各不同情况整体考虑后, 我们发现 0.8 eV 和 1.0 eV 时的计算谱能够比较好地模拟实验谱. 特别是  $D, E, F$  谱, 各峰的计算相对强度要比采用独立原子模型时好很多.  $10Dq$  值为 0.8 eV 和 1.0 eV 时的计算谱和实验谱对比见图 2(c). 注意  $E, F$  中的 CT 跃迁部分, 理论谱并未给出相应的跃迁. 这是因为计算模型中只考虑了晶体场的效应, 未考虑 CT 效应. 实际上, 如果考虑 CT 效应, 基态应该由  $3d^5$  和  $3d^6 \bar{L}$  两个态杂化而成, 其中  $\bar{L}$  代表配位阴离子  $S^{2-}$  到中心阳离子  $Mn^{2+}$  电荷转移后形成的空穴.

为更好地分析晶体场值, 我们对各种不同  $10Dq$  值下的吸收谱也做了相应的理论计算. 计算结果见图 3(a). 从图中可以看出几个很明显的变化. 首先是边前峰  $B$  随  $10Dq$  的增大而明显增强; 其次是边后峰  $D$  在晶体场的作用下逐渐减弱; 再次在晶体场值逐渐增大时,  $L_2$  主峰从两个劈裂为 3 个, 而且峰  $G$  逐渐向低能方向移动, 峰  $H, I$  与  $G$  相反, 均向高能方向移动. 与实验谱对比后发现,  $10Dq$  为 0.8 eV 时理论模拟较好. 为更仔细比较不同  $10Dq$  值下的吸收谱, 我们采取了 0.73 eV, 0.80 eV, 0.85 eV 和 0.91 eV 四种  $10Dq$  值, 结果见图 3(b). 与实验谱的详细对比发现, 当  $10Dq$  介于 0.80 eV—0.85 eV 时, 理论计算与实验几乎没有差别. 结合前面立方体对称群下的 RIXS 谱计算, 最终我们得出 MnS 的实际晶体场值为 0.80 eV—0.85 eV.

为比较 MnS 与 MnO 的区别, 本文还对 MnS 和



(a)



(b)

图 3 (a) 各种不同  $10Dq$  值下的理论计算吸收谱 (b) 更为精细不同  $10Dq$  值的理论计算吸收谱

MnO 的  $L_{2,3}$  吸收谱及 RIXS 谱进行了对比. 对比结果发现吸收谱除 MnS 的各个吸收峰变得尖锐以外, 两者没有任何区别, 而这种尖锐产生于更高的能量分辨率. RIXS 谱的对比比较有意思. 在  $L_3$  边的卫星峰处 ( $\sim 645$  eV) 激发下, 两者的 RIXS 谱有最明显的区别, MnS 的 CT 跃迁峰比 MnO 的要强很多, 即该入射能量下  $S^{2-}$  到  $Mn^{2+}$  的电荷转移比  $O^{2-}$  到  $Mn^{2+}$  的电荷转移要多. 我们分析这种变化主要产生于两者不同的能带宽度. 由于 MnO 的  $E_g$  为 3.6 eV, 而 MnS 的  $E_g$  为 3.0 eV<sup>[19]</sup>, 因此较小的带隙使得配位体到中心阳离子的电荷转移要更容易些, 从而使得 MnS 的 CT 峰强度比 MnO 强. 更进一步的分析需要能带结构的计算. 除此之外, 两种材料的其他 RIXS 谱没有明显

的区别.

## 5. 结 论

本文利用软 X 射线共振非弹性散射谱对过渡金属硫化物中的硫化锰电子结构进行了研究. 实验得到的 RIXS 谱给出了 d-d 跃迁和 CT 跃迁特征峰. 特别是当入射能量调节到  $L_3$  边伴随峰处, RIXS 谱的 CT 效应共振最强. 其次利用 Cowan 的 Hartree-Fock 方法对  $Mn^{2+}$  在原子球近似和立方体  $O_h$  对称下进行了理论计算. 计算结果显示晶体场  $10Dq$  值在 0.8 eV—1.0 eV 之间的 RIXS 计算谱和实验符合得较好. 相同的晶体场值还用到吸收谱的计算上. 结

合 RIXS 的理论计算,我们最终得出 MnS 的实际晶体场值在 0.8 eV—0.85 eV 之间.对 MnS 和 MnO 的 RIXS 谱比较发现,MnS 的伴随峰处激发 RIXS 谱中的 CT 强度要比 MnO 的强很多.这主要是因为较窄

的带隙宽度容易导致电荷转移.

作者(周克瑾)感谢 Frank de Groot 提供 TT-Multiplet 计算软件.感谢北京同步辐射与日本光子工厂.

- [ 1 ] Chianelli R R , Daage M , Ledoux M J 1994 *Advances in Catalysis* **40** 177
- [ 2 ] Fleishauer P D 1987 *Thin Solid Films* **154** 309
- [ 3 ] Mott N F 1997 *Metal-Insulator Transitions* , Taylor& Francis
- [ 4 ] Krishnakumar S R , Sarma D D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155110( 1 )
- [ 5 ] Dybko K , Szuszkiewicz W , Dynowska E , Palacio F 2003 *Phys. Rev. B* **68** 092411( 1 )
- [ 6 ] Raybaud P , Kresse G , Hafner J , Toulhoat H 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 11085
- [ 7 ] Raybaud P , Kresse G , Hafner J , Toulhoat H 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 11107
- [ 8 ] Zhang H , Wang B Y , Zhang R G , Zhang Z , Qian H J , Su R , Kui R X , Wei L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2482 ( in Chinese ) [ 张辉、王宝义、张仁刚、张哲、钱海杰、苏润、奎热西、魏龙 2006 物理学报 **55** 2482 ]
- [ 9 ] Kotani A , Shin S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 203
- [ 10 ] Rubensson J E , Lüning J , Eisebitt S , Eberhardt W 1997 *Appl. Phys. A* **65** 91
- [ 11 ] Tang Y H , Lin L W , Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 ( in Chinese ) [ 唐元洪、林良武、郭池 2006 物理学报 **55** 4197 ]
- [ 12 ] Yan Y L , Yagishita A 1995 *KEK Report* 95-9
- [ 13 ] Harada Y , Kinugasa T , Eguchi R , Matsubara M , Kotani A , Watanabe M , Yagishita A , Shin S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12854
- [ 14 ] Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra* ( University of California Press , Berkeley )
- [ 15 ] Butler P H 1981 *Point Group Symmetry Applications : Methods and Tables* ( Plenum , New York )
- [ 16 ] de Groot F M F 2001 *Chem. Rev.* **101** 1779
- [ 17 ] Butorin S M , Guo J H , Magnuson M , Kuiper P , Nordgren J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4405
- [ 18 ] de Groot F M F 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7099
- [ 19 ] Xu Y , SCHOONEN M A A 2000 *American Mineralogist* **85** 543

## Electronic structure of MnS studied by resonant inelastic soft X-ray scattering \*

Zhou Ke-Jin<sup>1)</sup> Yasuhisa Tezuka<sup>2)</sup> Cui Ming-Qi<sup>1)†</sup> Ma Chen-Yan<sup>1)</sup> Zhao Yi-Dong<sup>1)</sup> Wu Zi-Yu<sup>1)</sup> Akira Yagishita<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> ( Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China )

<sup>2)</sup> ( Department of Advanced Physics , Faculty of Science and Technology , Hirosaki University , Aomori 036-8561 , Japan )

<sup>3)</sup> ( Photon Factory , Institute of Materials Structure Science , High Energy Accelerator Research Organization , Oho 1-1 , Tsukuba 305-0801 , Japan )

( Received 22 September 2006 ; revised manuscript received 28 September 2006 )

### Abstract

The electronic structure of MnS was studied using resonant inelastic soft X-ray scattering( RIXS ) from  $2p^6 3d^5 \rightarrow 2p^5 3d^6 \rightarrow 2p^6 3d^5$  channel. The d-d excitation and charge-transfer( CT ) excitation were obtained which were resonant at excitation energies corresponding to L absorption edge and the satellites , respectively. RIXS and XAS spectra were simulated by Hartree-Fock method under atomic  $SO_3$  and cubic  $O_h$  symmetries. The crystal field  $10Dq$  value was evaluated to 0.80 eV—0.85 eV. The stronger CT excitation of MnS than that of MnO originates from its narrower bandwidth.

**Keywords** : resonant inelastic soft X-ray scattering , soft X-ray absorption spectroscopy , d-d excitation , charge-transfer excitation

**PACC** : 7870E , 7870D , 7115F

\* Project supported by BEPC National Laboratory.

† E-mail : Cuimq@ihep.ac.cn