## Магнитооптические свойства многослойных пленок Fe/Pd

© Е.А. Ганьшина, А.А. Богородицкий, Р.Ю. Кумаритова, В.В. Бибикова, Г.В. Смирницкая, Н.И. Цидаева\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119899 Москва, Россия

\* Северо-Осетинский государственный университет,

Владикавказ, Россия

E-mail: eagan@magn.phys.msu.su

(Поступила в окончательном виде 2 ноября 2000 г.)

Многослойные пленки Fe(x) / Pd (30 Å) (6  $\leq x \leq$  30 Å) были исследованы при помощи экваториального эффекта Керра (ЭЭК) в области энергии падающего света 1.3–3.6 eV. Обнаружены осцилляции ЭЭК в зависимости от изменения толщины слоя железа. С помощью измеренных значений ЭЭК при двух углах падения света и оптических констант для всех образцов, был вычислен недиагональный элемент тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_2$ . Показано, что величина  $\varepsilon'_2 \omega^2$  (где  $\omega$  — частота падающего света), пропорциональная межзонной плотности состояний, также осциллирует, а характер осцилляций подобен осцилляциям эффекта Керра. Наблюдаемая осцилляционная зависимость ЭКК и межзонной плотности состояний связывается с проявлением квантовых размерных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-16595).

В настоящее время в физике магнитных явлений большое внимание уделяется изучению низкоразмерных магнито-неоднородных материалов. Причина этого интересные и не до конца понятные свойства этих материалов (такие как гигантское магнитосопротивление, высокая магнитооптическая активность), а также перспективы их практического применения. Эффективными методами исследования низкоразмерных магнито-неоднородных материалов являются спектральные оптические и магнитооптические методики, используя которые можно получать информацию об электронной и магнитной структуре образцов.

Многослойные пленки Fe/Pd и Fe/Pt с различной толщиной парамагнитных и ферромагнитных слоев наиболее интересны для магнитооптических исследований, так как металлы 4d (5d)-групп обладают большим значением константы спин-орбитального взаимодействия и должны оказывать наиболее сильное влияние на магнитооптические свойства. Анализ физических свойств сплавов и многослойных пленок с участием палладия показывает следующее. Палладий, являясь парамагнитным элементом, в присутствии ферромагнетика становится ферромагнитным [1]. Это может быть вызвано рядом обстоятельств: 1) расширением кристаллической решетки на 5-10% за счет внедрения некоторых ионов в матрицу Pd; 2) дальнодействующим обменным взаимодействием с ионами переходных металлов Fe, Co, Ni [1]. Причем максимальное значение наведенного магнитного момента для Pd равно  $0.4\mu_B$  [2]. В работе [3] было показано, что, несмотря на малый наведенный магнитный момент, Pd вносит значительный (сравнимый с вкладом чистого Fe) вклад в магнитооптические явления в сплавах Fe/Pd за счет большого спин-орбитального расщепления 4*d*-состояний.

Однако, принимая во внимание только высокую магнитооптическую активность Pd, невозможно объяснить магнитооптические свойства, наблюдаемые в ультратонких пленках (d < 30 Å). При таких толщинах пленок должны проявляться новые размерные (классические и квантовые) эффекты, понять которые при помощи оптических и магнитооптических констант объемных образцов не представляется возможным.

Так, например, в ряде работ [4-6] было экспериментально обнаружено осцилляционное поведение магнитооптических эффектов в зависимости от толщин ферромагнитного и неферромагнитного слоев (d < 30 Å). В [4] с помощью обратной фотоэмиссии были исследованы электронные состояния вблизи уровня Ферми для низкоразмерных структур Cu на Co(100) и Ag на Fe(100). В этой работе было обнаружено существование особых типов электронных состояний на уровне Ферми. Это так называемые "quantum well states" (QWS), которые связаны с квантованием магнитных моментов электронов s-, р-уровней за счет ограничения движения электронов в тонком слое в направлении, перпендикулярном поверхности. В [4] было также экспериментально показано, что QWS могут приводить к осцилляциям обменного взаимодействия в многослойных структурах.

Одновременно с экспериментальными работами, рассматривающими осцилляции магнитооптических эффектов в ультратонких пленках, в которых были обнаружены QWS, появились работы, в которых авторы пытались теоретически найти связь между осцилляциями экваториального эффекта Керра (ЭЭК) и осцилляциями экваториального эффекта Керра (ЭЭК) и осцилляциями межслойного обменного взаимодействия. Например, в [7] была предложена простая модель, в которой предполагались только переходы с плоского занятого  $d_{(x\pm iy)z\uparrow}$ -уровня на незанятый  $p_z$ -уровень. При этом было показано, что осцилляции ЭЭК могут быть описаны в терминах плотности состояний электронов, движение которых ограничено вследствие малой толщины исследуемой пленки и, следовательно, нормальная компонента волнового вектора  $k_7$  квантуется. Поэтому мнимая часть недиагональной компоненты тензора проводимости  $\sigma''_{xy}$ тонкой пленки представляет собой набор дельта-функций при определенных энергиях электронов. Зависимость же  $\sigma''_{vv}$  от толщины слоя представляет собой осцилляции с уменьшающейся амплитудой. Авторы этой работы показали также, что формула для вычисления периода осцилляций ЭЭК подобна формуле для вычисления периода осцилляций магнитного межслойного взаимодействия, но период осцилляций межслойного взаимодействия обратно пропорционален волновому вектору поверхности Ферми, в то время как период осцилляций ЭЭК обратно пропорционален волновому вектору изоэнергетической поверхности р<sub>г</sub>-уровня. Таким образом, в [7] было теоретически показано, что ограничение движения электронов приводит к осцилляциям ЭЭК, период которых может отличаться от периода осцилляций магнитного обменного взаимодействия. В работе [8] для выяснения природы осцилляций ЭЭК в ультратонких пленках были рассмотрены межзонные переходы в Ni в окрестности L-точки зоны Бриллюэна. Ультрамалая толщина пленки была учтена путем квантования момента электронов в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Теоретически полученный период осцилляций ЭЭК оказался зависящим от частоты падающего света.

В настоящее время имеется ограниченное число работ, в которых для того, чтобы изучить электронную структуру мультислоев, были получены и рассмотрены спектральные кривые межзонной плотности состояний исследуемых пленок. Следует отметить детальное исследование свойств спин-поляризованного Pd в сплавах Fe/Pd в работе [3], но исследования магнитооптических свойств мультислоев Fe/Pd до сих пор не проводилось. В данной работе предпринята попытка изучения электронной структуры мультислоев Fe/Pd путем исследования изменения спектра межзонной плотности состояний, связанного с изменением толщины магнитной прослойки. Для расчетов величины  $\varepsilon_2' \omega^2$  (где  $\varepsilon_2'$  — недиагональный элемент тензора диэлектрической проницаемости, а  $\omega$  частота падающего света), характеризующей межзонную плотность состояний, были изучены спектральные зависимости оптических и магнитооптических свойств многослойных пленок Fe/Pd. Были обнаружены осцилляции величины  $\varepsilon_2' \omega^2$  в зависимости от толщины магнитной прослойки, которые свидетельствуют о проявлении квантовых размерных эффектов в мультислоях Fe/Pd.

## 1. Методики измерений и получения образцов

Многослойные пленки Fe/Pd были получены напылением на стеклянные подложки в разряде с осциллирующими электронами [9]. Низкая скорость нанесения пленок позволила получить слои толщиной от нескольких единиц ангстрем до десятков ангстрем. Число слоев Fe и Pd в пленках было в среднем равно 100. Толщина слоя Pd для всех образцов была одинаковой и равной 30 Å, а толщина слоя Fe менялась от 5.8 до 30 Å. Распыление производилось в инертном газе Kr при давлении примерно 10 Тогг. Структурные исследования полученных пленок проводились на рентгеновском дифрактометре с использованием монохроматизированного излучения Fe  $K_{\alpha}$ . Результаты структурного анализа показали, что в пленках с толщиной слоя железа, меньшей 30 Å, присутствует фаза сплава Fe/Pd. Для пленок с толщиной слоев Fe 6–14 Å наблюдается слоистая структура с двумя фазами: фазой Fe/Pd и ГЦК-фазой Pd, при толщине слоев Fe 17–23 Å проявляется трехфазная структура: фаза Fe/Pd, ГЦК-фаза Pd и ОЦК-фаза Fe; при толщине слоя Fe 30 Å фаза сплава Fe/Pd исчезала [10].

Оптические и магнитооптические исследования были проведены в области энергий 1.3–3.6 eV. Для магнитооптического исследования применялся ЭЭК, который состоит в изменении интенсивности и сдвиге фазы линейно поляризованного света, отраженного от образца, намагниченного в плоскости, перпендикулярной плоскости падения света [11]. Для измерения изменений интенсивности линейно поляризованного света использовался динамический метод регистрации магнитооптических эффектов, заключающийся в том, что исследуемый образец, помещенный в зазор электромагнита, перемагничивается переменным магнитным полем; величина эффекта равна

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{I(+M) - I(-M)}{I(+M) + I(-M)},\tag{1}$$

где M — вектор намагниченности. Использование динамического метода регистрации сигналов позволяет поднять чувствительность измерений по сравнению со статическим методом на 2–3 порядка и регистрировать величину эффекта до  $10^{-5}$ . Амплитуда переменного магнитного поля в зазоре обеспечивала насыщение всех исследуемых образцов и составляла 1 kOe. Измерения проводились при комнатной температуре и при нескольких углах падения света.

Для исследования оптических свойств пленок использовался поляриметрический метод Битти [12]. Этот метод основан на анализе эллиптичности, возникающей после отражения линейно поляризованного света от поверхности образца. По полученным с точностью 2% оптическим константам пленок были вычислены диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости.

Для получения дополнительной информации об изменении электронной структуры в мультислойных пленках Fe (x Å)/Pd (30 Å) по измеренным оптическим и магнитооптическим спектрам были рассчитаны недиагональные элементы тензора диэлектрической проницаемости. Изменение интенсивности отраженного от гироэлектрической среды света для случая экваториального намагничивания среды записывается в виде [11]

$$\delta = a\varepsilon_1' + b\varepsilon_2',\tag{2}$$

где

$$a = 2\sin 2\varphi \frac{A_1}{A_1^2 + B_1^2}, \quad b = 2\sin 2\varphi \frac{B_1}{A_1^2 + B_1^2}$$
$$A_1 = \varepsilon_2(2\varepsilon_1\cos^2\varphi - 1),$$
$$B_1 = (\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2)\cos^2\varphi + \varepsilon_1 - \sin^2\varphi,$$
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \qquad \varepsilon_2 = 2nk,$$

 $\varphi$  — угол падения света на образец, *n* и *k* — оптические константы,  $\varepsilon'_1$  и  $\varepsilon'_2$  — действительная и мнимая части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Из формулы (2) следует, что для определения действительной  $\varepsilon'_1$  и мнимой  $\varepsilon'_2$  частей недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости достаточно знать его диагональную компоненту ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) и величины ЭЭК ( $\delta_1$  и  $\delta_2$ ) при двух углах падения света  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Соответствующие формулы можно получить из системы двух уравнений при углах падения света  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ 

$$\varepsilon_1' = \frac{\delta_1 b_2 - \delta_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad \varepsilon_2' = \frac{\delta_2 a_1 - \delta_1 a_2}{a_1 b_2 - a_2 b_1},$$
(3)

где коэффициенты *а* и *b* вычисляются при помощи соотношений (2).

Полученные формулы справедливы для магнитооптических эффектов в изотропной намагниченной среде, но, так как толщина любого слоя исследуемых пленок намного меньше длины волны падающего на пленку света, данные мультислойные пленки можно рассматривать как некоторую эффективную среду, описываемую эффективным тензором диэлектрической проницаемости, для которого тоже справедливы формулы (2), (3).

В работах [13,14] было показано, что компоненты тензора диэлектрической проницаемости в области межзонных переходов можно записать в следующем виде:

$$\varepsilon_{2}\omega^{2} \sim \sum_{m>n} \int P_{mn} \,\delta(\omega - \omega_{mn}) d^{3}k,$$
  

$$\varepsilon_{2}^{\prime}\omega^{2} \sim \pm \left\{ \sum_{m>n} \int Q_{mn} \delta\left(\omega - \omega_{mn}\right) d^{3}k \right\}, \qquad (4)$$

где  $m(E_m > E_F)$  и  $n(E_n < E_F)$  обозначают занятые и незанятые электронные состояния,  $P_{mn}$  и  $Q_{mn}$  величины матричных элементов, знаки плюс и минус соответствуют различным направлениям спинов. Таким образом, поведение  $\varepsilon_2 \omega^2$  и  $\varepsilon'_2 \omega^2$  определяется межзонной плотностью состояний. Поэтому в первом приближении (пренебрегая зависимостью матричных элементов от частоты падающего света) по изменению частотных зависимостей величин  $\varepsilon'_2 \omega^2$  мы можем следить за изменением межзонной плотности состояний в системе пленок Fe/Pd и, следовательно, за изменениями их электронной энергетической структуры.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости оптической проводимости  $\sigma(\hbar\omega) = \frac{\varepsilon_2\omega}{4\pi}$  представлены на рис. 1. Видно, что спектры оптической проводимости для пленок Fe/Pd отличаются от спектров для пленки Fe и величина  $\sigma$  изменяется немонотонно с уменьшением толщины слоя железа. Немонотонная зависимость от толщины слоя Fe еще ярче проявляется в магнитооптических спектрах.

Спектральные зависимости ЭЭК для мультислоев Fe/Pd и пленки железа при углах падения света 60 и 73.7° приведены на рис. 2. Из представленных кривых следует, что магнитооптические спектры многослойных пленок значительно отличаются от спектров пленки железа, при этом наблюдается сильная зависимость вида и величины ЭЭК от толщины слоя железа для обоих углов падения света.

На рис. 3 приведены кривые зависимости ЭЭК от толщины слоев железа для нескольких энергий падающего света. Видно, что величина ЭЭК осциллирует с изменением толщины магнитного слоя. Максимумы эффекта внаблюдаются для пленок с толщиной слоя железа 12.4 и 19.3 Å при обоих углах падения света, а величина ЭЭК максимальна для пленки с толщиной слоя железа 30 Å.

Используя спектры ЭЭК для пленок Fe/Pd и пленки чистого железа при двух углах падения света, а также значения оптических постоянных и применяя формулы (3), мы вычислили недиагональные элементы тензора диэлектрической проницаемости. Расчет величины  $\varepsilon'_2 \omega^2$ , характеризующей межзонную плотность состояний, для пленок Fe/Pd и пленки чистого железа представлен в виде спектральной зависимости на рис. 4, *а*. Сравнивая кривые межзонной плотности состояний (в зависимости от энергии) для пленок Fe/Pd с подобными кривыми для пленки железа и спин-поляризованного Pd, полученными в работе [3] (рис. 4, *b*), можно заметить сходство кривой,



**Рис. 1.** Спектральная зависимость оптической проводимости для пленок Fe (*x*Å)/Pd (30 Å). *x*,Å: *1* — 5.8, *2* — 9, *3* — 12, *4* — 14, *5* — 17, *6* — 19, *7* — 23, *8* — 30; *9* — пленка Fe.



**Рис. 2.** Спектральная зависимость ЭЭК для пленок Fe (x Å)/Pd(30 Å) при углах падения света 60 (a) и 73.7° (b). Обозначение кривых (1-9) то же, что и на рис.1.

полученной для пленки с толщиной слоя Fe 5.8 Å, с кривой для спин-поляризованного Pd (сплав Fe<sub>6</sub>Pd<sub>94</sub>). Это сходство объясняется тем. что мультислойная пленка с толщиной слоев железа 5.8 Å представляет собой двухфазный сплав Pd с Fe/Pd с концентрацией атомов Pd 81 at.% и может быть сравнима со сплавом Fe<sub>6</sub>Pd<sub>94</sub>. Для остальных пленок (6 < d < 30 Å) поведение величины межзонной плотности состояний в зависимости от энергии не может быть представлено в виде суперпозиции спектров чистого Fe и спин-поляризованного Pd (об этом свидетельствует отрицательное значение величины  $\varepsilon'_2(\hbar\omega)^2$  в области энергий от 2.1–3 eV для пленок с толщиной слоя железа 14, 17 и 23 Å). Сравнивая спектры  $\varepsilon'_2\omega^2$  для пленок Fe/Pd, можно за-

Сравнивая спектры  $\varepsilon_2'\omega^2$  для пленок Fe/Pd, можно заметить немонотонное поведение этих кривых в зависимости от толщины слоев железа. Так, например, для пленки с толщиной слоя 5.8 Å величина  $\varepsilon_2'\omega^2$  меньше только значений  $\varepsilon_2'\omega^2$  у пленки с толщиной слоя железа 30 Å для всего спектра и пленки с толщиной 19.3 Å для значений энергии от 1.3 до 2.1 eV. А для пленок с толщиной слоя железа 14, 17 и 23 Å величина  $\varepsilon_2'\omega^2$  меняет знак на противоположный в области энергий от 2.1–3 eV. На рис. 5 приведена зависимость величины  $\varepsilon_2'\omega^2$ , характеризующей межзонную плотность состояний, от магнитного



**Рис. 3.** Зависимость ЭЭК для пленок Fe (x Å)/Pd (30 Å) от толщины *x* магнитной прослойки Fe при различных значениях энергии падающего света и углах падения света 60 (*a*) и 73.7° (*b*). *E*, eV: *I* — 1.5, *2* — 2.5, *3* — 3.5.



**Рис. 4.** *а*) Спектральная зависимость величины  $\varepsilon'_2(\hbar\omega)^2$  для пленок Fe (x Å)/Pd (30 Å). Обозначение кривых (1-9) то же, что и на рис. 1. *b*) Спектральные зависимости величины  $\varepsilon'_2(\hbar\omega)^2$  для массивной пленки Fe, а также пленок спин-поляризованного Pd и Fe, полученные в [3].

Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 6



**Рис. 5.** Зависимость величины  $\varepsilon'_2(\hbar\omega)^2$  для пленок Fe (xÅ)/Pd (30Å) от толщины x магнитной прослойки Fe при различных значениях энергии падающего света. *E*, eV: I - 1.5, 2 - 2.5, 3 - 3.5.



**Рис. 6.** Зависимость намагниченности насыщения для пленок Fe (x Å)/Pd(30 Å) от толщины *x* магнитной прослойки Fe.

слоя Fe для энергии 1.5, 2.5 и 3.5 eV. Из сравнения полученных кривых с кривыми зависимости величины ЭЭК от толщины слоя железа для углов падения света 60 и 73.7° (рис. 3) было обнаружено, что для пленки с толщиной слоев железа 19.3 Å как величина ЭЭК, так и величина  $\varepsilon_2'\omega^2$  имеют локальный максимум для всех трех значений энергии. Для пленки с толщиной слоя Fe, равной 12.4 Å, величина  $\varepsilon_2'\omega^2$  не является локальным максимумом при всех значениях энергии, в то время как величина ЭЭК является. Значение величины  $\varepsilon_2'\omega^2$  для пленки с толщиной слоя Железа 30 Å является максимальным, так же как значения ЭЭК.

Подобие общего вида всех трех кривых (кривой ЭЭК для угла падения света 60°, кривой ЭЭК для 73.7°, а также величины  $\varepsilon_2'\omega^2$  в зависимости от толщины слоя железа) указывае на то, что осцилляции ЭЭК при изменении толщины слоев железа являются следствием соответствующих осцилляций величины  $\varepsilon_2'\omega^2$ , характеризующей межзонную плотность состояний.

Теоретически для тонких пленок было показано [8], что наблюдаемые в них осцилляции ЭЭК с изменением толщины магнитного слоя вызваны осцилляциями недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, что в свою очередь является результатом возникновения квантовых размерных эффектов в этих  $(d \ll \lambda)$  пленках, а именно следствием образования QWS. Образование QWS должно приводить и к осцилляциям косвенного обменного взаимодействия. Действительно, при изучении намагниченности насыщения в данных мультислоях было обнаружено осцилляционное поведение в зависимости от толщины магнитного слоя (рис. 6). Сравнивая осцилляции величины  $\varepsilon_2' \omega^2$  при изменении толщины слоя железа с кривой зависимости намагниченности насыщения для тех же пленок (рис. 6), можно видеть, что, несмотря на качественное подобие кривых, имеются и существенные различия. При изменении толщины слоя железа намагниченность и величина  $\varepsilon_2' \omega^2$  изменяются непропорционально. Например, при переходе от пленки с толщиной слоя железа 23 Å к пленке с толщиной слоя железа 30 Å намагниченность возрастает в 3 раза тогда как соответствующее изменение величины межзонной плотности состояний составляет примерно 13 для энергии 1.5 eV, 30 для энергии 2.5 eV, а для энергии 3.5 eV наблюдается еще и изменение знака. Для пленок с толщиной Fe в районе 12–17 Å поведение кривой межзонной плотности состояний качественно отличается от поведения кривой намагниченности. Таким образом, осцилляции величины  $\varepsilon_2'\omega^2$  не являются прямым следствием осцилляций косвенного обменного взаимодействия. Осцилляции как в том, так и в другом случае — проявление квантовых размерных эффектов в мультислоях, которые соответствующим образом меняют электронную структуру пленок с изменением толщины магнитной прослойки. Но если для кривой намагниченности нам важны изменения, происходящие на уровне Ферми, то в магнитооптике мы видим влияние квантовых размерных эффектов на всю энергетическую структуру.

Таким образом, в настоящей работе проведено изучение магнитооптических свойств многослойных пленок Fe/Pd при помощи ЭЭК в области энергий световых квантов 1.3-3.6 eV для углов падения света 60 и  $73.7^{\circ}$  при комнатной температуре.

Показано, что в изучаемом диапазоне энергий спектральное поведение величины ЭЭК для системы многослойных пленок Fe/Pd существенно отличается от спектра ЭЭК поликристаллических пленок железа.

Проведен расчет недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости для системы пленок Fe/Pd. Обнаружена осцилляционная зависимость величины  $\varepsilon_2'\omega^2$  от толщины ферромагнитной прослойки Fe, качественно похожая на осцилляционную зависимость ЭЭК от толщины слоя Fe.

Наблюдаемая осцилляционная зависимость ЭЭК и межзонной плотности состояний связывается с проявлением квантовых размерных эффектов.

## Список литературы

- G.G. Low, T.M. Holden. Proc. Phys. Soc. Lond. 89, 119 (1966).
- [2] V.L. Moruzzi, P.M. Maraes. Phys. Rev. B39, 471 (1989).
- [3] D. Weller, W. Reim, K. Sporl. J. Magn. Magn. Mater. 93, 183 (1991).
- [4] J.E. Ortega, E.F. Himpsel. Phys. Rev. Lett. 69, 844 (1992).
- [5] W.R. Bennet, W. Schwaracher, W.F. Egelhoff. Phys. Rev. Lett. 65, 3169 (1990).
- [6] T. Katayama, Y. Suzuki, M. Hayashi, A. Thiaville. J. Magn. Magn. Mater. 126, 527 (1993).
- [7] Y. Suzuki, P. Bruno. J. Magn. Magn. Mater. 140–141, 651 (1995).
- [8] A. Vedyayev, N. Ryzhanova, S. Young, B. Dieny. Phys. Lett. A215, 317 (1996).
- [9] Э.М. Рейхрудель, Г.В. Смирницкая. Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение 8, 43 (1976).
- [10] М. Старкова, Е. Лихушина, С. Свешников, А. Кацнельсон. Вестн. МГУ. Сер.3. Физика, астрономия **6**, 38 (1999).
- [11] Г.С. Кринчик. Физика магнитных явлений. Изд-во МГУ, М. (1976). 367 с.
- [12] Y.R. Beatti. Phil. Mag. 460, 235 (1955).
- [13] P.N. Argyres. Phys. Rev. 97, 334 (1955).
- [14] S. Adler. Phys. Rev. **126**, 413 (1962).