

01,09

Особенности электронной структуры и спектральных свойств соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, А.Г. Кучин¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2013 г.)

Методом оптической эллипсометрии в интервале длин волн $0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$ исследованы спектральные свойства интерметаллических соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Установлено, что замещение неодима атомами меди приводит к существенным изменениям спектров оптического поглощения, плазменных и релаксационных частот электронов проводимости. Проведены спин-поляризованные расчеты электронной структуры данных соединений в приближении локальной спиновой плотности с поправкой на сильные электронные корреляции (метод LSDA+U) в $4f$ -оболочке редкоземельного иона. На основе результатов расчетов плотностей электронных состояний интерпретированы экспериментальные дисперсионные зависимости оптической проводимости в области межзонного поглощения света.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00256, Министерства образования и науки РФ, соглашение 14.A18.21.0076, АБИЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, фонда „Династия“.

1. Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных элементов R с никелем типа $R\text{Ni}_5$ отличаются разнообразием магнитных структур и электронных характеристик. Уникальные особенности физико-химических свойств данных сплавов являются основой их практического применения в качестве функциональных материалов для постоянных магнитов, магнитотепловых приложений, а также устройств на базе магнитострикционных и магниторезистивных эффектов [1–3]. Особый интерес к изучению свойств соединений $R\text{Ni}_5$ стимулирован их способностью к абсорбции и хранению атомарного водорода [4], что привело к созданию портативных энергоёмких аккумуляторов на основе $(\text{Ni}-R-\text{H})$ [5].

Специфичность магнитных и электронных свойств интерметаллидов $R\text{Ni}_5$ связана с тем, что энергетические $3d$ -зоны Ni почти полностью заполнены $5d$ -электронами внешних оболочек R атомов, вследствие чего вклад атомов Ni в спонтанный магнитный момент является слабым. Магнитное упорядочение в сплавах данной системы связано с косвенным обменным взаимодействием между R -ионами через электроны проводимости, а также эффектами кристаллического поля. Установлено, что многие физические свойства соединений $R\text{Ni}_5$ существенно изменяются при замещении Ni атомами других d - или p -металлов вследствие сильного влияния примеси на параметры электронной структуры, кристаллического поля и обменного взаимодействия. Например, в различных псевдобинарных сплавах $R\text{Ni}_{5-x}M_x$ ($M = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}$), являющихся твердыми растворами со структурой исходного бинарного соединения, выявлены

немонотонные концентрационные зависимости кристаллических, электронных, магнитных и термодинамических характеристик [6–9]. Легирование приводит также к значительному улучшению электрохимических характеристик, влияющих на способность данных материалов к абсорбции атомарного водорода [4,10].

Существенные модификации указанных выше свойств при увеличении содержания примеси Cu были обнаружены также в системе ферромагнитных интерметаллических соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x \leq 2$) с низкими точками магнитных переходов (температура Кюри T_C для NdNi_5 близка к 8 К) [7]. Рост числа атомов замещения приводит к уменьшению спонтанного магнитного момента, магнитной восприимчивости, немонотонному изменению T_C , а также структурных и электронных характеристик [7,11]. Результаты рентгеновских фотоэмиссионных измерений [11,12] указывают на значительную трансформацию энергетических зон данных сплавов ниже уровня Ферми E_F , происходящую при частичном замещении никеля атомами меди. При этом в фотоэмиссионном спектре валентной полосы обнаружен широкий максимум при энергии связи $\sim 3.5\ \text{eV}$, идентифицированный как $3d$ -зона Cu . Его интенсивность напрямую зависит от концентрации примеси, а основной вклад в электронную плотность состояний в интервале до $6\ \text{eV}$ ниже E_F формируется узкими $4f$ -зонами Nd и широкими $3d$ -зонами Ni .

Дополнительную информацию об особенностях влияния примеси на эволюцию зонной структуры данных соединений могут предоставить комплексные исследования спектральных характеристик и зонные расчеты энергетических спектров. В данной работе для изуче-

ния электронных свойств системы сплавов $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) используются расчеты зонного спектра, проведенные методом $\text{LSDA}+\text{U}$, и измерения частотных зависимостей оптических параметров. На основе вычисленной плотности электронных состояний интерпретируются основные структурные особенности дисперсионных кривых межзонной оптической проводимости. Эксперимент и расчеты позволяют определить основные характеристики зонного спектра и их изменение по мере увеличения числа атомов замещения.

2. Расчет плотности электронных состояний

Сплавы $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$) обладают гексагональной структурой типа CaCu_5 с пространственной группой симметрии $P6/mmm$. В элементарной ячейке NdNi_5 , состоящей из одной формульной единицы, атомы Nd занимают кристаллографическую позицию $1a$ (0, 0, 0), тогда как атомы Ni локализованы в двух неэквивалентных по симметрии позициях $2c$ ($1/3, 2/3, 0$) и $3g$ ($1/2, 0, 1/2$). Параметры a и c гексагональной решетки растут с увеличением содержания Cu и принимают значения: $a = 4.956 \text{ \AA}$, $c = 3.950 \text{ \AA}$ для NdNi_5 , $a = 4.984 \text{ \AA}$, $c = 3.991 \text{ \AA}$ для NdNi_4Cu и $a = 5.006 \text{ \AA}$, $c = 4.014 \text{ \AA}$ для NdNi_3Cu_2 . Самосогласованные расчеты электронной структуры данных соединений выполнены в приближении локальной электронной плотности с учетом сильных взаимодействий между $4f$ -электронами атомов Nd — метод $\text{LSDA}+\text{U}$ [13]. Величины параметров прямого кулоновского и обменного взаимодействий для $4f$ -оболочки Nd в настоящей работе были вычислены в рамках процедуры сверхъядерки и составили $U = 4.2 \text{ eV}$ и $J = 0.7 \text{ eV}$, в отличие от значений $U = 6.25 \text{ eV}$ и $J = 0.9 \text{ eV}$, использовавшихся ранее в работе [11] в качестве подгоночных параметров. Расчеты выполнены в пакете программ TB-LMTO-ASA [14] на основе метода линейаризованных маффин-тин-орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось на сетке k -точек в обратном пространстве с полным числом $10 \times 10 \times 10 = 1000$ (186 неприводимых k -точек). В орбитальный базис были включены МТ-орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям Nd, а также $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям Ni. Радиус МТ-сферы Nd составлял порядка 3.6 а.е. и 2.7 а.е. для Ni в обоих типах позиций, соответственно. В расчете моделировалось коллинеарное ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов на всех узлах решетки, спин-орбитальное взаимодействие в расчетах не учитывалось. Полученные значения магнитных моментов на ионах Nd во всех соединениях близки к $3.1\mu_B$, на ионах Ni — менее $0.2\mu_B$ в NdNi_5 и менее $0.02\mu_B$ в сплавах с медью. При расчете для сплавов с медью для каждого значения $x = 1, 2$ были выполнены отдельные расчеты для каждой из возможных конфигураций замещения атомов Ni атомами Cu

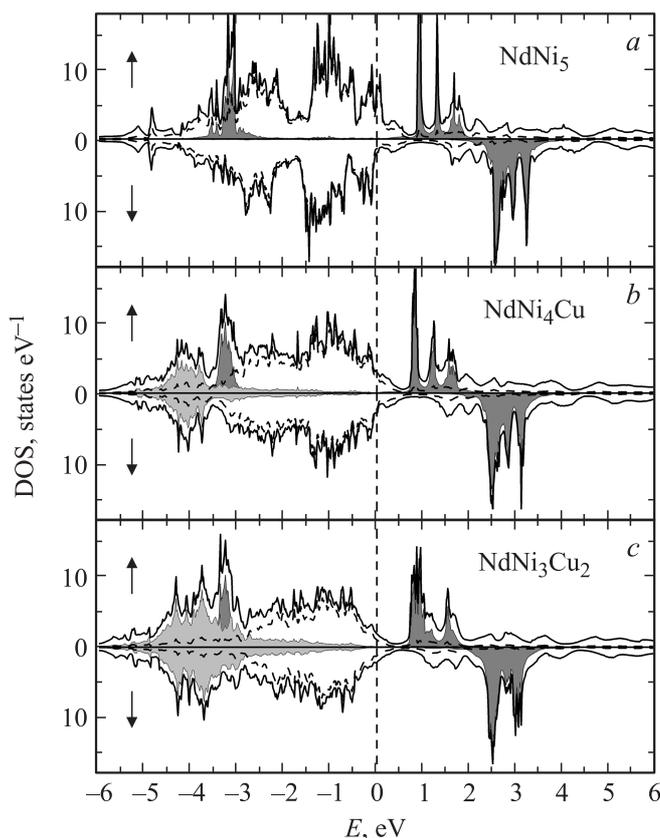


Рис. 1. Полные (сплошная кривая) и парциальные для Ni $3d$ - (штриховые кривые), Nd $4f$ - (темно-серые области) и Cu $3d$ - (светло-серые области) плотности электронных состояний соединений NdNi_5 (a), NdNi_4Cu (b) и NdNi_3Cu_2 (c), рассчитанные в рамках метода $\text{LSDA}+\text{U}$. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

в элементарной ячейке, а затем проведено усреднение самосогласованных плотностей электронных состояний с соответствующими весами.

Полные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$), рассчитанные для двух противоположных направлений спина (\uparrow) и (\downarrow), представлены на рис. 1. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для $4f$ -электронов Nd, а также $3d$ -электронов Ni и Cu. Во всех трех соединениях протяженная многопиковая структура $N(E)$, связанная с Ni $3d$ -зоной, по форме почти идентична для двух спиновых направлений. Область повышенных значений плотности состояний, формируемых электронами данного типа, локализована в заполненной части валентной полосы при энергиях $0-5 \text{ eV}$ ниже E_F . Интенсивные пики в \uparrow -системе зон, расположенные в пределах $3-3.5 \text{ eV}$ ниже и при $0.7-1.8 \text{ eV}$ выше уровня Ферми, обусловлены $4f_{\uparrow}$ -электронами атомов Nd. Такие же мощные максимумы в $4f_{\downarrow}$ -системе зон локализованы при $2.2-3.4 \text{ eV}$. Следует отметить, что полученная в данном расчете структура $4f$ -зон для двух спиновых направлений отличается от той, что наблюдается в

плотностях состояний сходных по структуре соединений $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ [15,16], где $R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ — элементы из подгруппы тяжелых РЗМ. В случае последних заполненные $4f_{\uparrow}$ - и $4f_{\downarrow}$ -зоны расположены глубоко по отношению к E_F (соответственно при -8 и -6 eV), а система очень узких (~ 0.1 eV) пустых $4f_{\downarrow}$ -зон локализована в интервале $1-2$ eV выше E_F .

С ростом содержания атомов Cu ($x = 1, 2$) изменение структуры энергетической зависимости $N(E)$ происходит, главным образом, при энергиях ниже E_F . Расчет показал, что по мере замещения никеля атомами меди происходит существенное перераспределение плотности состояний в интервале $\sim (3-5)$ eV ниже уровня Ферми, в результате которого минимум, наблюдаемый при ~ 2 eV в соответствующей зависимости бинарного сплава, пропадает. При трансформации $N(E)$ наблюдается формирование новой структуры, состоящей из группы максимумов, генетически связанных с $3d$ -зоной Cu. Как следует из рис. 1 (b, c), интенсивность и ширина данной структуры существенно зависят от концентрации атомов меди. Характерно, что полученная в данном расчете энергия локализации $3d$ -зоны Cu близка по величине к определенной ранее для других соединений подобного типа [15,16]. Между тем, при исследовании зонного спектра изоструктурных интерметаллидов системы $\text{TbNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [17] было установлено, что волновая функция Al $3p$ -электронов в валентной зоне более делокализована, благодаря чему соответствующий вклад в плотность состояний имеет почти бесструктурный вид и равномерно распределен в широкой области энергий.

Энергетические зависимости плотностей электронных состояний, представленных на рис. 1, хорошо соответствуют экспериментальным рентгеновским фотоэмиссионным спектрам данных соединений [11,12]. Расположение, ширина и интенсивность основных структурных особенностей этих спектров, связанных с $3d$ -зонами атомов Ni и Cu ниже уровня Ферми, близки к рассчитанным в настоящей работе значениям.

3. Результаты и обсуждение

Метод получения исследуемых соединений и их аттестация приведены в работе [7]. Спектральные свойства образцов исследованы в интервале длин волн $\lambda = 0.22-16 \mu\text{m}$ ($0.078-5.64$ eV). Оптические постоянные — показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$ определялись эллипсометрическим способом при одно- и двукратном отражении света с погрешностью 2–4%. Зеркальные поверхности образцов 14-го класса частоты приготовлены механическим полированием на мелкодисперсных алмазных пастах. По значениям n и k могут быть рассчитаны диэлектрические функции, характеризующие оптический отклик среды, в том числе наиболее чувствительный спектральный параметр — оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (ω -циклическая частота световой волны), обсуждаемая в данной работе.

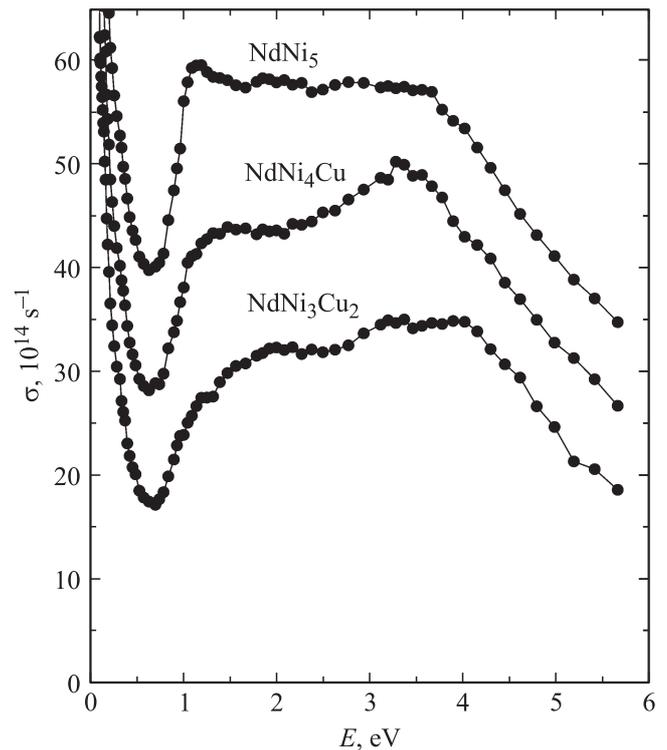


Рис. 2. Энергетические зависимости оптической проводимости соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Кривые сдвинуты вверх по оси ординат относительно друг друга на 10 единиц.

На рис. 2 представлены дисперсионные зависимости оптической проводимости сплавов системы $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Поведение $\sigma(\omega)$ для всех соединений, независимо от x , в целом типично для сред с металлической проводимостью, что демонстрирует резкий низкоэнергетический спад при $E < 0.5$ eV, свойственный друдевскому механизму поглощения электромагнитной волны ($\sigma \sim \omega^{-2}$). С ростом частоты света характер дисперсии оптической проводимости всех сплавов свидетельствует о доминирующей роли межзонного поглощения, низкоэнергетический порог которого локализован ниже 1 eV. Видно, что ширина полосы квантового поглощения почти постоянна при всех значениях x , тогда как ее структура заметно трансформируется с изменением количества примеси. Так, интенсивный максимум в спектре $\sigma(\omega)$ бинарного NdNi_5 , расположенный при энергии 1.15 eV (верхняя кривая), становится менее выраженным в сплаве с $x = 1$ и практически отсутствует на кривой для соединения с $x = 2$. В свою очередь, широкий максимум при 3.3 eV отчетливо присутствует только в спектральном профиле $\sigma(\omega)$ тройного соединения NdNi_4Cu , слабо проявляясь в соответствующих зависимостях двух других сплавов.

Конкретный вид кривых $\sigma(\omega)$ в области квантового поглощения, а также их модификация, происходящая при замещении никеля атомами меди, определяются реальным строением энергетических спектров. Поэтому

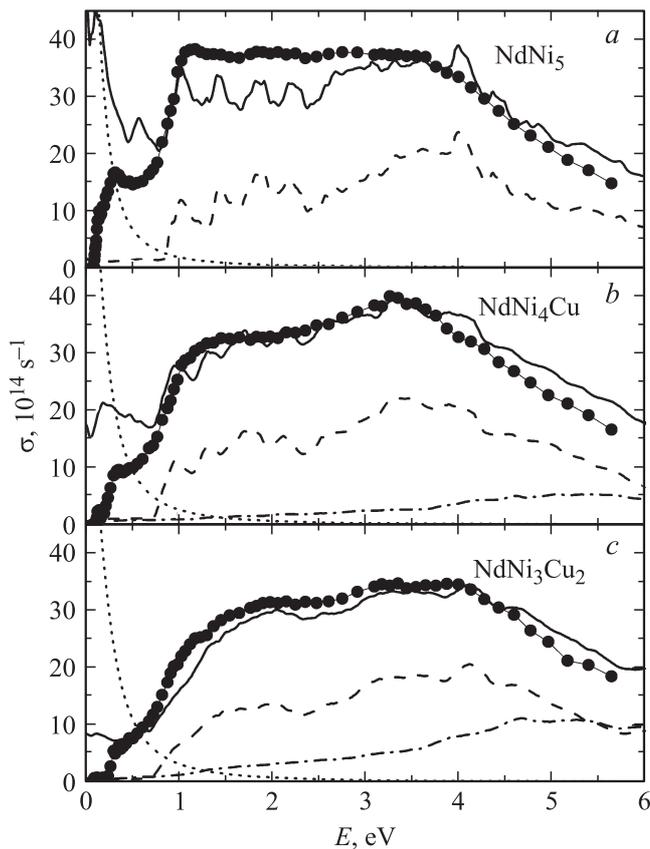


Рис. 3. Спектры межзонной оптической проводимости соединений NdNi_5 , NdNi_4Cu и NdNi_3Cu_2 . Кружки — эксперимент, сплошная кривая — расчет в произвольных единицах. Штриховые и штрихпунктирные линии — парциальные вклады квантовых переходов с участием $\text{Nd } 4f$ - и $\text{Cu } 3d$ -электронов соответственно. Пунктир — друдевский вклад.

представляет интерес сравнить экспериментальные межзонные оптические проводимости $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ для каждого соединения с рассчитанными из соответствующих плотностей электронных состояний. Данные зависимости получены вычитанием друдевских вкладов из опытных спектров. В свою очередь, теоретические межзонные оптические проводимости определены по методу [18] и выражаются интегральной функцией на основе свертки полных плотностей состояний выше и ниже E_F . Такой расчет в произвольных единицах при условии равной вероятности прямых и не прямых переходов представлен на рис. 3 совместно с экспериментальными кривыми $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$. На рисунке также приведены парциальные вклады в межзонную оптическую проводимость от квантовых переходов с участием электронов $3d$ -зоны Cu и $4f$ -зоны Nd.

Сравнение показывает, что для всех трех сплавов дисперсия теоретических кривых $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ качественно воспроизводит основные особенности опытных спектров, а также такие параметры, как интервал интенсивного поглощения, его низкоэнергетический порог и плавный спад при энергиях выше 4 eV. Характер трансформации

рассчитанных спектров межзонной оптической проводимости с ростом числа атомов замещения в целом соответствует тенденции, наблюдаемой в эксперименте. Для всех исследуемых сплавов заметно качественное сходство тонкой структуры спектров $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$, полученных из полных плотностей состояний, с соответствующими зависимостями, определяемыми парциальными межзонными вкладами с участием $\text{Nd } 4f$ -электронов ($\text{Ni } 3d \rightarrow \text{Nd } 4f$ -переходы в \uparrow - и \downarrow -спиновых подзонах, а также $\text{Nd } 4f_{\uparrow} \rightarrow \text{Nd } 4f_{\uparrow}$ -переходы). Это указывает на существенную роль $4f$ -электронов Nd в формировании межзонного поглощения соединений $\text{NdNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. Такая особенность квантового возбуждения электронов световыми волнами различной частоты кардинально отличается от ситуации, наблюдаемой в абсорбционных спектрах интерметаллидов $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, где R — тяжелые РЗМ. В последних, как установлено [15,16], природа межзонного поглощения в исследуемой области спектра связана, главным образом, с электронными переходами между протяженными $3d$ -зонами Ni, расположенными ниже и выше E_F , а вклад переходов с участием локализованных выше E_F узких $4f_{\downarrow}$ -зон очень мал. Вместе с тем, ввиду качественного характера вычислений $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$, проведенного без учета вероятности межзонных переходов и времени жизни возбужденного состояния, в деталях тонкой структуры опытной и теоретической зависимостей межзонной оптической проводимости нет полной идентичности. Например, величина расчетной $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ в низкоэнергетическом интервале $E \leq 0.7$ eV для бинарного сплава является значительно завышенной, а целый ряд узких пиков, проявившихся в теоретических кривых для сплавов с $x = 0, 1$, не подтвердились в эксперименте.

Отметим, что в опытных спектрах, характеризующих межзонную оптическую проводимость сплавов с $x = 1$ и 2 (рис. 3, *b, c*), явно не просматриваются особенности, связанные с $3d$ -электронами Cu, несмотря на то что в плотностях состояний (рис. 1) соответствующие зоны представлены интенсивными максимумами. Рассчитанный парциальный вклад таких переходов в $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ для этих соединений имеет вид протяженной полосы с широким максимумом вблизи 5 eV (рис. 3, *b, c*). Естественно, что в суммарной кривой межзонной оптической проводимости такой вклад почти не проявился ввиду того, что он существенно размыт и плавно распределен почти во всей исследуемой области энергий. Подобный характер распределения примесных зон Cu в оптических спектрах исследуемых сплавов также не соответствует наблюдаемому в изоструктурных интерметаллидах семейства $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($R =$ тяжелые РЗМ) [15,16]. В экспериментальных зависимостях $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ этих соединений при замещении Ni атомами Cu возникает новая интенсивная полоса квантового поглощения в ограниченном интервале энергий 3.5–5 eV, формируемая $\text{Cu } 3d \rightarrow \text{Ni } 3d$ -переходами в обеих спиновых подзонах.

Измерение оптических постоянных в низкоэнергетической (друдевской) области спектра, где влияние меж-

зонных переходов на оптические свойства незначительно, дает возможность рассчитать релаксационные γ и плазменные ω_p частоты электронов проводимости. Установлено, что частота релаксации $\gamma = 2\pi/\tau$ (τ — время релаксации), аддитивно учитывающая все виды рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитной волной, существенно возрастает с увеличением примеси Cu и принимает значения: $2.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($NdNi_5$), $2.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($NdNi_4Cu$) и $3.3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($NdNi_3Cu_2$). Сходную тенденцию изменения проявляет и величина квадрата плазменной частоты ω_p^2 — параметра, зависящего от эффектов межэлектронной корреляции и строения электронного спектра в прифермиевской области [19]: $26 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ ($NdNi_5$), $31 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ ($NdNi_4Cu$) и $35 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ ($NdNi_3Cu_2$). Приведенные численные значения γ и ω_p^2 использованы для расчета друдевского вклада в оптическую проводимость, приведенного на рис. 3.

4. Заключение

Исследована электронная структура и спектральные свойства изоструктурных соединений $NdNi_{5-x}Cu_x$ ($x = 0, 1, 2$). Определены основные особенности эволюции спектров межзонной оптической проводимости, происходящие при замещении Ni атомами Cu. Для всех интерметаллидов самосогласованным методом LSDA+U с учетом сильных корреляций в $4f$ -оболочке ионов Nd рассчитаны спин-поляризованные плотности электронных состояний. Установлена природа энергетических зон, участвующих в формировании оптического поглощения в исследуемом интервале энергий. Главные структурные особенности, наблюдаемые в экспериментальных кривых оптической проводимости, идентифицированы с теоретическими зависимостями. Показано, что характер дисперсии опытных кривых $\sigma(\omega)$ в области межзонных переходов удовлетворительно объясняется в рамках представленного расчета $N(E)$. Установлен ряд различий в спектрах межзонной проводимости данных соединений от соответствующих зависимостей, полученных для изоструктурных интерметаллидов с тяжелыми РЗМ. Из оптических данных в друдевском диапазоне частот определены релаксационные и плазменные частоты электронов проводимости.

Список литературы

- [1] É. Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker. Magnetism: Materials and Applications. Springer, Berlin (2005). 517 p.
- [2] Н.В. Мушников. УФН **182**, 450 (2012).
- [3] K.A. Gschneidner, jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Progr. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [4] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. Int. J. Hydrogen Energy **32**, 1121 (2007).
- [5] X. Zhao, L. Ma. Int. J. Hydrogen Energy **34**, 4788 (2009).
- [6] E. Burzo, A. Takács, M. Neumann, L. Chioncel. Phys. Status Solidi. C **1**, 3343 (2004).
- [7] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, Yu.A. Kulikov, V.I. Khrabrov, E.V. Rosenfeld, G.M. Makarova, T.P. Lapina, Ye.V. Belozero. J. Magn. Magn. Mater. **303**, 119 (2006).
- [8] A.V. Lukoyanov, A. Haldar, A. Das, A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam. J. Appl. Phys. **109**, 07E152 (2011).
- [9] A. Bajorek, G. Chelkowska, B. Andrzejewski. J. Alloys Comp. **509**, 578 (2011).
- [10] J.-L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet. J. Alloys Comp. **267**, 136 (1998).
- [11] E. Burzo, T. Crainic, M. Neumann, L. Chioncel, C. Lazar. J. Magn. Magn. Mater. **290–291**, 371 (2005).
- [12] T. Toliński, G. Chelkowska, A. Hoser, A. Kowalczyk. J. Alloys Comp. **442**, 286 (2007).
- [13] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 767 (1997).
- [14] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [15] I.A. Nekrasov, E.E. Kokorina, V.A. Galkin, Yu.I. Kuz'min, Yu.V. Knyazev, A.G. Kuchin. Physica B **407**, 3600 (2012).
- [16] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. Phys. Status Solidi B **249**, 824 (2012).
- [17] Ю.В. Князев, А.В. Лукоянов, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин. ФТТ **55**, 343 (2013).
- [18] C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).
- [19] М.И. Каганов, В.В. Слезов. ЖЭТФ **32**, 1496 (1957).