

## ВЛИЯНИЕ ТОРСИОННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

© 2023 г. Е. П. Дьячков<sup>а</sup>, Н. А. Ломакин<sup>а</sup>, П. Н. Дьячков<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Теоретически исследовано образование спиновых уровней при деформации кручения нехиральных ( $\underline{d}$ ,  $n$ ) углеродных нанотрубок. В отсутствие механической деформации нанотрубки обладают инверсионной симметрией и металлическим типом зонной структуры с вырожденными по спину состояниями в области Ферми. Деформация кручения нарушает инверсионную симметрию, превращая трубку в хиральную систему. В результате из-за эффекта Рашбы полностью снимается вырождение уровней и формируются спиновые щели между зонами  $\alpha$ - и  $\beta$ -типа.

*Ключевые слова:* спин-орбитальное взаимодействие, электронные свойства, спинтроника, эффект Рашбы

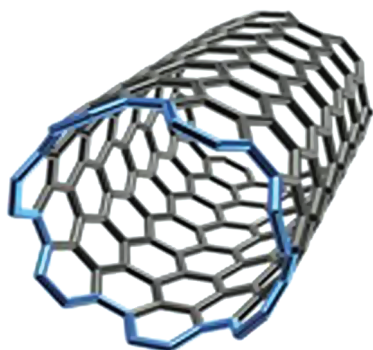
DOI: 10.31857/S0044457X2370023X, EDN: RIRENY

### ВВЕДЕНИЕ

В экспериментальных исследованиях и расчетах электронной структуры углеродных нанотрубок (УНТ) долгое время пренебрегали спин-орбитальным (СО) взаимодействием. Ситуация изменилась, когда эмпирическим методом линейной комбинации атомных орбиталей в  $\pi$ -электронном приближении были проведены расчеты зонной структуры нехиральных УНТ с учетом СО-вкладов и установлено, что большая кривизна поверхности трубок, связанная с их цилиндрической геометрией, приводит к увеличению эффектов СО-связи на два порядка по сравнению с графеном и образованию оптических щелей  $\sim 0.1$  эВ [1, 2]. Важная роль кривизны поверхности наноматериалов была также качественно подтверждена континуальной моделью эффективного СО-взаимодействия в изогнутом графеновом слое и фуллеренах [3]. Позднее с помощью измерений влияния магнитного поля на проводимость узкозонных углеродных нанотрубок удалось экспериментально подтвердить, что для электронных уровней на краю оптической щели СО-расщепление действительно может достигать нескольких долей эВ [4–9]. Обнаружение неожиданно большого СО-взаимодействия стимулировало создание на основе УНТ некоторых элементов спинтроники [10–23].

Позднее новые интересные проявления СО-взаимодействий были экспериментально установлены при измерении электрических свойств комплексов УНТ с хиральными биополимерами, например полинуклеотидами, адсорбированными на поверхности трубок [24–27]. Соединение непроводящей хиральной молекулы с проводящим каналом нехиральной УНТ индуцирует появление хиральной компоненты электрического потенциала в области трубки и, как следствие, спиновую поляризацию электронного транспорта через трубку. Этот эффект, называемый “индуцированная хиральностью спиновая селективность” [28–32], предлагают использовать для получения спиновых токов в комплексах УНТ и создания на их основе спиновых фильтров и клапанов.

Целью данной работы является исследование формирования спиновых состояний в металлических УНТ типа “кресло” ( $\underline{d}$ ,  $n$ ) под действием торсионных деформаций, которые превращают нехиральные трубки в хиральные естественным образом без адсорбции хиральных молекул. Расчеты проведены с использованием релятивистского метода симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). Без учета тонких эффектов СО-взаимодействия влияние деформации кручения на зонную структуру УНТ изучали в работах [33, 34] в связи с мо-



УНТ (7, 7)

Рис. 1. Фрагмент УНТ (7, 7).

делированием электромеханических свойств этих материалов.

### МЕТОД РАСЧЕТА

В методе ЛПЦВ применяли двухкомпонентный релятивистский гамильтониан вида:

$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\sigma[\nabla V(r) \times p], \quad (1)$$

где первые два слагаемых описывают нерелятивистскую часть ( $H_0$ ) гамильтониана  $H$ , а третий член — это вклад СО-взаимодействия  $H_{S-O}$ ,  $c$  — скорость света,  $\sigma$  — матрица Паули. Для потенциала  $V(r)$  использовали маффин-тин приближения локальной плотности, которые являются стандартными в теории линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) Слейтера для кристаллов, а метод ЛПЦВ — это распространение теории ЛППВ на соединения с цилиндрической геометрией. При построении базисных функций и расчете матричных элементов гамильтониана (1) учитывали все свойства симметрии нанотрубок, так что элементарные ячейки как идеальных, так и скрученных УНТ сводились к двум атомам. На первом этапе проводили вычисления собственных функций  $\Psi_{\lambda_0}$  и собственных значений энергии  $E_{\lambda_0}$  нерелятивистской ( $H_0$ ) части гамильтониана (1). Затем базис удваивали за счет включения спиновых функций  $\Psi_{\lambda_0\chi}$  ( $\chi = \alpha$  или  $\beta$ ) и в спиновом базисе вычисляли матричные элементы  $H_{S-O}$ . Наконец, энергии и волновые функции гамильтониана (1) находили диагонализацией вековой матрицы. Явные формулы для базисных функций и секулярных уравнений метода ЛПЦВ приведены в статьях и недавней монографии [35–37].

В расчетах использовали написанную ранее и частично усовершенствованную программу, которая позволила моделировать зонную структуру нанотрубок. Текст основной программы, написанный на языке Фортран, исполняемые файлы, а также примеры ввода и вывода информации и

обработки результатов расчетов электронной структуры нанотрубок приведены на компакт-диске в приложении к книге [38].

В настоящей работе рассматриваются УНТ ( $\underline{n}, n$ ) типа “кресло” неограниченной длины (рис. 1). В отсутствие механического скручивания они обладают инверсионной симметрией и поэтому нехиральны. Их геометрия определяется длиной связи  $d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$  и положением двух соседних атомов углерода на поверхности радиуса  $R_{NT} = (3n/2\pi)d_{C-C} = 4.74 \text{ \AA}$ , смещениями этих атомов вдоль оси  $z$  на расстояние  $h = (3^{1/2}/2)d_{C-C} = 1.23 \text{ \AA}$  с поворотами на угол  $\omega = \pi/n$  и последующими поворотами  $n$  на угол  $2\pi/n$  вокруг вращательной оси  $C_n$ . При скручивании УНТ на угол  $\Delta\omega$  величины  $R_{NT}$  и  $h$  не изменяются, а  $\omega$  заменяется суммой  $\omega + \Delta\omega$ . Торсионная деформация нехиральных УНТ ( $\underline{n}, n$ ) нарушает инверсионную симметрию, превращая трубки в хиральные с правой или левой винтовой осью в зависимости от знака  $\Delta\omega$ .

В наших расчетах мы ограничились амплитудами скручивания нанотрубки  $\Delta\omega \leq 1$  град/Å, поскольку в этих пределах еще может сохраняться ее идеальная цилиндрическая геометрия, а дальнейшее скручивание приводит к развитию волнообразной деформации цилиндрической формы трубок с гребнями и бороздами на поверхности цилиндра, сопровождаемой необратимым падением электропроводности [39–41]. Согласно экспериментальным [39] и расчетным [40, 41] данным, в этих пределах нанотрубки являются жесткими торсионными пружинами.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В схеме повторяющихся зон электронные уровни УНТ ( $\underline{n}, n$ ) [35–37] зависят от волнового вектора  $0 \leq k \leq \pi/h_z$  и вращательного квантового числа  $0 \leq L \leq n - 1$ . Нанотрубка (7, 7) обладает металлическим типом зонной структуры с уровнем Ферми, расположенным при  $L = 0$  вблизи точки  $k = (2/3)(\pi/h_z)$  (рис. 2).

На рис. 3 в увеличенном масштабе показаны дисперсионные кривые в области Ферми, рассчитанные в пренебрежении и с учетом СО-взаимодействия для исходной и деформированной УНТ (7, 7). На рис. 3а и 3б приведены энергетические зоны исходной нескрученной УНТ (7, 7) для области уровня Ферми, вычисленные в пренебрежении (а) и с учетом СО взаимодействия (б). В первом случае дисперсионные кривые  $\pi$ - и  $\pi^*$ -состояний пересекаются на уровне Ферми, определяя металлический тип электронного строения соединения; в нехиральной металлической УНТ состояния на уровне Ферми соответствуют электронам, вращающимся вокруг оси трубки по часовой стрелке и против нее. Орбитальные момен-

ты электронов ориентированы в противоположных направлениях и равны по абсолютной величине, что вызывает двукратное орбитальное вырождение и вместе с двойным спиновым вырождением приводит к четырехкратно вырожденному уровню Ферми с нулевой запрещенной зоной. Во втором случае СО-связь меняет дисперсию электронов в окрестности уровня Ферми. Возникают две параболы, обращенные вниз для валентной зоны и вверх для зоны проводимости, и запрещенная зона между ними. Орбитальное вырождение снимается в области Ферми из-за СО-связи в нескрученной трубке, но спиновое вырождение сохраняется, и соединение оказывается не металлом, а узкозонным полупроводником с  $E_g = 0.44$  мэВ и двукратно вырожденными по спину законами дисперсии электронов с противоположными орбитальными моментами. В результате нескрученная УНТ (7, 7) типа “кресло” из-за сохранения спинового вырождения остается непригодной для спинового транспорта.

Без учета СО-взаимодействия под влиянием торсионной деформации в УНТ (7, 7) возникает запрещенная зона на уровне Ферми (с энергией 32.4 мэВ при  $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{Å}$ ), но спиновое вырождение зон сохраняется (рис. 3в).

Более сложная структура уровней наблюдается в расчетах УНТ (7, 7), подвергнутой деформации кручения на углы  $\Delta\omega$  от  $\pm 0.05$  до  $1$  град/Å, при учете СО-связи (рис. 3г–3з). Здесь из-за понижения симметрии трубки полностью снимается вырождение уровней и формируются зоны электронов преимущественно с  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинами, что соответствует параллельной и антипараллельной ориентации спинового и  $k$ -векторов. Например, при  $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{Å}$  минимальная щель  $E_{g,\alpha\alpha} = 31.4$  мэВ и соответствует переходу между зонами со спинами  $\alpha$ , а большая на 1 мэВ щель  $E_{g,\beta\beta} = 32.4$  мэВ – переходу между зонами с  $\beta$ -спинами. Спиновые расщепления состояний для краев валентной зоны и зоны проводимости равны  $E_{v,\alpha\beta} = E_{c,\alpha\beta} = 0.49$  мэВ. Сопоставление рис. 3г и 3д показывает, что при изменении направления деформации, например  $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{Å}$  на  $\Delta\omega = -0.05^\circ/\text{Å}$ , меняется порядок следования  $\alpha$ - и  $\beta$ -кривых валентной зоны и зоны проводимости; теперь минимальная щель 31.4 мэВ соответствует переходу  $\beta \rightarrow \beta$ , а не  $\alpha \rightarrow \alpha$ .

Увеличение угла деформации  $\Delta\omega$  в пределах  $0.05^\circ/\text{Å} \leq \Delta\omega \leq 1^\circ/\text{Å}$  слабо влияет на энергии спинового расщепления  $E_{v,\alpha\beta}$  и  $E_{c,\alpha\beta}$  краев валентной зоны и зоны проводимости, которые лежат в интервале 0.4–0.5 мэВ (табл. 1), а ширина минимальной щели  $E_{g,\min}$  резко возрастает от 0.44 мэВ при  $\Delta\omega = 0$  до 631 мэВ при  $\Delta\omega = 1^\circ/\text{Å}$ . При тех же значениях  $\Delta\omega$  переход от УНТ (7, 7) к УНТ (5, 5)

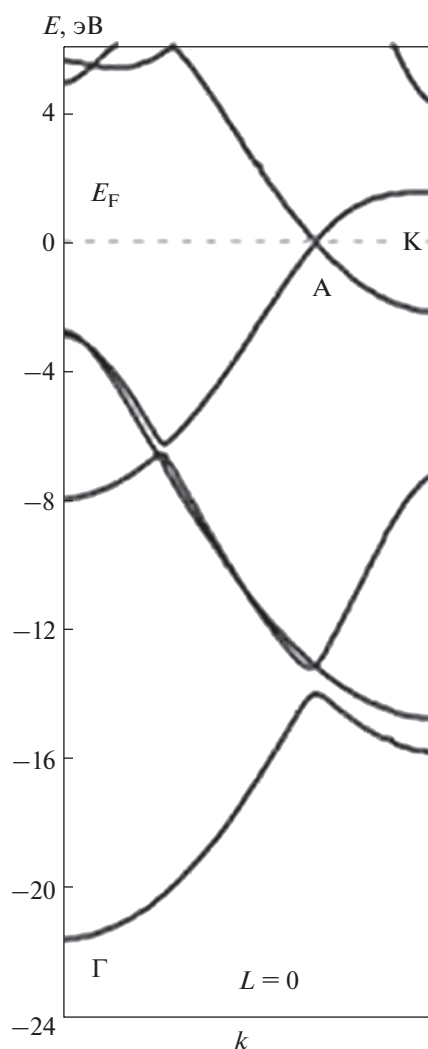
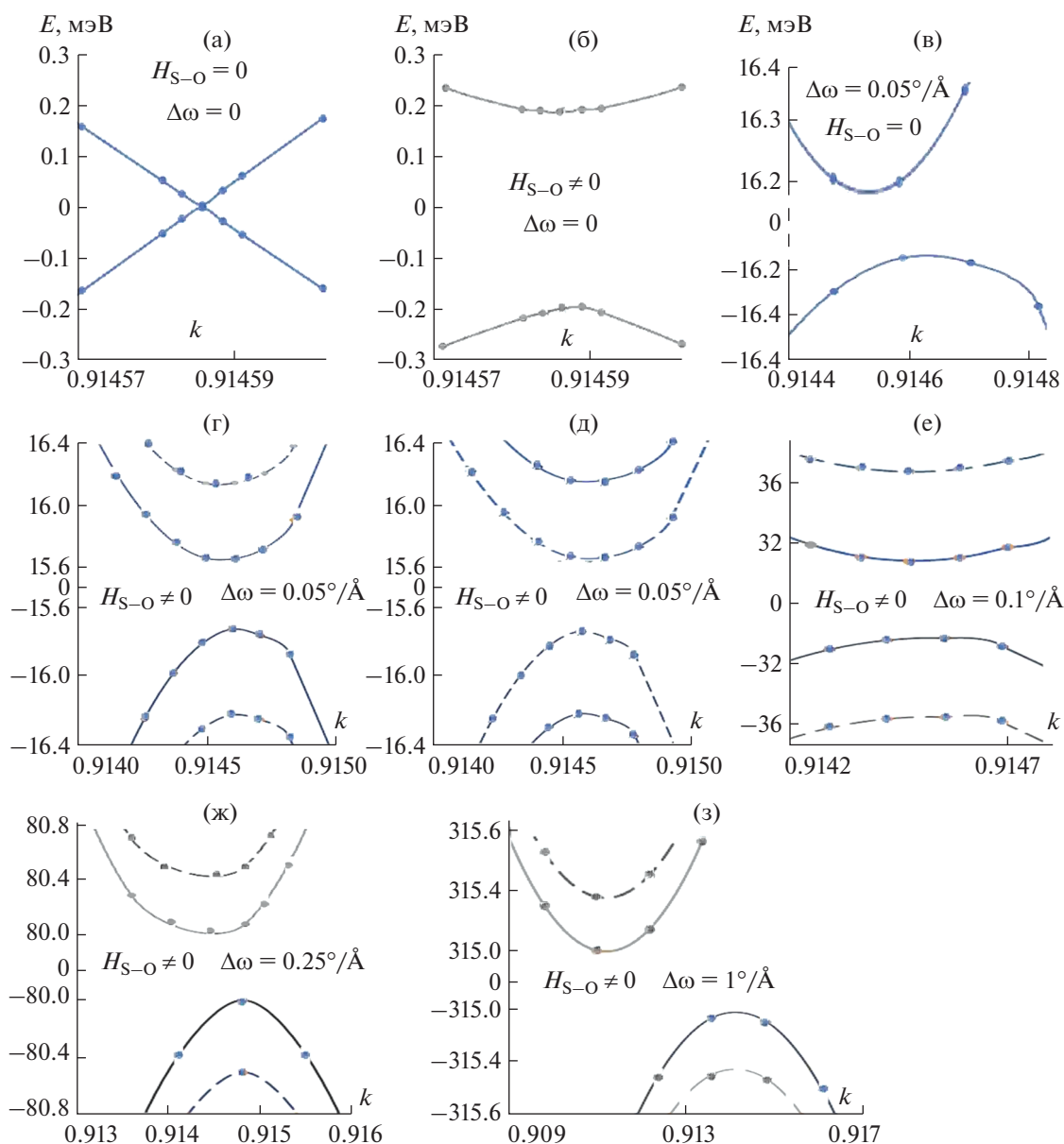


Рис. 2. Вид дисперсионных кривых УНТ (7, 7) при  $L=0$ ; волновой вектор  $0 \leq k \leq \pi/h_c$ . Полная зонная структура трубки для всех значений  $L$  приведена в [35].

примерно в полтора раза меньшего радиуса со-проводжается полуторакратным ростом щелей  $E_{v,\alpha\beta}$  и  $E_{c,\alpha\beta}$  и таким же уменьшением  $E_{g,\min}$ .

Обратим внимание, что расщепление спиновых зон из-за комбинированного эффекта СО-взаимодействия и асимметрии кристаллического потенциала в объемных и низкоразмерных системах называется эффектом Рашбы [42–45]. Этот эффект практически используется для избирательного транспорта электронов в элементах спинтроники. Здесь мы наблюдаем эффект Рашбы в УНТ, который оказывается качественно таким же, что и в кремниевых нанотрубках [46, 47]. Однако СО-расщепление уровней в УНТ на порядок слабее, чем в кремниевых, из-за большой разницы констант СО-взаимодействия для  $p$ -электронов в атомах (29.3 для С и  $211 \text{ см}^{-1}$  для Si



**Рис. 3.** Кривые дисперсии электронов в УНТ (7, 7), рассчитанные в различных условиях. Нескрученная УНТ, рассчитанная без учета (а) и с учетом СО-взаимодействия (б); влияние чистого скручивания (в); расчеты с учетом релятивистского вклада для трубки, подвергнутой торсионным деформациям (г–з). Сплошные и пунктирные линии на диаграммах (г–з) соответствуют электронам преимущественно с  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинами.

[48]), но в УНТ наблюдается более сильное влияние скручивания на минимальные щели из-за вдвое более сильного резонансного  $\beta_{\pi}$ -взаимодействия между соседними атомами углерода по сравнению с кремнием.

Заметим, что теоретические величины СО-щелей 0.37–0.51 мэВ в нанотрубке (7, 7) разумно согласуются с экспериментально обнаруженными значениями СО-щелей  $0.37 \pm 0.02$  и  $0.2 \pm 0.01$  мэВ

для состояний валентной зоны и зоны проводимости индивидуальной узкозонной нанотрубки, геометрия которой, впрочем, полностью не определена [4]. Эти энергии в 100–50 раз меньше комнатной температуры 25 мэВ, поэтому СО-эффекты в углеродной нанотрубке удалось обнаружить в измерениях квантовой проводимости при очень низкой температуре (30 мК). При подобных температурах следует ожидать и проявления эффекта Рашбы в углеродных нанотрубках.

**Таблица 1.** Энергии спиновых расщеплений валентной зоны и зоны проводимости и минимальные оптические щели в двух УНТ типа “кресло”

$\Delta\omega$ , град/Å	$E_{v,\alpha\beta}$	$E_{c,\alpha\beta}$	$E_{g,\min}$
	мэВ		
УНТ (7, 7)			
0	—	—	0.4
0.05	0.49	0.49	31.4
0.1	0.37	0.48	63.2
0.25	0.51	0.44	158.9
1.0	0.49	0.43	630.9
УНТ (5, 5)			
0	—	—	0.54
0.05	0.70	0.68	22.0
0.1	0.72	0.69	44.6
0.25	0.73	0.69	118.0
1.0	0.77	0.66	457.0

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинированный эффект СО-взаимодействия и крутильной деформации нехиральных УНТ усложняет зонную структуру трубок в области уровня Ферми. Деформация кручения приводит к образованию спиновых щелей на краях валентной зоны и зоны проводимости. Противоположные направления деформации приводят к противоположной хиральности трубок и индуцируют противоположные спиновые расщепления и токи.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00154, <https://rscf.ru/project/22-23-00154/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ando T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. P. 1757. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.1757>
2. *Chico L., Lopez-Sancho M.P., Munoz M.C.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 176402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.176402>
3. *Huertas-Hernando D., Guinea F., Brataas A.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 155426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155426>
4. *Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D. et al.* // Nature. 2008. V. 452. P. 448. <https://doi.org/10.1038/ncomms2584>
5. *Ilani S., McEuen P.L.* // Annu. Rev. Condens. Matter. Phys. 2010. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103928>
6. *Jhang S.H., Marganska M., Skuorsky Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 041404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.041404>
7. *Jespersen T., Grove-Rusmussen K., Paaske J.* // Nature Physics. 2011. V. 7. P. 348. <https://doi.org/10.1038/nphys1880>
8. *Steele G.A., Pei F., Laird E.A. et al.* // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 1573. <https://doi.org/10.1038/ncomms2584>
9. *Wunsch B.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 235408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235408>
10. *Merchant C., Markovic N.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.156601>
11. *Wang K.Y., Blackburn A.M., Wang H.F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 093508. <https://doi.org/10.1063/1.4794535>
12. *Guimaraes F.S.M., Kirwan D.F., Costa A.T. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 153408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.153408>
13. *Flensburg K., Marcus C.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 195418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195418>
14. *Gunlycke D., Jefferson J.H., Bailey S.W.D. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. S843. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/21/S10>
15. *Hueso L.E., Pruneda J.M., Ferrari V.* // Nature. 2007. V. 445. P. 410. <https://doi.org/10.1038/nature05507>
16. *Galland C., Imamoglu A.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 157404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.157404>
17. *Bulaev D., Trauzettel B., Loss D.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235301>
18. *Laird E.A., Pei F., Kouwenhoven L.P.* // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 565. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.140>
19. *Schulz A., De Martino A., Egger R.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 033407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.033407>
20. *Galpin M.R., Jayatilaka F.W., Logan D.E.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 075437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075437>
21. *Lim J., Lopez R., Aguado R.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 196801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.196801>
22. *Palyi A., Struck P., Rudner M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 206811. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.206811>
23. *Ohm C., Stampfer C., Splettstoesser J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 143103. <https://doi.org/10.1063/1.3698395>
24. *Alam K.M., Pramanik S.* // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 3210. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500494>
25. *Alam K.M., Pramanik S.* // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1039/C6NR09395G>

26. *Rahman Md.W., Alam K.M., Pramanik S.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 17108.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02237>
27. *Rahman Md.W., Firouzeh S., Mujica V. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 3389.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09267>
28. *Yang S.H.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502.  
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
29. *Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al.* // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328.  
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
30. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478.  
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
31. *Naaman R., Waldeck D.H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
32. *Joselevich E.* // ChemPhysChem. 2006. V. 7. P. 1405.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.200600206>
33. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 852.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110048>
34. *D'yachkov P.N.* // Appl. Func. Mater. 2022. V. 2. P. 35.  
<https://doi.org/10.35745/afm2022v02.02.0006>
35. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
36. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316.  
<https://doi.org/10.1002/qua.25030>
37. *D'yachkov P.N.* // Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
38. *Дьячков П.Н.* // Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 203 с.
39. *Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al.* // Nature Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.179>
40. *Changa T.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 201910.  
<https://doi.org/10.1063/1.2739325>
41. *Zhang D.-B., James R.D., Dumitrică T.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 155418.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115418>
42. *Bercioux D., Lucignano P.* // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
43. *Koo H.C., Nitta J., Frolov S. M. et al.* // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 871.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>
44. *Koo H.C., Kim S.B., Kim H. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002117.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202002117>
45. *Рашба Е.И., Шека В.И.* // Физ. тверд. тела. 1959. Т. 2. С. 162.
46. *D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 173101.  
<https://doi.org/10.1063/5.0086902>
47. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1606.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600678>
48. *Martin W.C.* Notional Bureau of Standards A. Phys. Chem. 1971. V. 7SA.