

低対称  $\text{Cr}^{3+}$  中心からの垂直型 EPR 信号における強度異常蛭子 博志, 荒川 正徳  
物理学教室

(1994年9月2日受理)

Intensity Anomaly in Normal-Type EPR Signals from  
Low-Symmetry  $\text{Cr}^{3+}$  Centres

Hiroshi EBISU and Masanori ARAKAWA

Department of Physics

(Received September 2, 1994)

EPR measurements have been made at room temperature on three trigonal  $\text{Cr}^{3+}$  centres (A, B, C) in hexagonal  $\text{TlZnF}_3$  using an X-band EPR spectrometer. The determined parameters  $b_2^0$  in the spin-Hamiltonian are  $\pm 78.8$ ,  $\pm 2387.0$ ,  $\pm 3496.9 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$  for the centres A, B and C respectively. By rotating the sample keeping the c-axis normal to the external magnetic field, signal intensities of low- and high-field fine structure lines interchanged anomaly for the centres B and C. The characteristic angular variation of signal intensities for the centre C can be explained by  $\phi$ -dependence of the transition probability for the fine structure lines. From the intensity measurements for the centres B and C the ratio of signal intensities between low- and high-field fine structure lines from  $H \perp c$  is found to increase with the magnitude of the parameters  $b_2^0$ . The observed variations of the ratio of signal intensity is in good agreement with the  $b_2^0$ -dependence of the transition probability.

## 1. 緒言

結晶中の磁性イオン ( $S \geq 1$ ) は低対称な結晶場中で結晶電場の影響を強く受け、電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトルの微細構造として分離した信号が観測される。その信号強度はマイクロ波振動磁場と磁性イオンの磁気モーメントとの相互作用に対する遷移確率に比例することが知られている<sup>1)</sup>。一軸性対称の  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ ) では外部磁場を対称軸方向にかけたとき分離した信号の遷移確率は 3:4:3 であり低磁場側と高磁場側とで同じ強度の信号が観測される。外部磁場を対称軸に垂直にかけた場合の信号 (垂直型 EPR 信号) ではマイクロ波磁場  $H_1$  の結晶軸に対する配向により遷移確率が変化する。この遷移確率の変化は低磁場側と高磁場側の信号強度の違いとして観測される。

Parent と Marshall (1986)<sup>2)</sup> は立方対称の  $\text{MgO}$  結晶中で最隣接の  $\text{Mg}$  サイトに Vacancy を伴う正方対称の  $\text{Cr}^{3+}$  中心 ( $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$  中心) について信号強度のマイクロ波磁場  $H_1$  の方向依存性を調べた。正方対称の  $\text{Cr}^{3+}-$

$V_{\text{Mg}}$  中心は、母体の対称性から  $\text{Cr}^{3+}-V_{\text{Mg}}$  中心の結合軸 (c 軸) をそれぞれ [100], [010], [001] 方向にもつ中心が等価に生成されるために、 $H \parallel [001]$ ,  $H_1 \parallel [100]$  で c 軸が外部磁場に垂直な信号 (垂直型 EPR 信号) を観測すると  $H_1 \parallel c$  の信号と  $H_1 \perp c$  の信号が重なって観測されるので、結晶軸での測定では垂直型 EPR 信号の信号強度の違いは観測されない。Parent と Marshall は、重なりを分離する方向に外部磁場を結晶軸からわずかにずらして測定を行い、重なりが分離したスペクトルから高磁場側と低磁場側の信号強度の違いを見出し、信号強度の  $H_1$  方向依存性を実験的に検出した。

最近、竹内等 (1992)<sup>3)</sup> は c 軸に沿って面共有の  $\text{MgCl}_2$  八面体の直線的な鎖状構造を持つ  $\text{CsNiCl}_3$  型の六方晶構造の  $\text{CsMgCl}_3$  中で  $V^{2+}$  イオンが一種類の 3 回対称場中の信号として観測されること、単結晶の劈開面が c 軸に平行なことに注目し、垂直型 EPR 信号における信号強度の  $H_1$  方向依存性の測定を行った。その結果、 $H_1 \parallel c$  から  $H_1 \perp c$  で高磁場側と低磁場側の微細構造の信号強度が入れ替わる特徴的な  $H_1$  方向依存性を見いだ

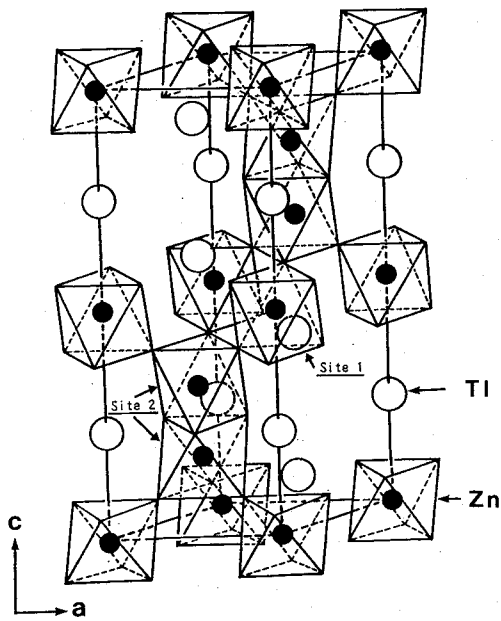


Fig. 1. Unit cell of the hexagonal  $\text{TlZnF}_3$  crystal structure. Two inequivalent Zn sites are shown in the  $\text{ZnF}_6$  (site 1) and the  $\text{Zn}_2\text{F}_9$  (site 2).

した。この垂直型EPR信号強度の変化は3種類の微細構造に対する遷移確率を定量的に評価した  $H_1$  方向依存性により明白に説明できることを示した。

最近我々は立方晶ペロブスカイト型構造の高温多形である六方晶ペロブスカイト ( $\text{h-BaTiO}_3$  型) 構造 (Fig.1) を持つ、 $\text{TlZnF}_3$  の単結晶に  $\text{Cr}^{3+}$  をドーピングした結晶でEPR測定を行った。その結果六方晶  $\text{TlZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$  の結晶軸 ( $c$  軸) 方向に微細構造の主軸を持ち、 $b_2$  の大きさが  $\text{CsMgCl}_3:\text{V}^{2+}$  と比較して約2.5倍と3.6倍の一軸性対称性を示す  $\text{Cr}^{3+}$  中心を観測した。この最大の  $b_2$  を持つ  $\text{Cr}^{3+}$  中心の垂直型EPR信号で、信号強度の  $H_1$  方向依存性を測定したところ、高磁場側と低磁場側信号の強度比が  $H_1 \parallel c$  と  $H_1 \perp c$  とでそれぞれ約4倍と3倍にも変化する信号強度の異常を観測した。2つの  $\text{Cr}^{3+}$  中心における強度比の測定から、この垂直型EPR信号の強度異常には著しい  $b_2$  の依存性があることを示している。ここではこの垂直型EPR信号に表れた強度異常に注目して、遷移確率の  $b_2$  依存性と実験との比較を中心に述べる。

## 2. 実験

六方晶ペロブスカイト構造を持つ  $\text{TlZnF}_3$  の単結晶は  $\text{TlF}$  (フッ化第一タリウム) と  $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (フッ化亜鉛) をそれぞれ等モル混合しさらに  $\text{CrF}_3$  を0.3%モル混入させた後白金のつぼに入れて Bridgman 法で作成した。白金のつぼは  $900^\circ\text{C}$  まで熱し、 $50^\circ\text{C h}^{-1}$  の早さで

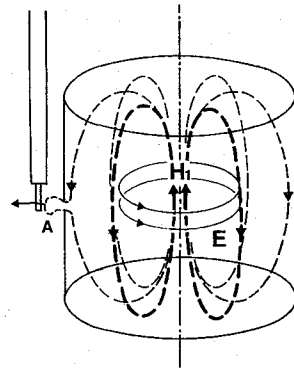


Fig. 2. Electromagnetic field configurations in a  $\text{TE}_{011}$ -mode cylindrical resonance cavity.

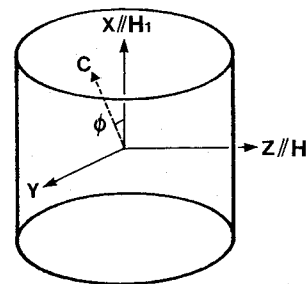


Fig. 3. The settings of sample crystal in the  $\text{TE}_{011}$ -mode microwave cavity. The XYZ-coordinate system is fixed to the cavity with  $Z \parallel H$  and  $X \parallel H_1$ . Angle  $\phi$  of the  $c$ -axis is defined with respect to the XYZ-coordinate system rotated in the XY plane.

$200^\circ\text{C}$  の温度まで下げた。得られた結晶は薄く黄緑がかった色をして、 $c$  軸に垂直な自然面を持つ。EPRスペクトルの測定は計測分析センターの  $100\text{kHz}$  の高周波磁場変調方式による X-band スペクトロメーターを使用して常温で行った。共鳴点の磁場はプロトンの核磁気共鳴 (NMR) により正確に測定された。試料の温度は銅-コンスタンタンの熱電対で測定した。

Fig. 2 で示すように試料は  $\text{TE}_{011}$  モードを持つマイクロ波円筒空洞共振器 (キャビティ) 内で回転させる。Fig. 3 に示すように外部磁場  $H$  は  $Z$  軸に平行で、マイクロ波磁場  $H_1$  は  $X$  軸に平行である。垂直型EPR信号強度の  $H_1$  方向依存性の測定は Fig. 3 に示すように試料の  $c$  軸を  $H \perp c$  面内で回転させて行う。マイクロ波磁場  $H_1$  ( $H_1 \parallel c$ ) に対する試料の  $c$  軸の回転角を  $\phi$  とする。試料の  $c$  軸の回転角  $\phi$  は Fig. 4 の2軸回転用EPRゴニオメーターMGM-10 (マイクロデバイス製) を使用し測定した。

線形が微分型曲線で定義されるとき信号強度は線幅  $\Delta H_{pp}$  の2乗と線形の高さ  $I_m$  の積に比例する。この比例定数は吸収線の線型 (Gauss 型, Lorentz 型) によって

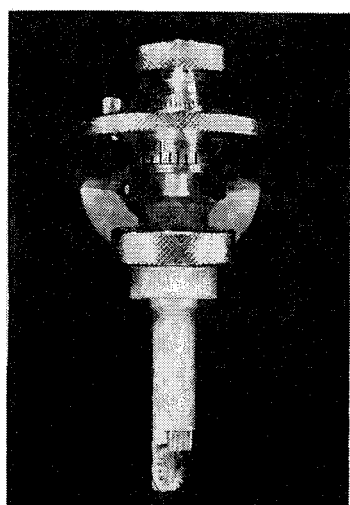


Fig. 4. Two-axes EPR goniometer MGM-10 (Micro Device) used in rotation about c-axis.

異なる。垂直型 EPR 信号の信号強度の測定では共鳴磁場が常に一定であり線形も変化しないので、c 面内における  $H_1$  の方向依存性による遷移確率の変化のみを注視することが出来る。ここでは垂直型 EPR 信号の相対的な強度に注目しており、信号強度は線幅  $\Delta H_{pp}$  の 2 乗と線形の高さ  $I_m$  の積によって求めた。

### 3. 結果

外部磁場  $H$  を c 軸に垂直にかけたときの  $H \perp c$  における EPR スペクトルを Fig. 5 に示す。図中に見られるように微細構造で分離した 3 種類の中心 A, B, C からの信号が観測された。得られたスペクトルは結晶の c 面内で試料を回転しても共鳴点が変わらないことから、c 軸方向に主軸を持つ一軸性の結晶場中の  $Cr^{3+}$  中心であることを示している。中心 B, C はその EPR 信号の拡がりから大きな微細構造を持つ。この結晶では Fig. 1 に示すように c 軸に沿って頂点を共有した  $ZnF_6$  の八面体 (サイト 1) と面共有の  $Zn_2F_9$  の八面体 (サイト 2) を持ち、 $Zn^{2+}$  サイトはどちらも 3 回対称性を持つことから、スペクトルは 2 つの異なる  $Zn^{2+}$  サイトに置換された  $Cr^{3+}$  中心の他に、c 軸上の近傍に電荷補償を伴う  $Cr^{3+}$  中心からの信号で母体の 3 回対称性を反映したものも含まれる。

3 回対称性の結晶場における  $Cr^{3+}$  の垂直型 EPR スペクトルは  $H \parallel Z$  として次のスピハミルトニアン

$$\mathcal{H} = g_{\perp} \beta H_z S_z + \frac{1}{3} b_2^{\parallel} [3S_x^2 - S(S+1)] \quad (1)$$

で記述される<sup>11)</sup>。ここで  $S = 3/2$ 、 $\beta$  は Bohr 磁子であ

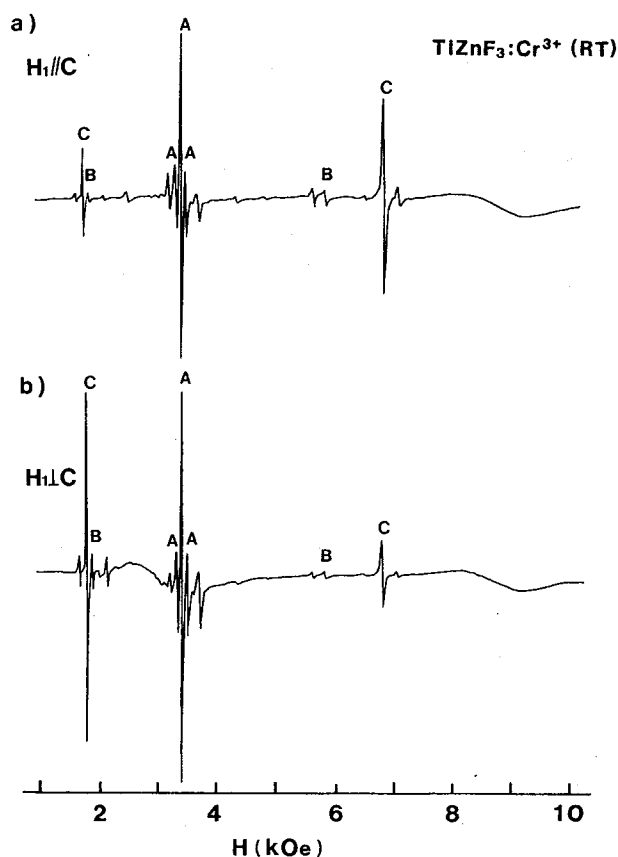


Fig. 5. Observed EPR spectra of the trigonal  $Cr^{3+}$  centres in h-TlZnF<sub>3</sub> at the room temperature with a)  $H_1 \parallel c$  and b)  $H_1 \perp c$ . The c-axis keeps normal to the external magnetic field.

Table 1. Experimental values of the spin-Hamiltonian parameters. Units in  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$  for  $b_2^{\parallel}$ .

Crystal Ion Centre	T(K)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$b_2^{\parallel}$	
TlZnF <sub>3</sub> , Cr <sup>3+</sup>	A	297	1.9723(2)	1.9730(2)	±78.8(3)
	B	297	1.9692(2)	1.9708(2)	±2387.0(2)
	C	297	1.9750(2)	1.9727(2)	±3496.9(2)
CsMgCl <sub>3</sub> , V <sup>2+</sup>	302	1.9729(1)	1.9747(2)	+965.0(3)	

り、 $b_2^{\parallel}$  は微細構造パラメーター、X 軸は 3 回対称結晶場を反映した微細構造項の主軸の方向を表す。 $H \perp c$  面内での測定は共鳴磁場が極大であることを利用し、最良のセッティングで行った。得られたパラメーターの値は竹内等<sup>3)</sup>の CsMgCl<sub>3</sub> 中の V<sup>2+</sup> 中心の値とともに Table. 1 に示す。Table. 1 に見られるように、中心 B, C の  $b_2^{\parallel}$  の値は CsMgCl<sub>3</sub> : V<sup>2+</sup> と比較してそれぞれ約 2.5 倍、3.6 倍となっている。この中心 B, C の垂直型 EPR 信号の高磁場側と低磁場側の信号強度に着目して、 $H_1$  方向依存性の測定を行った。

$H \perp c$  面内の測定でマイクロ波振動磁場  $H_1$  と  $c$  軸との関係が  $H_1 \parallel c$  のときの EPR スペクトルを Fig. 5 (a) に、 $H_1 \perp c$  における EPR スペクトルを Fig. 5 (b) に示す。中心 B, C の垂直型 EPR 信号について、低磁場側の信号と高磁場側の信号強度が  $H_1 \parallel c$  のときと  $H_1 \perp c$  のときと大きく変化している。図に見られるように中心 B, C の低磁場側の信号強度は  $H_1 \parallel c$  と  $H_1 \perp c$  のときとで著しく増大しているのに対して、高磁場側信号では逆にそれぞれ著しく減少する。

高磁場側と低磁場側の信号強度比の中心 B, C との違いに着目すると、 $H_1 \parallel c$  のとき中心 B, C の高磁場側の信号強度を低磁場側と比較して、それぞれ約 3.6 倍、4.6 倍に、 $H_1 \perp c$  のとき中心 B, C の低磁場側の信号強度が高磁場側と比較して、それぞれ約 2.7 倍、3.3 倍と増大しており、垂直型 EPR 信号で観測された信号強度異常に  $b_2^2$  依存性があることを示している。

## 4. 解析

### 4.1 垂直型 EPR 信号における遷移確率と信号強度

3 回対称の  $Cr^{3+}$  中心における垂直型 EPR 信号の状態  $\psi_i$  と  $\psi_j$  単位間の遷移確率は

$$T_{ij} = |\langle \psi_j | \beta \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} | \psi_i \rangle|^2 \quad (2)$$

で表される。ここで  $\mathbf{H}_1$  はマイクロ波の振動磁場を表す。 $H \perp c$  のときの  $Cr^{3+}$  の固有状態は  $H \parallel c$  での固有状態  $|M\rangle$  に結晶場により  $|M-2\rangle$  または  $|M+2\rangle$  の状態が混在する。これが遷移確率の変化の原因となる。ここでマイクロ波振動磁場  $H_1$  と外部磁場  $H$  を  $H_1 \perp H$  に保ちながら  $H_1 \parallel c$  ( $\phi = 0^\circ$ ) から  $H_1 \perp c$  ( $\phi = 90^\circ$ ) まではかえる場合の遷移確率を求める。

外部磁場  $H$  を  $c$  軸に垂直にかけたときの  $Cr^{3+}$  の電子状態  $\psi_i$  ( $i=1-4$ ) は式 (1) のスピンハミルトニアンから次のように求められる。

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \cos \alpha |+\frac{3}{2}\rangle + \sin \alpha |-\frac{1}{2}\rangle \\ |\psi_3\rangle &= -\sin \alpha |+\frac{3}{2}\rangle + \cos \alpha |-\frac{1}{2}\rangle \\ |\psi_4\rangle &= \cos \gamma |-\frac{3}{2}\rangle + \sin \gamma |+\frac{1}{2}\rangle \\ |\psi_2\rangle &= -\sin \gamma |-\frac{3}{2}\rangle + \cos \gamma |+\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $\epsilon = b_2^2/g_{\perp} \beta H$  として、

$$\begin{aligned} \cos 2\alpha &= (2 - \epsilon)/2\sqrt{(1 - \epsilon + \epsilon^2)} \\ \sin 2\alpha &= \sqrt{3\epsilon}/2\sqrt{(1 - \epsilon + \epsilon^2)} \\ \cos 2\gamma &= (2 + \epsilon)/2\sqrt{(1 + \epsilon + \epsilon^2)} \\ \sin 2\gamma &= -\sqrt{3\epsilon}/2\sqrt{(1 + \epsilon + \epsilon^2)} \end{aligned} \quad (4)$$

である。

$\phi$  の依存性は

$$\begin{aligned} \beta \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} &= \beta g_{\perp} (H_1 \cos \phi (S^+ + S^-) \\ &\quad - iH_1 \sin \phi (S^+ - S^-))/2 \end{aligned} \quad (5)$$

を通して現れる。この時  $|\psi_1\rangle \leftrightarrow |\psi_2\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle \leftrightarrow |\psi_3\rangle$ ,  $|\psi_3\rangle \leftrightarrow |\psi_4\rangle$  の遷移確率はそれぞれ

$$\begin{aligned} T_{12} &= (\beta H_1 g_{\perp} / 2)^2 \\ &\quad (3c_3^2 + 4s_1^2 c_2^2 + 4\sqrt{3} s_1 c_2 c_3 \cos 2\phi) \\ T_{23} &= (\beta H_1 g_{\perp} / 2)^2 \\ &\quad (3s_3^2 + 4c_1^2 c_2^2 - 4\sqrt{3} c_1 c_2 s_3 \cos 2\phi) \\ T_{34} &= (\beta H_1 g_{\perp} / 2)^2 \\ &\quad (3c_3^2 + 4c_1^2 s_2^2 + 4\sqrt{3} c_1 s_2 c_3 \cos 2\phi) \end{aligned} \quad (6)$$

と求められる。ここで  $c_1 = \cos \alpha$ ,  $s_1 = \sin \alpha$ ,  $c_2 = \cos \gamma$ ,  $s_2 = \sin \gamma$ ,  $c_3 = \cos(\alpha + \gamma)$  と  $s_3 = \sin(\alpha + \gamma)$  である。

$TlZnF_3:Cr^{3+}$  の中心 C について、 $H_1$  の方向を  $H_1 \parallel c$  ( $\phi = 0^\circ$ ) から  $H_1 \perp c$  ( $\phi = 90^\circ$ ) に変えたときの垂直型 EPR 信号の高磁場側と低磁場側の信号強度変化を Fig. 6 に示す。ここで  $\circ$  印は高磁場側、 $\square$  印は低磁場側の信号強度を表す。図に見られるように  $H_1 \parallel c$  では高磁場側の信号強度が低磁場側と比較して約 4.6 倍に対して、 $H_1 \perp c$  では逆に約 1/3.3 に減少している。Fig. 6 中の実線は Table. 1 の  $b_2^2$  の値および  $g_{\perp}$  から (6) 式を使って求めた遷移確率の理論値を示す。図に見られるように測定値と理論値とは良く一致している。この結果は垂直型 EPR 信号の強度変化の  $\phi$  依存性が遷移確率の変化により現れることを明確に示している。

### 4.2 信号強度の $b_2^2$ 依存性

Fig. 5 の中心 A, B, C に見られるように信号強度の絶対値は結晶中の濃度の違いを反映する。しかし垂直型 EPR 信号の低磁場側と高磁場側の強度比は相対的なものであり磁性中心の違いにかかわらず比較できる。 $TlZnF_3:Cr^{3+}$  の中心 B, C の測定からこの強度比に  $b_2^2$  依存性が現れる。この  $b_2^2$  依存性を遷移確率の立場から検討する。遷移確率の  $b_2^2$  依存性は (6) 式に見られるよ

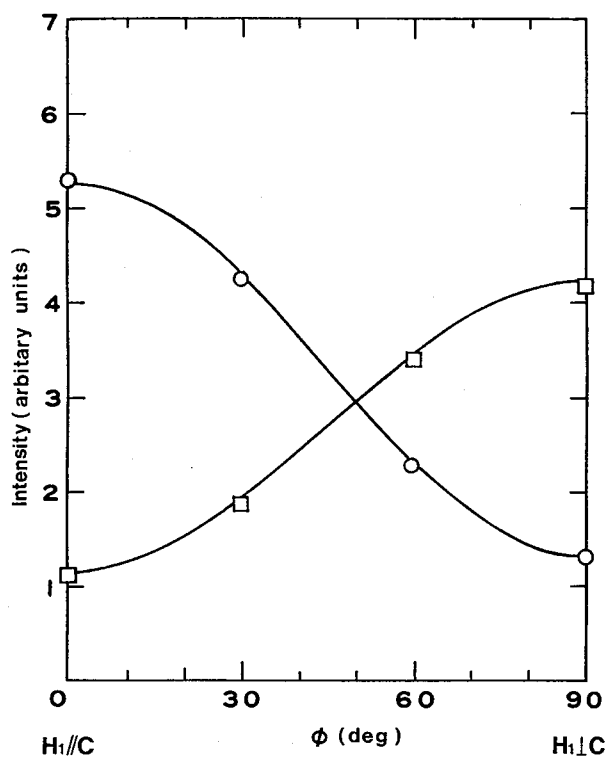


Fig. 6. Angular dependences of intensities of the low-field signal ( $\square$ ) and high-field signal ( $\circ$ ) for centre C from  $H_1 \parallel c$  to  $H_1 \perp c$  in the  $H \perp c$  plane. Fullcurves are calculated ones using equation(6).

うに  $\epsilon (=b_2^2/g_{\perp} \beta H)$  を通して現れる。ここでは遷移確率  $T_{12}$ ,  $T_{34}$  のうち大きい方を  $T_{>}$ , 小さい方を  $T_{<}$  として遷移確率比 ( $T_{>}/T_{<}$ ) を (6) 式を使って計算し, X-バンド測定における遷移確率比の  $b_2^2$  依存性を Fig. 7 に示す。ここで実線は  $H_1 \parallel c$  のときの, 波線は  $H_1 \perp c$  のときのそれぞれの遷移確率の比を表す。図中にはこれまでに観測された  $TlZnF_3:Cr^{3+}$  の中心 A, B, C ( $\circ$ 印) と  $CsMgCl_3:V^{2+}$  ( $\bullet$ 印)<sup>3)</sup> についての垂直型 EPR 信号の低磁場側と高磁場側の信号強度比 (強信号強度/弱信号強度  $\geq 1$ ) を表す。 $TlZnF_3:Cr^{3+}$  の中心 B, C では Fig. 5 の垂直型 EPR 信号に見られるように,  $H_1 \parallel c$  のときは中心 B, C とも高磁場側の信号強度が低磁場側よりも強いため, 遷移確率比 ( $T_{>}/T_{<}$ ) は信号強度比 (高磁場側信号強度/低磁場側信号強度) に対応しており,  $H_1 \perp c$  のときは逆に高磁場側の信号強度が低磁場側と比較して弱くなるために, 遷移確率比は信号強度比 (低磁場側信号強度/高磁場側信号強度) に対応している。Fig. 7 に見られるように中心 B, C の信号強度比は  $H_1 \parallel c$  でそれぞれ約 3.6 倍, 4.6 倍に,  $H_1 \perp c$  でそれぞれ約 2.7 倍, 3.3 倍と  $b_2^2$  の値とともに増大している。 $H_1 \parallel c$  と  $H_1 \perp c$  のそれぞれの場合について竹内等<sup>3)</sup> の  $CsMgCl_3:V^{2+}$  の結果も含めて実験から求めた信号強度比は遷移確率比の

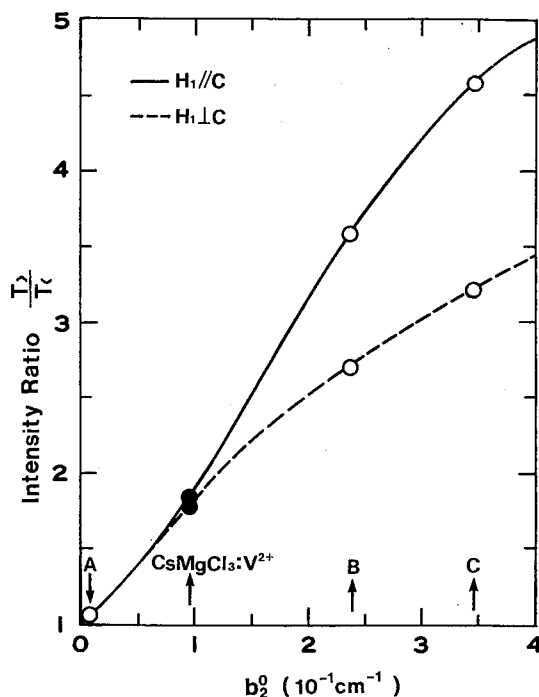


Fig. 7. The  $b_2^2$ -dependence of ratio( $T_{>}/T_{<}$ ) of intensities between the low-field and high-field signals from  $H_1 \parallel c$  and  $H_1 \perp c$  in the  $H \perp c$  plane.

$b_2^2$  依存性の計算結果と良い一致を示す。この結果は  $b_2^2$  の大きさの違う  $3d^3$  中心の垂直型信号で観測された信号強度比の信号強度異常が遷移確率の変化で説明できることを示している。

## 5. 考察

$TlZnF_3:Cr^{3+}$  の試料を  $H \perp c$  面内で 2 軸ゴニオメーターを使用して,  $H_1 \parallel c$  から  $H_1 \perp c$  方向へ  $c$  軸の回転で測定した垂直型 EPR スペクトルの信号強度の特徴的な変化はマイクロ波磁場  $H_1$  の方向からの  $c$  軸の傾き  $\phi$  による遷移確率の角度依存性で説明された。 $b_2^2$  の符号にかかわらず垂直型 EPR の信号強度が高磁場側では  $\phi = 0^\circ$  で強く低磁場側では  $\phi = 90^\circ$  で強くなることから, 垂直型 EPR の信号強度測定はマイクロ波キャビティ中の  $c$  軸方向の決定に使用すると有効である。垂直型 EPR 信号の低温での信号強度測定による  $b_2^2$  の符号の決定では, EPR の信号強度のマイクロ波磁場  $H_1$  と  $c$  軸とのなす角度  $\phi$  の依存性を十分に考慮する必要がある。また Fig. 7 のように高磁場側と低磁場側の信号強度比が  $b_2^2$  の値により著しく変わることから, 信号強度の弱い垂直型 EPR スペクトルの同定に当たって,  $c$  軸を  $H_1 \parallel c$ ,

$H_1 \perp c$  と変えることにより低磁場側，高磁場側の信号強度を選択的に増やすことができる。この効果を利用すると信号強度の弱い磁性中心の同定が可能となる。

## 6. 結 言

垂直型 EPR の信号で観測された信号強度の異常な変化は，遷移確率の  $\phi$  および  $b_2$  の依存性から明確に説明できることを示した。この信号強度の変化は  $c$  軸方向の決定に有効な手法であり，信号強度の弱い共鳴線の中心の同定にも有効である。

## 文 献

- 1) A. Abragam and B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press., Oxford 1970.
- 2) M.G. Parent and S.A. Marshall: *J. Magn. Reson.* 68 (1986) 112-20.
- 3) H. Takeuchi and H. Tanaka: *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 10071-8.
- 4) J.W. Orton: *Electron Paramagnetic Resonance*, Iliffe Books Ltd., London 1968.