10 GPa 級単結晶中性子磁気回折を目指した高圧力技術の開発

長壁 豊隆

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 中性子物質科学研究ユニット)

Development of High-Pressure Technique for Single-Crystal Magnetic Neutron Diffraction under 10 GPa

Toyotaka Osakabe

(Neutron Materials Research Center, Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency)

ABSTRACT

A hybrid-anvil device was newly developed for high-pressure single-crystal magnetic neutron diffraction experiments up to 10 GPa. The device is composed of a large sapphire anvil and a tungsten carbide (WC) anvil that has a hollow in the center of the culet. In a feasibility test of the device, the maximum pressure of 7 GPa was generated with high stability. The hydrostaticity of pressure-transmitting media, which is essential for the single-crystal diffraction experiments, was investigated by evaluating the mosaic spread of NaCl single crystals under pressure. It was found that glycerin transmits the nearly hydrostatic pressure even at 7 GPa. Using the hybrid-anvil device, single-crystal magnetic neutron diffraction experiments on valence transition material YbInCu₄ were performed up to 6.2 GPa. In spite of the small magnetic moment of less than 1 μ_B / Yb, distinct magnetic signals were observed. This was accomplished by using the thermal neutron focusing device with the hybrid-anvil device.

Keywords: *high-pressure, hybrid-anvil, pressure-transmitting medium, glycerin, thermal neutron focusing device, YbInCu₄*

1. はじめに

インターネットで「高圧科学」というキーワードで検索すると、非常に多くの学術分野で高圧力技術が利用されていることがわかる。例えば、マントル最下部までの構造の解明や地球中心核中の水素の問題、氷天体などの地球惑星科学、金属-絶縁体転移や圧力誘起超伝導を始めとする強相関物理、ダイヤモンドや新機能物質の高圧合成、ガスハイドレードや水素貯蔵材料などの環境・エネルギー科学、超臨界流体の化学、非晶質・液体の科学、生命など複雑系科学、食品処理への応用など、ここに挙げた以外にも多くの学術分野に及んでいる[1]。

さて、中性子が持つ高い物質透過力、水素などの軽元素や隣接原子番号の元素の識別能力、また、磁気モーメントを持つという性質から、このような広範囲にわたる高圧科学の分野において、中性子が非常に有力な実験研究の手段になり得ることは容易に想像できる。筆者は、これまで主に中性子散乱による強相関系の磁性研究を高圧下で行ってきた。一般に、固体の磁気状態を大きく変化させるためには、もちろん物質にもよるが、10 GPa

程度の圧力が必要となる。一方、強相関系の磁性研究では、場合によっては試料をmK領域まで冷却する必要があるため、高圧力発生装置は小型なものに限られてしまう。また、中性子ビームの透過率の問題や、試料に磁場をかける必要もあるため、高圧力発生装置を構成する材質にも制限が生じる。もちろん、ダイヤモンドアンビル式高圧力セル(DAC)を用いれば低温下で100~200 GPaもの圧力を発生させることもできるが[2]、一般的に中性子磁気回折で要求される試料容積を確保するためには数十カラットのダイヤモンドが必要になり、現実的ではない。このような理由から、低温高圧力下中性子磁気回折では、主にアルミ合金製か肉薄の銅ベリリウム合金製の小型のピストンシリンダ式高圧力セルを用いた、3 GPa以下での実験がほとんどである[3-6]。(油圧ポンプなどによって加えられた荷重をクランプしてポンプから切り離し、クライオスタットなどに取り付けることのできる比較的小型の高圧力発生装置を、以下の本文中では特に「高圧力セル」あるいは単に「セル」と呼ぶことにする。)

高圧力技術については数多くの良書があるので

詳細はそれらを見て頂くとして[7-9], 本稿では, これまでの上限であった 3 GPa を超えて 10 GPa 級の圧力下での単結晶中性子磁気回折実験を目指して, 実際に筆者が行ってきた高圧力技術開発について紹介したい。

2. 対向アンビル式高圧力セル

一般に, 小型ピストンシリンダ式高圧力セルの限界である 3 GPa を超える高圧力を発生させるには, アンビル式の加圧方法を採用する必要がある。上に述べたように, 高温高圧力下の地球惑星科学研究の用途では, 古くから大型のマルチアンビル式高圧力発生装置が使用されてきた[10]。最近では, 低温高圧力下の物性研究にもマルチアンビル式高圧力セルが用いられ[10], 低温高圧力下の中性子回折への応用も始まっている[11]。しかしながら, 単結晶回折実験では測定中に試料を散乱面内で大きく回転させる必要があるため, 高圧力発生装置には中性子ビームが通過するための均一な広い窓が必要になる。また, 極低温までの冷却のためには, 高圧力発生装置はできる限り小型の方が望ましい。筆者は, これらの条件を満たす高圧力発生装置として, 対向アンビル式の加圧方法を採用した小型高圧力セルを開発した。アンビルには単結晶サファイアを採用した[12]。これは, サファイアの圧縮強度が高いこと(硬度 9), 中性子を良く透過しバックグラウンドが低いこと, 透明なのでルビー蛍光法による圧力モニタや試料の直接観察が出来ること, 試料容積を確保するための大型のサファイアが安価で入手できること, などの理由による。Fig. 1 に, 高圧力セルの断面図を示す。全高 77 mm, 直径 45 mm とコンパクトであり, 主パーツの材質が非磁性の銅ベリリウム合金のため, 磁場を掛けることもできる。ピストン部分を内と外の二重構造とすることで, 斜め押しの影響を軽減しつつ擦り合わせ長を確保している。また, ピストンの間に樹脂(デルリン)を挿入することで熱収縮の影響を軽減している。入射及び散乱中性子用に水平面内に開口角約 90° の窓が均

Fig. 1 Photograph and cross sectional view of the newly-developed anvil-type cell.

等に 3箇所設けてある。また, 垂直方向にも窓を大きく取っており, Fig. 1 の写真の様に冷凍機の中で大きく傾けて試料の方位を変えた実験ができるようになっている。

対向アンビル式加圧法では, 圧力の発生はアンビルのキュレット面とガスケットとの間の摩擦, 及び, キュレット面径 d とガスケット厚 t の比 d/t が重要な因子になる。特に, クーロン摩擦域を超えて全面固着の圧力領域では, 圧力はガスケットの剪断摩擦力に支えられてキュレットの周辺から中心軸に向って直線的に上昇していく。その際, d/t が比例係数になり, それが大きければ中心部分の発生圧力も大きくなる[13]。従って, 最高到達圧力を上げるには, 剪断強度が高く(つまり, 硬く)て, 薄いガスケットを使用する必要がある。当初は, 上に述べたように上下のアンビルとしてサファイアを使用した。しかし, サファイアはダイヤモンドほどの硬度がないため, DAC でよく使用される SUS301 やインコネル, レニウムなどの硬いガスケットを使うと低い荷重で簡単に割れてしまう。逆に, サファイアを割らないために 0.4 GPa 程度の引張り強度を持つ真鍮やアルミ合金を使用すると低い荷重でガスケットが大きく塑性変形してしまい, 圧力を上げる事ができない。これがサファイアアンビルの最大の問題で, これまで条件を変えて 50 回以上の加圧試験を行ったが 3 GPa 以上の圧力を安定して発生させることが出来なかった。

これを解決するため, 最近, 圧縮強度が高く, サファイアに比べて抗折力や破壊靱性に優れる超硬(WC)をサファイアと組み合わせて対向アンビルとしたハイブリッドアンビルを考案した。実際, 荷重 1000~2000 トンもの超大型プレス機にマルチアンビル型の高圧力発生装置を組み合わせ 1000°C 以上の高温下で 10~20 GPa 付近での放射光 X 線回折実験が行われているが, このような高圧力発生装置では通常, WC や焼結ダイヤモンドがアンビルとして用いられている[10]。Fig. 2 にハイブリッドアンビルの拡大図を示す。このハイブリッドアンビルで最も重要な部分は, WC アンビルのキュレット面中央に設けた窪みである。加圧前のガスケットの試料室直径を窪みよりわずかに小さくしておけば, 加圧時にガスケットの試料室周辺がアンビルの窪みで引っ掛かるため, 実効的

Fig. 2 Detailed view of the hybrid anvil.

な摩擦力が大きくなりガスケットの変形が強く抑制される。これにより、次の重要な効果が得られる。一つは、軟質ガスケットを使用できるため、片側のサファイアの破壊を防げることである。現在は、A2017P のアルミ合金(引張り強度 0.38 GPa)を使用しており、うまく加圧できている。また、ガスケットの変形が小さく、WC アンビル側にも窪みがあることにより、平面キュレットの対向サファイアアンビルと比較して試料サイズを 4 倍以上に拡大できる。Fig. 2 の仕様のハイブリッドアンビルでは、加圧下での試料室は、おおよそ直径 1 mm × 高さ 0.3 mm となる。さらに、加圧時にガスケットが滑らないので圧力発生効率を改善できる。例えば、2 トンの荷重を掛けた場合、ハイブリッドアンビルの発生圧力は 4.5 GPa となり、対向サファイアアンビルの約 1.5 倍の効率があった。もちろん、透明なサファイアアンビルを通して試料を顕微鏡で直接観察することもできるし、ルビー蛍光法で正確な圧力モニタができるという利点もある。一方、中性子に対して透明な対向サファイアアンビルの片側を WC に変更したため、バックグラウンドの増加、中性子吸収、WC の核反射ピークによる汚染等の悪影響がある。アンビル間の平行度に関しては、WC アンビルのキュレット面を鏡面研磨すれば、サファイアアンビルとの間でニュートンリングを利用した調整が可能になる。(後で Fig. 4(b)に示す様に、)ハイブリッドアンビルセルに試料をセットした場合、約 80% の中性子透過率であった。この程度の減衰で済んでいる理由は、ガスケットにアルミ合金が使えたことが大きい。Fig. 3(a)に、6.2 GPa まで加圧して中性子回折実験した後のガスケットの様子を示す。試料室の周りの「土手」の部分が WC アンビルの窪みに入り込んだ部分である。加圧しても試料室が広がることなく維持されている様子が判る。比較のため、Fig. 3(b)にフラットキュレットのサファイアアンビルに真鍮ガスケット(引張り強度 0.44 GPa)、ダフニー7373 オイル媒体の条件で 2.2 GPa まで加圧した後のガスケットを示す。堅いガスケットを使用し、且つ、低い荷重であるにも拘らず、試料室が大きく変形していることがわかる。筆者は、これまでにハイブリッドアンビルセルを用いて、

Fig.3 Photograph of gaskets pressed by (a) the hybrid anvil and (b) the sapphire anvil.

テスト実験で 7 GPa、実際の磁気回折実験では 6.3 GPa での測定に成功した。また、4 GPa で 6 T という多重極限下での実験の実績もある。現在も、焼結ダイヤモンドアンビル、サポート型モアサナイトアンビル、人工ダイヤモンドキャップ式サファイアアンビル(これは、うまくいかなかった。)などのアンビル材質を検討しながら、10 GPa 級の静水圧力発生を目指した技術開発を継続している。

3. 圧力媒体の探索

単結晶回折実験において、圧力媒体は非常に重要な役割を持つ。加圧時の静水圧性が低く、一軸

Fig. 4 Rocking curves of 200 Bragg reflections of a NaCl single crystal under pressure with media of (a) Fluorinert mixture and (b) glycerin. (A.P. represents ambient pressure.)

Fig. 5 Pressure dependence of 200 peak width of a NaCl single crystal. The lines are guides to the

性が強くなると、試料の結晶性は著しく悪化してしまい、その結果、回折強度が大きく低下してしまう。一方、これまでの経験から、冷却する過程で高圧力セル中の加圧試料の結晶性が悪化することはない。従って、室温で加圧する際の圧力媒体の静水圧性が極めて重要になる。良く知られているように、ヘリウムやネオンなどの固化した希ガス、あるいは固化した水素ガスは、数十 GPa 以上でも良い静水圧性を示す[14-16]。しかしながら、これらの媒体は圧縮率が大きいので、加圧下では試料空間が著しく小さくなってしまふ。また、これらのガスを十分に高密度にした状態で高圧力セルに封入するのは、それほど簡単ではない[17]。このような理由から液体媒体が良く使われているが、液体媒体は高圧力下で容易に固化してしまうため、どのくらいの圧力範囲で静水圧性が得られるかを知っておくことが重要になる。筆者は、加圧下における液体圧力媒体の静水圧性を調べる目的で、サファイア、及びハイブリッドアンビルセルを用いて代表的な数種類の圧力媒体中で NaCl 単結晶を加圧し、その結晶性を室温で測定して圧力媒体の静水圧性を評価した。一例として、Fig. 4(a) にフロリナート FC70 と FC77 の 1:1 の混合液を圧力媒体にした場合、Fig. 4(b) にグリセリンを圧力媒体にした場合について、NaCl の 200 ブラッグ反射のロッキングカーブを示す。フロリナート混合液では、常圧から 0.9 GPa までは明瞭なピークが観測されるが、1.4 GPa ではモザイク幅が急激に 10 倍以上に広がり、ピーク強度は 7 分の 1 程度に減衰している。フロリナート混合液は約 1 GPa で固化することが知られているが[18]、この結果とよく対応している。一方、グリセリンでは、モザイク幅は加圧とともに非常にゆっくりと増加して 7 GPa においても常圧の 1.5 倍程度であり、この圧力領域でも静水圧に近い圧力を伝達していることが判った。このような振る舞いは、グリセリンが高圧力下でガラス転移を起こし、準静水圧を伝達しているためと考えられる。Fig. 5 に、圧力媒体の静水圧性に関する実験結果をまとめた。ここで調べた典型的な液体圧力媒体のうち、グリセリンだけが 3 GPa を超えて 7 GPa においても良い静水圧性を与えていることが判る[19]。メタノールとエタノールの 4:1 の混合液は 10 GPa まで静水圧媒体として使えることが知られているが[20]、このアルコール混合液は圧縮率が大きく、また、試料にダメージを与える場合もあるので、必ずしも最良の液体媒体という訳ではない。グリセリンは常圧でも水の半分程度の圧縮率であり、また、試料を溶かす心配もないので、10 GPa 級の(準)静水圧力媒体として有望であると言える。

4. 単結晶中性子磁気回折への応用

筆者等は、サファイア、及びハイブリッドアンビルセルを用いて、Ce モノプニクタイト (最高圧力 4.6 GPa)[21]、充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ (4.2 GPa)[22]、 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ (5.0 GPa)、価数転

移物質 YbInCu_4 (6.2 GPa)、モット絶縁体 RVO_3 ($\text{R} = \text{Tb, Y}$) (6.3 GPa) など、3 GPa 以上で単結晶磁気回折実験に成功した。ここでは一例として、価数転移物質 YbInCu_4 の高圧力実験について紹介したい。

ある種の Yb 化合物では、常圧下の Yb イオンは、4f 軌道が 14 個の電子で占められて 2 個の 6s 電子が伝導電子となる 2 価の非磁性状態にあるが、これを加圧するとイオン半径を小さくする方向に働き、その結果、14 個の 4f 軌道の内一つが 5d 軌道に入り、この電子と 2 個の 6s 電子が伝導電子となって、4f 電子 13 個の 3 価の磁性状態となる。

YbInCu_4 は立方晶 C15b (AuBe_3) 型の結晶構造をとる物質である[23]。高温では 3 価の磁性状態にあるが、42 K (Fig. 6 に示す T_V) で 2.9 価の価数混合状態へと約 0.5 % の体積膨脹を伴って転移する。この物質に圧力を加えると約 2.5 GPa でこの転移が完全に抑制され、高温の 3 価の局在状態が全温度領域で実現する。Fig. 6 に、この物質の常圧と 4 GPa での格子定数の温度依存性を示す。4 GPa では T_V での価数転移に伴う体積膨脹が抑制されている様子が判る。この価数転移が抑制された状態では低温下で磁気秩序が発生すると指摘されている[24]。さらに、0.8 GPa 以上で超伝導を示すという報告もある[25]。筆者等は、高圧下での磁気秩序を直接確かめる目的でハイブリッドアンビルセルを用いて磁気回折実験を行った。

実験は、JRR-3 の TAS-1(2G)分光器を 3 軸モードにして行った。最大の入射中性子束を得るために、コリメータはすべてオフにした。さらに、試料直上には、筆者等が開発した、スーパーミラーを用いたマルチチャンネル型の中性子集光デバイスを設置した[26, 27]。Fig. 7(a) に、集光デバイスのセットアップの様子を、Fig. 7(b) に、 YbInCu_4 の 200 核ブラッグ反射のロッキングカーブを示す。14.7 meV の入射中性子に対して、コリメータオフで発散角が大きい最大強度の状態から、集光デバイスを設置することで、さらに 2.2 倍のゲインが

Fig. 6 Temperature dependence of the lattice constant for YbInCu_4 at ambient pressure (A.P.) and 4.0 GPa.

得られている。また、圧力媒体にグリセリンを使用したので、この圧力領域でも結晶性の悪化はほとんどなかった。

Fig. 7 (a) Experimental setup for high-pressure measurements with the hybrid-anvil cell and the neutron focusing device. (b) Rocking curves of 200 Bragg reflections for YbInCu_4 single-crystal in the hybrid-anvil cell at 6.2 GPa with and without the focusing device. (F.D. represents the focusing device.)

Fig. 8 Temperature dependence of the ferromagnetic (-1, -1, -1) peak and the antiferromagnetic (-2, -1, -1) peak intensities for YbInCu_4 at 6.2 GPa.

さて、逆格子面内を丁寧に探した結果、Fig. 8に示すように、(1,1,1)などの強磁性点の強度に明瞭な温度変化を発見した。また、これ以外の逆格子点には磁気反射は観測されなかった。従って、この物質の圧力誘起磁気秩序は強磁性であり、また、磁気転移温度は約 2.5 K で、少なくとも 6 GPa 程度までは、ほとんど圧力に依存しないことが判った。観測した磁気モーメントは Yb イオン当たり $0.7 \sim 0.8 \mu_B$ であり、これも圧力にはあまり依存しないようである。この研究は現在も継続中で、基底状態の波動関数や超伝導と磁気秩序の関係などを明らかにして行くつもりである。この実験では、 $1 \mu_B$ 以下の小さい磁気モーメントで、しかも、核反射の強いバックグラウンドの上に磁気反射が乗っているという悪条件にも拘わらず、明瞭な磁気反射シグナルを検出できた。これは、ハイブリッドアンビル方式によって約 $1.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}^3$ という (典型的な DAC に比べて) かなり大きな試料を使用できたことや (Fig. 3(a)参照)、中性子散乱装置の条件を最適化させて集光デバイスと組み合わせたことで、可能になったものである。

5. おわりに

本稿では、これまでの上限であった 3 GPa 以上の圧力下で単結晶中性子磁気回折実験を行うための技術開発の一端を紹介した。アンビルの構造やガスケットの材質を工夫し、最適な圧力媒体の探索を行うことで、非常に単純な構造の高圧発生装置であるにも拘わらず、DAC に比べて遥かに大きな試料を、モザイクをほとんど損なうことなく 7 GPa まで加圧できるようになった。

極端条件下で強相関係の研究を行う場合、研究対象物質の相図を調べるのが研究の重要な位置を占める。その場合、ある逆格子点強度の外場変化を集中して詳細に測ることになるので、このような目的のためには J-PARC に比べて熱中性子領域の時間平均強度が高い JRR-3 の方が優れていると感じる。一方、広範囲なエネルギーの中性子を同時に利用できる TOF 法では、開口角の小さい高圧発生装置の欠点を補うことができる。従って、試料容積が比較的大きいマルチアンビル型の高圧発生装置を利用した粉末試料や非晶質、液体などの高温高圧力下の回折実験で威力を発揮する。JRR-3 が順調に稼働し、J-PARC が現実のものとなった今、高圧科学における中性子散乱の応用範囲は飛躍的に広がり、その重要性はさらに増すものと期待される。

高圧実験の素人である筆者が手探りで進めてきた技術開発なので失敗経験も多数あります。ご質問があれば、お気軽にお問い合わせください。なお、本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究(C) (19540384)、学術創成研究 (19GS0205)) の助成を受けています。

参考文献

- [1] 例えば, 日本高圧力学会 編, 高圧力の科学と技術, 特集記事. 毛利信男 編, 新しい高圧力の科学 (講談社, 2003), など.
- [2] 多くの文献があるが, 例えば, T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto, and K. Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 083703 (2006). など.
- [3] *Proc. Int. Workshop on Medium Pressure, Grenoble, France 2004*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S2991-S3183 (2005). 及び, その参考文献.
- [4] A. Onodera, Y. Nakai, N. Kunitomi, O. A. Pringle, H. G. Smith, R. M. Nicklow, R. M. Moon, F. Amita, N. Yamamoto, S. Kawano, N. Achiwa, and Y. Endo, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 152 (1987).
- [5] R. W. Alkire, A. C. Larson, P. J. Vergamini, J. E. Schirber, and B. Morosin, J. Appl. Cryst. **18**, 145 (1985).
- [6] 小型 DAC を用いた最高 43 GPa という, 中性子磁気回折としては途方もない圧力下の研究例があるが, 同位体置換した重希土類化合物などシグナルが極めて大きいものに限られるようで, あまり一般的ではない. 例えば, I. N. Goncharenko and I. Mirebeau, Phys. Rev. Lett. **80**, 1082 (1998). など.
- [7] 箕村 茂 編, 実験物理学講座 18 超高压 (共立, 1988) .
- [8] M. I. Eremets, High Pressure Experimental Methods (Oxford Univ. Press, 1996).
- [9] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹 編, 高压技術ハンドブック (丸善, 2007) .
- [10] 日本高圧力学会 編, 高圧力の科学と技術, 特集- マルチアンビル型高压装置の進展 -, **14**, 304 (2004).
- [11] 上床美也, 松林和幸, 松本武彦, 阿曾尚文, 西正和, 藤原哲也, 辺土正人, 田幡諭史, 高木克啓, 田渡正史, 鍵裕之, 日本高圧力学会 編, 高圧力の科学と技術 **14**, 230 (2008).
- [12] 長壁 豊隆, 基礎科学ノート **12**, 22 (2004).
- [13] D. J. Dunstan, Rev. Sci. Instrum. **60**, 3789 (1989).
- [14] P. M. Bell and H. K. Mao, Carnegie Inst. Washington Yearbook **80**, 404 (1981).
- [15] K. Asaumi and A. L. Ruo, Phys. Rev. B **33**, 5633 (1986).
- [16] H. K. Mao, R. J. Hemley, and M. Hanfland, Phys. Rev. B **45**, 8108 (1992).
- [17] K. Takemura, P. CH. Sahu, Y. Kunii, and Y. Toma, Rev. Sci. Instrum. **72**, 3873 (2001).
- [18] V.A. Sidorov and R.A. Sadykov, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S3005-S3008 (2005).
- [19] T. Osakabe and K. Kakurai, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6544 (2008).
- [20] G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, J. Appl. Phys. **44**, 5377 (1973).
- [21] T. Osakabe, M. Kohgi, D. Kawana, K. Soyama, and H. Kitazawa, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2157 (2004).
- [22] T. Osakabe, K. Kakurai, D. Kawana, and K. Kuwahara, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2725 (2007).
- [23] K. Kojima, Y. Nakai, T. Suzuki, H. Asano, F. Izumi, T. Fujita, and T. Hihara, J. Phys. Soc. Jpn **59**, 792 (1990).
- [24] T. Mito, T. Koyama, M. Shimoide, S. Wada, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, and J. L. Sarrao, Phys. Rev. B **67**, 224409 (2003).
- [25] M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, Acta Phys. Polonica B **34**, 1193 (2003).
- [26] T. Osakabe and K. Soyama, Rev. Sci. Instrum. **76**, 073102 (2005).
- [27] 長壁豊隆, 曾山和彦, 鈴木浩二, 三代達也, 波紋 **14**, 84 (2004).