

Magnetische Struktur von Mn(Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Manganotantalit

VON SIEGFRIED KLEIN UND HANS WEITZEL

Fachgebiet Strukturforchung der TH, D 61 Darmstadt, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 2. Juni 1975; angenommen am 4. November 1975)

The magnetic structure of Mn(Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> with columbite structure was determined by means of neutron diffraction using single-crystal data. The intensities were gained by means of a small cold Eulerian cradle. The evaluation leads to a canted magnetic structure G<sub>x</sub>A<sub>z</sub> (G: S<sub>1</sub> = -S<sub>2</sub> = S<sub>3</sub> = -S<sub>4</sub>; A: S<sub>1</sub> = -S<sub>2</sub> = -S<sub>3</sub> = S<sub>4</sub>). The magnetic moments form an angle of 35.4° with the a axis. The magnetic space group ist Pbcn. The canting angle depends on the Nb content.

Einleitung

Die Kristallstruktur der Columbite AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> lässt sich als deformierte hexagonal-dichte Kugelpackung der Sauerstoffionen mit Auffüllung der Hälfte der Oktaederlücken durch Kationen beschreiben. Die Kationen sind dabei schichtweise getrennt mit einer Schichtfolge ABBABBA entlang der a-Achse. Aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern sind die magnetischen Strukturen der Columbite FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Weitzel, 1971) sowie MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Weitzel & Klein, 1973) und NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Weitzel, 1976a) bekannt.

Die magnetische Struktur des MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, deren Elementarzelle mit der chemischen Zelle identisch ist, wurde G-Typ genannt: S<sub>1</sub> = -S<sub>2</sub> = S<sub>3</sub> = -S<sub>4</sub>. Die Momente liegen danach parallel zur a-Achse; die magnetische Raumgruppe lautet Pbcn. Auch beim MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wurde diese G<sub>x</sub>-Komponente gefunden (Weitzel & Klein, 1973). Bei diesen Pulveruntersuchungen am MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ergab sich, dass die Intensitäten der G<sub>x</sub>-Reflexe bereits bei 4,2 K stark sind, wohingegen sie beim MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> erst unterhalb 4,2 K erscheinen (Weitzel, 1971). Nach neuerlichen Untersuchungen steigen die Intensitäten beim MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zwischen 4,2 K und 2 K nicht mehr sonderlich; damit sind sie bei 2 K etwa halb so stark wie beim MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Demnach würde das Manganion im MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> unverständlicherweise ein erheblich niedrigeres Moment als im MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> besitzen. Dies war der Anlass für Einkristalluntersuchungen an einem natürlichen Manganotantalit Mn(Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Eine chemische Analyse lieferte die Gewichtsanteile Fe<sup>2+</sup> 0,18; Fe<sup>3+</sup> 0,19; Mn<sup>2+</sup> 10,45; Ta<sup>5+</sup> 41 und Nb<sup>5+</sup> 24%.

Kristallstrukturverfeinerung

Mit Hilfe eines Einkristalles mit einem Volumen von 110 mm<sup>3</sup> wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer der Neutronenbeugungsanlage der TH Darmstadt 1250 Reflexe - davon 751 unabhängig - integral vermessen. Die Grösse des Kristalls machte eine Absorptionskorrektur mit einem experimentell ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten μ = 1,4 cm<sup>-1</sup> erforderlich. Er enthält auch Anteile, die von Sekundäreflexion

herrühren. Die Atomparameter wurden ausgehend von einem vorläufigen Parametersatz des MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Weitzel, 1971) mit dem ORFLS-Teil des PERNOD-

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Intensitäten der Kernreflexe von Mn(Nb<sub>0,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Table with columns for h, k, l, I\_obs, I\_calc, and multiple columns for h, k, l, I\_obs, I\_calc. The table contains a large number of rows representing different diffraction reflections and their corresponding observed and calculated intensities.

Programms (Klein & Weitzel, 1975) verfeinert. Drei starke Reflexe sind trotz der Absorptionskorrektur noch von Extinktion behaftet:

00 $\bar{6}$	$I_{\text{beob}} = 2720$	$I_{\text{ber}} = 3870$ ;
040	4988	6554;
023	5399	9026.

Ohne diese drei Reflexe berechnet sich der  $R$ -Wert (in  $I$ ) für die 748 Reflexe mit isotropen Temperaturfaktoren zu  $R=0,078$ , mit anisotropen Temperaturfaktoren zu  $R=0,073$ . Tabelle 1 bringt die beobachteten und berechneten Intensitäten, Tabelle 2 die gefundenen Atomparameter. Die stärksten Reflexe zeigen noch immer leichte Extinktion, doch wurde auf eine weitere Extinktionskorrektur verzichtet. Fig. 1

Tabelle 2. Atomparameter von  $Mn(Nb_{0,5}Ta_{0,5})_2O_6$  in  $Pbcn$

Mn	$b$	-0,36	O(2)	$b$	0,577
	$x$	0,0		$x$	0,0828 (1)
	$y$	0,1769 (6)		$y$	0,1159 (2)
	$z$	0,25		$z$	0,9022 (3)
	$B$	0,57 (4)		$B$	0,61 (2)
Nb, Ta	$b$	0,7	O(3)	$b$	0,577
	$x$	0,1627 (1)		$x$	0,2562 (1)
	$y$	0,3233 (2)		$y$	0,1266 (2)
	$z$	0,7643 (2)		$z$	0,5913 (3)
	$B$	0,34 (1)		$B$	0,52 (2)
O(1)	$b$	0,577	$a$	14,418 Å	
	$x$	0,0993 (1)	$b$	5,760	
	$y$	0,4019 (2)	$c$	5,099	
	$z$	0,4422 (3)			
	$B$	0,50 (2)			

zeigt die Kristallstruktur; die Metall-Sauerstoffabstände sind darin eingetragen.

### Neutronenbeugung bei tiefen Temperaturen

Der niedrige Néelpunkt des Manganotantalits machte den Bau einer kleinen Eulerwiege von 2 cm Durchmesser erforderlich, die Kristalltemperaturen zwischen 2 K und 10 K einregulieren lässt; sie ist in Fig. 2 dargestellt. Sie unterscheidet sich von einer ähnlichen Anordnung (Atoji, 1965) dadurch, dass sie statt dreier nur eine kalte Zahnradübersetzung besitzt. Da der Kristall starr im Zahnrad des  $\chi$ -Kreises sitzt, kann ein Durchfahren des Primär- oder Sekundärstrahl durch dieses Rad bei der Vermessung spezieller Reflexe ohne eine Umjustierung des Kristalls prinzipiell nicht vermieden werden; doch hat sich die Absorption durch dieses aus Aluminium gefertigte Zahnrad als vernachlässigbar erwiesen. Von der Geometrie her könnte auf den  $\varphi$ -Kreis verzichtet und der  $\omega$ -Kreis für die Positionierung eingesetzt werden. Dies würde jedoch eine vollständige Beweglichkeit des  $\omega$ -Kreises verlangen, was wegen der vielen Leitungen zum Kryostaten nicht erreichbar ist. Diese kleine Eulerwiege kann als Einsatz in einen He-Badkryostaten gesteckt werden. Der Kryostat wird auf ein Zweikreisdiffraktometer montiert, so dass die gesamte Anlage als rechnergesteuertes Vierkreisdiffraktometer betrieben wird.

Die Geometrie der Anordnung unterscheidet sich etwas von der eines normalen Vierkreisdiffraktometers. Die Drehrichtungen der Winkel  $\chi$  und  $\varphi$  eines Vierkreisdiffraktometers seien so gewählt, dass eine Netzebenenormale im symmetrischen Fall in Reflexions-

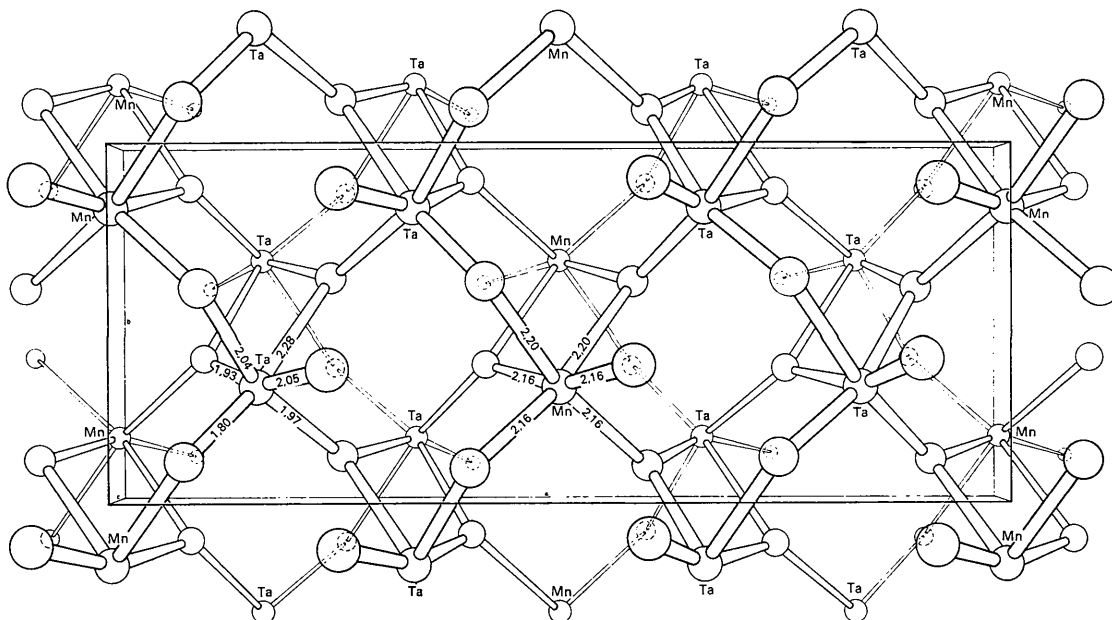


Fig. 1. Kristallstruktur von  $Mn(Nb_{0,5}Ta_{0,5})_2O_6$ .

stellung gedreht wird, wenn für ihre Komponenten  $n_i$  gilt

$$n_i = \begin{pmatrix} \cos \chi_i \cdot \cos \varphi_i \\ -\cos \chi_i \cdot \sin \varphi_i \\ \sin \chi_i \end{pmatrix}.$$

[Die Aufstellung der *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) erhält man durch  $n_i \rightarrow (-n_2, n_1, -n_3)$ . Im Falle der kalten Eulerwiege beschränkt man sich auf eine Drehung um die  $\chi$ - und danach um die  $\varphi$ -Achse, da die  $\omega$ -Achse mit der  $\varphi$ -Achse zusammenfällt. Es gilt

$$n'_i = \begin{pmatrix} \cos \varphi'_i \cdot \cos \chi'_i \\ -\sin \varphi'_i \\ \cos \varphi'_i \cdot \sin \chi'_i \end{pmatrix}.$$

**Magnetische Struktur**

Die magnetischen Reflexe wurden bei 2,2 K und deren Untergrund bei 10 K vermessen. Es fanden sich wie beim Pulverdiagramm die  $G$ -Reflexe; diese gehören den Bedingungen  $hkl: h+k=2n+1$  und  $h0l: l=2n+1$  (Weitzel, 1971) und sind als Kernreflexe für  $Ok_l, hk_0$

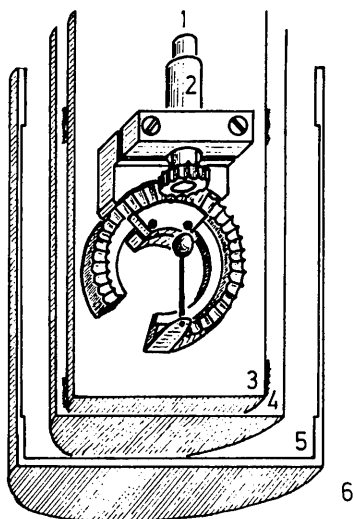


Fig. 2. Kalte Eulerwiege mit  $\chi$ -Kreis im  $\varphi$ -Kreis. (1) Antrieb für  $\chi$ -Kreis, (2) Achse des  $\varphi$ -Kreises, (3) Probenraum, (4) Isoliervakuum mit Heizung, (5) He-Raum, (6) Vakuummantel.

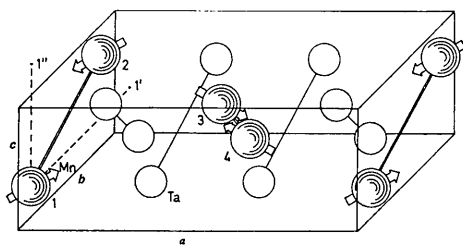


Fig. 3. Magnetische Struktur von  $MnTa_2O_6$ .

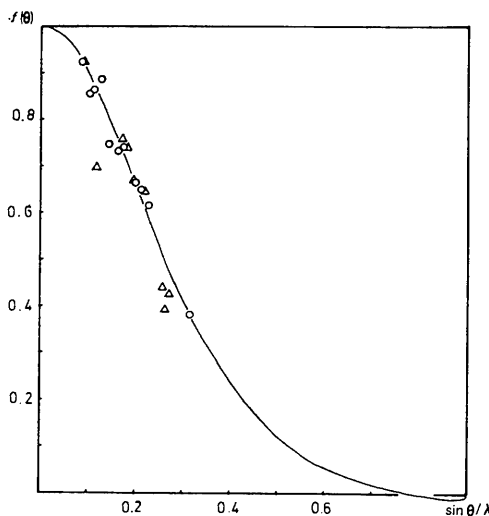


Fig. 4. Theoretischer und experimenteller Formfaktor für das  $Mn^{2+}$ -Ion;  $\circ = G_x$ -Reflexe;  $\triangle = A_z$ -Reflexe.

und  $h0l$  ausgelöscht. Über den 212-Reflex hinaus wurden auf weiteren Kernreflexen magnetische Beiträge nachgewiesen, die der Bedingung  $hkl: h+k=2n$  und  $h0l: l=2n+1$  gehorchen und somit zum  $A$ -Typ ( $S_1 = -S_2 = -S_3 = S_4$ ) gehören. Nur wenige  $A$ -Reflexe liegen nicht auf Kernreflexen, nämlich  $h0l: l=2n+1$ ; diese schliessen den  $F$ -Typ ( $S_1 = S_2 = S_3 = S_4$ ) aus. Eine Auswertung ergab eine  $G$ -Komponente parallel zur  $a$ -Achse und eine  $A$ -Komponente in  $c$ -Richtung (Tabelle 3). Aus den beiden Skalierungsfaktoren  $c_G = \sum_{hkl} I_{hkl}^{beob}(G) / \sum_{hkl} I_{hkl}^{ber}(G)$  bzw. dem analogen  $c_A$  beider Komponenten ergibt sich der Winkel der Momente zur  $a$ -Achse über  $\tan^2 \varphi_a = c_A/c_G$  zu  $\varphi_a = 35,4 \pm 1^\circ$ . Die Gütefaktoren (in  $I$ ) lauten für die  $G_x$ -Reflexe allein  $R = 0,059$ , für die bis auf den Reflex 201 auf Kernreflexen liegenden  $A_z$ -Reflexe allein  $R = 0,133$  und insgesamt  $R = 0,076$ . Fig. 3 stellt die nicht-kollineare magnetische Struktur von  $Mn(Nb_{0,5}Ta_{0,5})_2O_6$  dar. In Fig. 4 sind die theoretischen Formfaktoren (Watson & Freeman, 1961) den aus den beobachteten Intensitäten ermittelten Formfaktoren gegenübergestellt. Aus den Skalierungsfaktoren der Kern- und magnetischen Reflexe ergab sich für die Spinzahlenzahl bei 2,2 K  $S = 2,3$  und extrapoliert auf  $T = 0$  K  $S = 2,5 \pm 0,1$ .

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Intensitäten der magnetischen Reflexe

$hkl$	Typ	$I_{beob}$	$I_{ber}$	$hkl$	Typ	$I_{beob}$	$I_{ber}$
010	G	39,9	39,1	220	A	4,7	4,0
110	A	18,8	17,9	510	A	4,6	4,7
101	G	31,6	33,8	320	G	5,1	4,8
210	G	16,6	16,8	012	G	7,9	7,2
201	A	3,4	5,1	420	A	3,0	2,5
011	G	6,1	5,1	212	G	6,1	5,6
301	G	9,2	10,5	710	A	1,5	2,0
410	G	3,7	3,9	022	A	0,3	0,7
020	A	5,4	4,8	222	A	0,5	0,6
120	G	9,7	8,8	303	G	2,0	2,1

### Pulveruntersuchungen

Um die Existenz der  $A_z$ -Komponente zu überprüfen, wurden die in Fig. 5 dargestellten Pulverdiagramme aufgenommen. Die  $A_z$ -Komponente ist bis auf die sehr schwachen Reflexe  $h0l$ :  $h=2n$ ,  $l=2n+1$  nur mit Reflexen verbunden, die sich zu Kernreflexen addieren, und somit schwer nachweisbar. Da sich die  $G_x$ - und  $A_z$ -Komponenten ohne Interferenz addieren, kann auch aus den  $G_x$ -Intensitäten relativ zueinander nicht auf eine  $A_z$ -Komponente geschlossen werden. Zur Ermittlung der magnetischen Intensitäten wurde daher im Gegensatz zur früher vorläufig angewandten Methode der Differenzbildung  $I(4,2\text{ K}) - I(300\text{ K})$  (Weitzel, 1971; Weitzel & Klein, 1973) eine Profilanalyse durchgeführt (Klein & Weitzel, 1975). Dadurch konnte auf dem 110-Kernreflex ein magnetischer  $A_z$  Beitrag nachgewiesen werden, der bislang wegen des ungünstigen Reflex/Untergrundverhältnisses nicht nachweisbar war. Alle anderen  $A_z$ -Reflexe sind bis auf den 201-Reflex beim  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  zu schwach, um nachweisbar zu sein. Aus diesen Neutronenbeugungsuntersuchungen ergeben sich die Werte in Tabelle 4 für die magnetischen Daten. Vom  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  liegt der Néelpunkt nach Suszeptibilitätsmessungen bei  $4,40 \pm 0,05\text{ K}$  (Holmes, Ballman & Hecker, 1972). In Fig. 6 ist die Abhängigkeit des Verkantungswinkels  $\varphi$  vom Nb/Ta-Verhältnis dargestellt.

### Diskussion

Bekanntlich sind die Wolframit ( $\text{ABO}_4$ )- und Columbit ( $\text{AB}_2\text{O}_6$ )-Struktur gleich bis auf die Art, wie die in  $b/c$ -Schichten angeordneten Kationen aufeinander folgen (Weitzel, 1971). Die Schichtfolgen lauten  $ABA$  bzw.  $ABBABBA$ . Greift man eine  $a/c$ -Schicht eines Wolframits heraus, so ist eine solche Schicht auch gleich einer  $a/b$ -Schicht eines Trirutils (in dessen Aufstellung) (Weitzel & Klein, 1974). Die Momentrichtungen aller bisher untersuchten Wolframite liegen in der  $a/c$ -Ebene, und zwar etwa unter einem Winkel von  $25$ – $60^\circ$  im  $x/\bar{z}$ -Quadranten (Weitzel, 1970a) bezogen auf eine Aufstellung  $\beta < 90^\circ$ . Damit sind die Momente aus der Richtung der  $a$ -Achse in die Richtung der Bindung zwischen dem M-Kation und dem Sauerstoffion gedreht, das mit dem M-Kation zusammen etwa in der  $a/c$ -Ebene liegt. Da diese M–O-Bindungsrichtungen

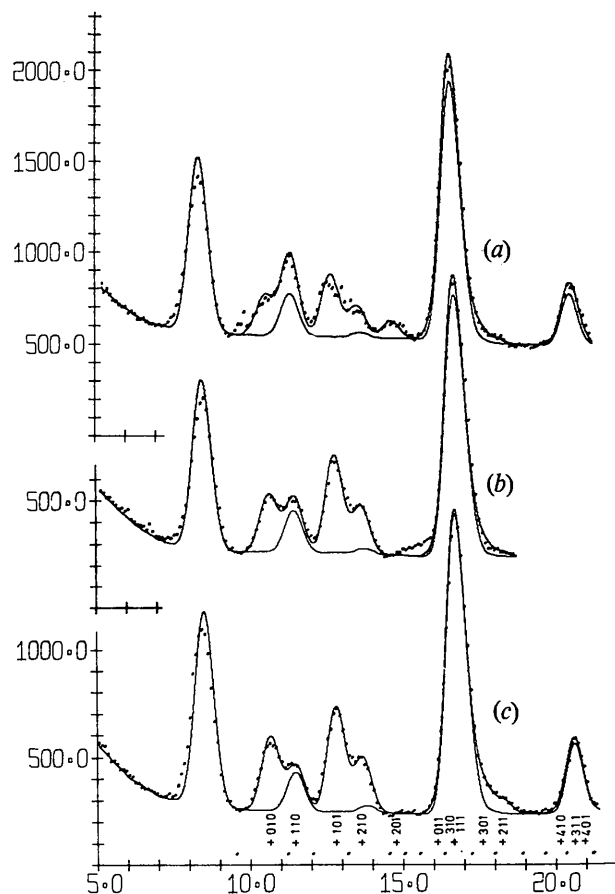


Fig. 5. Neutronenbeugungspulverdiagramme bei 2 K. Die gepunktete Linie stellt die Messwerte dar, die obere durchgezogene Linie die gefalteten, beobachteten, integralen Intensitäten. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich  $\lambda/2$ - und  $\lambda$ -Kernreflexen dar. In der Beschriftung entsprechen Kreuze den Reflexen, Punkte den Reflexgruppengrenzen.

(a)  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ . (b)  $\text{Mn}(\text{Nb}_{0,85}\text{Ta}_{0,15})_2\text{O}_6$ . (c)  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ .

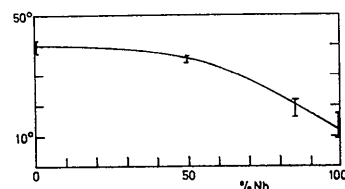


Fig. 6. Abhängigkeit des Verkantungswinkels  $\varphi_a$  vom Nb-Gehalt

Tabelle 4. Magnetische Daten von  $\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  aus Neutronenbeugungsuntersuchungen

$hkl$	Typ	$\text{MnNb}_2\text{O}_6$		$\text{Mn}(\text{Nb}_{0,85}\text{Ta}_{0,15})_2\text{O}_6$		vgl. Tabelle 3	$\text{MnTa}_2\text{O}_6$	
		$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{ber}}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{ber}}$		$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{ber}}$
010	G	248	250	194	216		157	159
110	A	24	22	47	43		163	188
101	G	346	334	322	293		241	233
210	G	160	169	140	145		102	107
201	A	1	5	3	9		66	42
$\gamma_{\text{Mn}}$		0,1903		0,1865		0,1769	0,1735	
$\varphi_a(^{\circ})$		$13 \pm 4$		$19 \pm 3$		$35,4 \pm 1$	$40 \pm 2$	
$S(T=2\text{K})$		1,99		2,10		—	2,12	
$S(T=0\text{K})$		$2,2 \pm 0,2$		$2,3 \pm 0,2$		$2,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,2$	

für alle Oktaeder beim Wolframit von Schicht zu Schicht parallel zueinander stehen, resultieren kollineare magnetische Strukturen. Beim Trirutil wird diese Bindungsrichtung dagegen durch die  $4_1$ -Schraubenachse von  $a/b$ -Schicht zu  $a/b$ -Schicht (in dessen Aufstellung) jeweils um  $90^\circ$  gedreht. Eine demzufolge zu erwartende orthogonale magnetische Struktur konnte beim  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  gefunden werden (Weitzel & Klein, 1974).

Auch die verkantete magnetische Struktur  $G_x A_z$  der Mn-Columbite ist so erklärbar. In der Columbitstruktur sind die erwähnten M–O-Bindungsrichtungen von  $b/c$ -Schicht zu  $b/c$ -Schicht so miteinander gekoppelt, dass diese Bindungsrichtungen von  $A$ -Schicht zu  $A$ -Schicht gekreuzt zueinander stehen (Fig. 1). Geht man von der  $G_x$ -Komponente aus und dreht deren Momente innerhalb der  $a/c$ -Ebene aus der  $a$ -Richtung heraus in Richtung der jeweiligen M–O-Bindungsrichtung, so ist die resultierende  $z$ -Komponente genau vom beobachteten Typ  $A_z$ . Die Mn-Oktaeder sind aufgrund von Raumtemperaturmessungen mit steigendem Nb-Gehalt zunehmend verzerrt (Weitzel, 1976b). Darin wird die Ursache für die Abnahme des Verkantungswinkels mit zunehmendem Nb-Gehalt zu suchen sein.

Die  $A_z$ -Komponente ist bekanntlich mit der Symmetrie der  $G_x$ -Komponente verträglich (Weitzel, 1971), so dass auch die magnetische Struktur  $G_x A_z$  die magnetische Raumgruppe  $Pb'cn$  besitzt. Zu ihr gehört die magnetische Punktgruppe  $m'mm$ , die einen magneto-elektrischen Effekt zulässt. Beim  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  wurde dieser nachgewiesen und damit die magnetische Punktgruppe  $m'mm$  erlaubt (Holmes *et al.*, 1972); die  $A_z$ -Komponente wurde dabei nicht diskutiert. Sie ist allerdings auch mit Hilfe des magneto-elektrischen Effektes nicht nachweisbar, da sie die Symmetrie nicht verändert.

Die Spinquantenzahlen liegen mit 2,2–2,5 unter dem theoretischen Wert von 2,5 für das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion; sie sind aber von derselben Grösse, wie sie beim  $\text{MnWO}_4$  mit 2,2 gefunden wurde (Weitzel, 1970b). Es kämen für die Erniedrigung Kovalenzeffekte infrage, ebenso wie

eine möglicherweise übersehene  $y$ -Komponente. Um die Symmetrie der magnetischen Struktur nicht zu stark zu erniedrigen, käme nur eine  $C$ -Komponente infrage ( $S_1 = S_2 = -S_3 = -S_4$ ). Diese ergäbe einen sehr starken 100-Reflex, der nicht beobachtet wurde. Die niedrigersymmetrische magnetische Raumgruppe  $P2_1cn$  gehört zur magnetischen Kristallklasse  $2mm$ , die sich durch den magneto-elektrischen Effekt nicht von der magnetischen Punktgruppe  $m'mm$  unterscheiden liesse (Birss, 1966). Eine  $G_y$ -Komponente, die zu monokliner Symmetrie führen würde, muss ausgeschlossen werden; sie ergibt für die  $G$ -Typ-Reflexe der Einkristalluntersuchung steigende  $R$ -Werte:  $R=0,062$  ( $\varphi_a=5^\circ$ ),  $0,079$  ( $10^\circ$ ) und  $0,127$  ( $20^\circ$ ).

Herrn Professor H. Schröcke danken wir vielmals für die Darstellung der Pulververproben. Weiter danken wir der Gesellschaft für Kernforschung, Abt. RBT/KTB, Karlsruhe, für die Bereitstellung eines Strahlrohres am FR2 und eines Arbeitsplatzes sowie dem BMFT für finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

#### Literatur

- ATOJI, M. (1965). *Nucl. Instrum. Meth.* **35**, 13–32.  
 BIRSS, R. R. (1966). *Symmetry and Magnetism*. Amsterdam: North Holland.  
 HOLMES, L. M., BALLMAN, A. A. & HECKER, R. R. (1972). *Solid State Commun.* **11**, 409–413.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Band IV. Kap. 3.2. Birmingham: Kynoch Press.  
 KLEIN, S. & WEITZEL, H. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 54–59.  
 WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27–37.  
 WEITZEL, H. (1970a). *Solid State Commun.* **8**, 2071–2072.  
 WEITZEL, H. (1970b). *Z. Kristallogr.* **131**, 289–313.  
 WEITZEL, H. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 119–127.  
 WEITZEL, H. (1976a). *Acta Cryst.* **A32**, 592–597.  
 WEITZEL, H. (1976b). *Z. Kristallogr.* Im Druck.  
 WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1973). *Solid State Commun.* **12**, 113–116.  
 WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 380–384.