

• 研究论文 •

PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN)和 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}-PbTiO₃ (PMNT)中几种局域结构与晶格形变的从头算研究

徐红兰^{a,b} 缪强^{*,a} 罗豪甦^b

(^a 南京大学化学化工学院 南京 210093)

(^b 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

摘要 建立了钙钛矿结构铌镁酸铅 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃(PMN)的 2×2×3 复晶胞模型; 采用 *ab initio* 方法讨论了 PMN 晶体各种可能构型的稳定性; 选取了 PMN 三种高、中、低稳定性的代表构型, 并对 Ti 替换 B 位离子后的结构进行了结构优化. 计算结果表明复晶胞刚性模型的最低和最高能量差约 0.74 a.u. (1940 kJ); Pb²⁺ 离子结构框架的形变是 PMN 晶格发生形变的主要因素; 在不考虑被替换离子电荷差异的情况下, MgO₆ 含量越少越有利于 Ti 离子替换 Nb 与晶胞的形变. PMNT 材料中构型的分布和局域形变取决于生长 PMNT 材料的工艺过程.

关键词 PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃(PMN); PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃(PMNT); *ab initio*; 局域结构; 晶格形变

Ab initio Study on Local Structure and Lattice Deformation in Selected PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN) and PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ (PMNT) Alloy

Xu, Honglan^{a,b} Miao, Qiang^{*,a} Luo, Haosu^b

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Perovskite models of supercell (2×2×3) were set up for PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PMN). *Ab initio* computations were performed for understanding the configuration distribution of PMN. The largest energy difference of the studied PMN supercell models was about 0.74 a.u. (1940 kJ). Pb²⁺ lattice distortion may be the main factor for the PMN system deformation. Less MgO₆ is favorable for Ti substitution of Nb. The configuration distribution and local deformation in lattice are dependent on the preparation process of PMNT.

Keywords PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃(PMN); PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃(PMNT); *ab initio*; local structure; lattice deformation

铁电体^[1]的研究始于 1920 年^[2], 法国人 Valasek 发现了罗息盐(酒石酸钾钠, NaKC₄H₄O₆·4H₂O)的特异介电性能, 自此出现了“铁电性”的概念. 钙钛矿型氧化物铁电体是为数最多的一类铁电体, 其通式为 ABO₃, AB 的价态可为 A²⁺B⁴⁺或 A¹⁺B⁵⁺. 典型的钙钛矿型结构如图 1 所示. 对钙钛矿型多元复合弛豫铁电体材料 PbMg_{1/3}-Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃(PMNT)的研究表明: PMNT 具有良好的压电性能, *d*₃₃ 超过 2000 pc/N, 机电耦合系数 *k*₃₃ 已达到 94%, 电场诱导应变可达到 1.7%^[3]. 1996 年以来, 罗豪甦等^[4,5]首次使用改进的 Bridgman 方法生长出大尺寸的

PMNT(单晶尺寸达到 Φ 40 mm×80 mm, 晶片尺寸达到 20 mm×20 mm), 引起了国际上的密切关注.

在 PMN 中的 B 位离子即主族元素离子 Mg²⁺与过渡族元素离子 Nb⁵⁺按 1:2 的比例相互随机掺杂. 离子电荷的差异和元素的替换效应共同作用导致 BO₆ 近八面体氧笼结构和电荷的较大差异, 并引起 A 位离子 Pb²⁺ 框架结构与 PbO₁₂ (图 2)局域电荷分布的变化和晶格形变. 在 PMN 和 PMNT 局域结构分布与性质关系的研究中, BO₆ (TiO₆, MgO₆ 和 NbO₆)近八面体氧笼结构已经有很多报道^[3,6]. 在 PMNT 中 Ti⁴⁺随机地替换 Mg²⁺/Nb⁵⁺, 在

* E-mail: cheminfo@nju.edu.cn

Received May 15, 2008; revised August 18, 2008; accepted September 12, 2008.

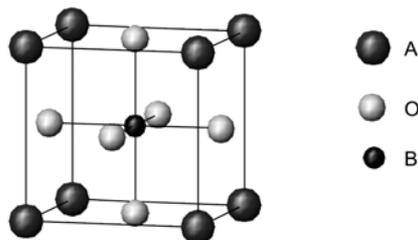
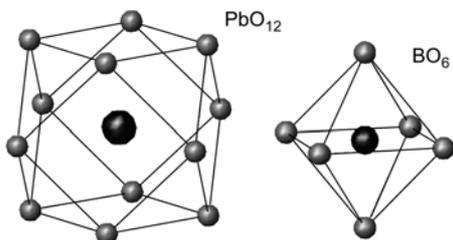


图1 钙钛矿结构的一个结构单元

Figure 1 Schematic view of a perovskite unit

B位离子框架结构中 TiO_6 与其相邻的6个 MgO_6 或 NbO_6 可以构成多种八面体近邻分布类型,例如 TiO_6 与6个 NbO_6 邻接或 TiO_6 处于4个 MgO_6 构成的平面中间上下为 NbO_6 等等.因此,PMNT中 BO_6 电荷的差异和元素的替换效应更复杂.

图2 PbO_{12} 和 BO_6 示意图Figure 2 PbO_{12} and BO_6 units in perovskite

由于B位离子互掺杂结构模型较复杂,铁电体理论对PMNT的研究很少,我们之前已报道了掺杂型铁电体 PbZrTiO_3 (PZT)极化性能研究^[7],本文采用从头算软件CPMD对铌镁酸铅(PMN)晶体的各种可能构型进行计算,通过Ti替代PMN晶体三种代表构型中B位离子来讨论PMNT中局域结构与形变的关系,分析 BO_6 空间分布差异和 Pb^{2+} 离子框架结构.本文仅考虑Ti元素替代所产生的局部空间形变, BO_6 电荷的差异引起的局部空间形变将另文讨论.

1 计算方法与模型

Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)^[8]是由Car和Parrinello提出的一种基于第一性原理的、能够在有限温度下模拟的计算方法.从本质上来讲,CPMD采用变分原理描写基态波函数,密度泛函理论(DFT)描写电子的基态.由于CPMD在化学复杂体系计算的精确性,极大地拓宽了密度泛函理论计算的应用范围,并已证明了它在各种物理和化学计算中的有效性^[7].

本文采用CPMD程序的3.9版和Goedecker局域密度近似赝势^[9]对各种可能构型的PMN晶体分别进行计算.晶胞模型采用文献[10]中的晶胞参数:以Pb为顶点、Mg/Nb为中心,温度300 K,立方晶胞,空间群 $Pm3m$, $a = 4.033 \text{ \AA}$.为保证Mg/Nb比为1/2,建立 $2 \times 2 \times 3$ 的复晶胞如图3所示,计算在SGI3800上进行.

为比较Ti替换B位离子对PMN晶胞造成的影响,我们分别挑选了PMN晶体中的三种高、中、低稳定性的代表构型(构型I, II和III),将其中的一个Mg/Nb换成Ti,晶胞参数保持不变,模型如表1所示(记替换前的构型Orig,替换后构型Subst,以下同).分别对替换前后的构型进行结构优化和能量计算,计算过程中保持晶胞体积不变.

低能构型I有两个高对称的替换位:Subst1中Ti离子替换Mg离子,Ti离子周围的B位阳离子八面体(图4)ABCDEF六个顶点均为Nb;Subst2中Ti离子替换Nb离子,Ti离子周围的B位阳离子八面体ABCDEF六个顶点均为Mg.构型II:Ti离子替换Nb离子,Ti离子周围的B位阳离子八面体中ABCD平面顶点为Mg,上下EF顶点为Nb.构型III:Ti离子替换Nb离子,Ti离子周围的B位阳离子八面体的中间水平面ABCD顶点为Nb,上下顶点EF为Mg.

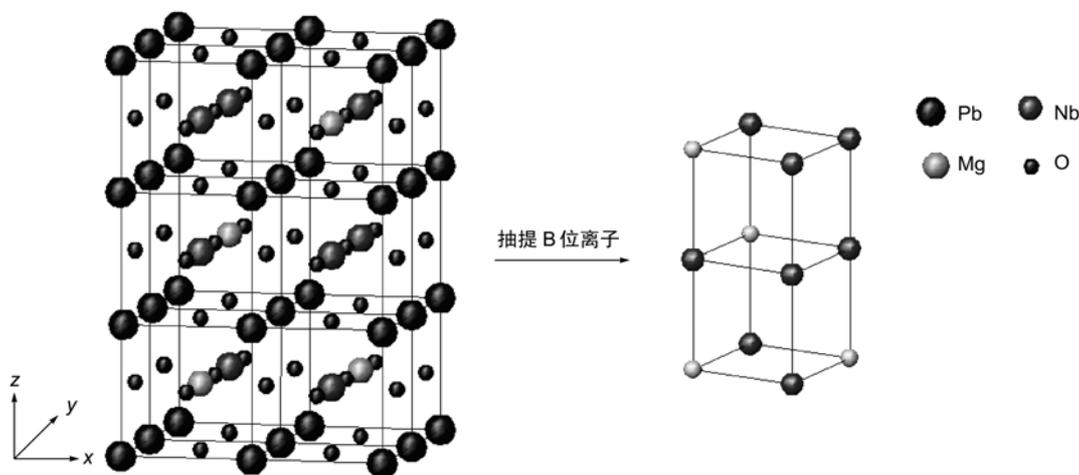
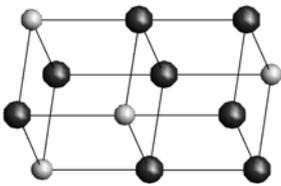
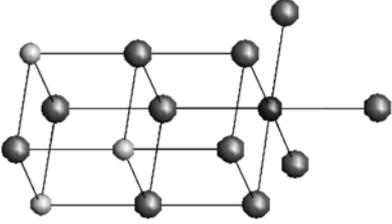
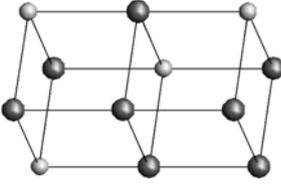
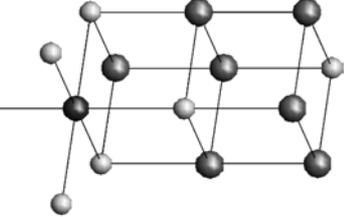
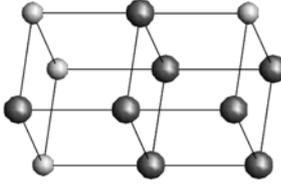
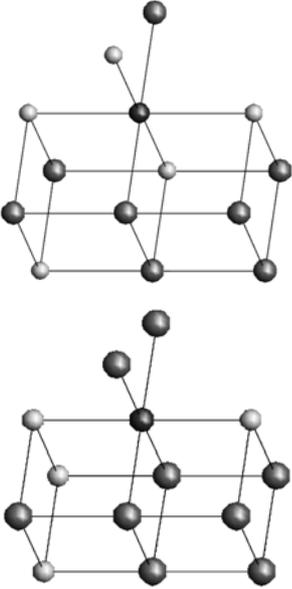


图3 PMN的复晶胞模型

Figure 3 $2 \times 2 \times 3$ supercell model for PMN

表 1 Ti 替换三种代表构型中 Mg/Nb 的示意图

Table 1 The scheme for three selected B-cations lattices and local configurations after Ti substituted Mg/Nb

No.	Orig ^a	Subst ^b
I		
II		
III		

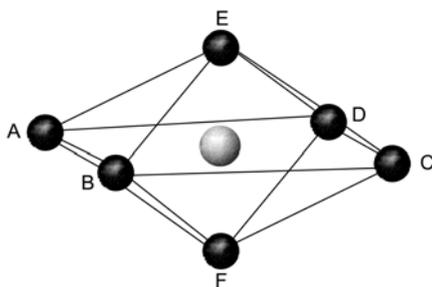
^aOriginal; ^bsubstituted.

图 4 B 位阳离子八面体示意图(中心位置为 B 位离子)
Figure 4 The scheme for a octahedron consisted B-cations

2 结果与讨论

2.1 PMN 可能构型的 Boltzmann 分布

首先讨论刚性结构近似下 PMN 中 Mg, Nb 构型分布

与能量的关系. 计算结果表明 $2 \times 2 \times 3$ 复晶胞的最低和最高能量分别为 -658.9547647 a.u. 和 -658.2151688 a.u. 各可能构型按其总能量高低分成 22 组(每组能量差异不大于 6×10^{-5} a.u.). 在 PMN 晶体中 22 组构型的玻尔兹曼分布(式 1)如图 5 所示.

$$\beta = \lambda \exp\left(-\frac{E_i - E}{12RT}\right) \quad (1)$$

其中, E 是 PMN 所有可能构型中最稳定构型的能量, λ 为常数项.

PMN 晶体中, 第 1 组构型约占 23%, 第 2 组至第 6 组构型约占 50%, 剩下的 16 组构型约占 27%.

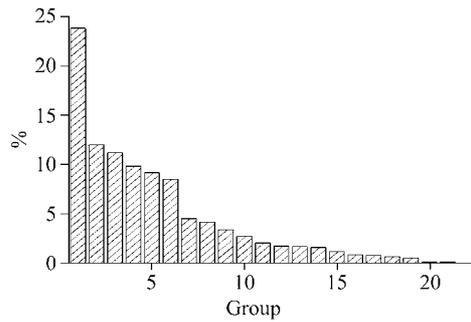


图5 22组构型在PMN晶体中的玻尔兹曼分布

Figure 5 The Boltzmann configuration distribution of in PMN

2.2 三种代表构型

三种代表构型的选取: 高稳定性构型 I 选自第一组, 中高稳定性构型 II 选自第二组, 低稳定性构型 III 选自第十七组. Mg/Nb 构型见表 1 中 Orig. 三种代表结构复晶胞内部结构优化后有微小的形变(表 3 和图 6). 构型 I, II, III 的 Pb^{2+} 离子结构框架在 x, y, z 方向上均有不同程度的形变(构型 I 在 z 方向上压缩了 0.206 \AA , 在 x, y 方向上的形变量较小; 构型 II 在 x, y, z 方向上形变量分别为 $0.364, 0.454, 0.294 \text{ \AA}$, 构型 III 在 x, y, z 方向上形变量分

表2 三种代表构型复晶胞能量

Table 2 Supercell energies of ideal perovskite and optimized structure for three selected configurations

Configuration	Ideal perovskite/a.u.	Opt./a.u.	Δ /a.u.
I	-658.9547643	-659.2461973	-0.29143303
II	-658.912966	-659.2466025	-0.33363654
III	-658.7459489	-659.2412696	-0.49532071

Δ : 结构优化后能量变化, $\Delta = E(\text{opt}) - E(\text{ideal perovskite})$.

表3 构型 I, II 和 III 结构优化前后 Pb, Mg/Nb, O 分别在 x, y, z 方向发生的形变

Table 3 The lattice deformation of configurations I, II and III

No.			$x/\text{\AA}$	$y/\text{\AA}$	$z/\text{\AA}$	
I	Pb	ideal ^a	4.033	4.033	8.066	
		opt ^a	3.978	4.027	7.860	
		Δ	-0.055	-0.006	-0.206	
	Mg/Nb	ideal	4.033	4.033	8.066	
		opt	3.956	4.036	8.053	
		Δ	-0.074	0.003	-0.013	
	O	ideal	2.0165	2.0165	8.066	
		opt	1.9761	2.1624	7.937	
		Δ	-0.0404	0.1459	-0.129	
	II	Pb	ideal	4.033	4.033	8.066
			opt	3.669	3.579	7.772
			Δ	-0.364	-0.454	-0.294
Mg/Nb		ideal	4.033	4.033	8.066	
		opt	4.079	4.021	8.002	
		Δ	0.046	-0.012	-0.064	
III	O	ideal	2.0165	2.0165	8.066	
		opt	1.6312	1.9687	7.984	
		Δ	-0.3853	-0.0478	-0.082	
	Pb	ideal	4.033	4.033	8.066	
		opt	3.580	3.903	7.639	
		Δ	-0.453	-0.130	-0.427	
Mg/Nb	ideal	4.033	4.033	8.066		
	opt	4.031	4.031	8.070		
	Δ	-0.002	-0.002	0.004		
O	ideal	2.0165	2.0165	8.066		
	opt	2.1420	2.3907	8.044		
	Δ	0.1255	0.3742	-0.022		

^a 表中 ideal 表示理想钙钛矿, opt 表示优化后结构.

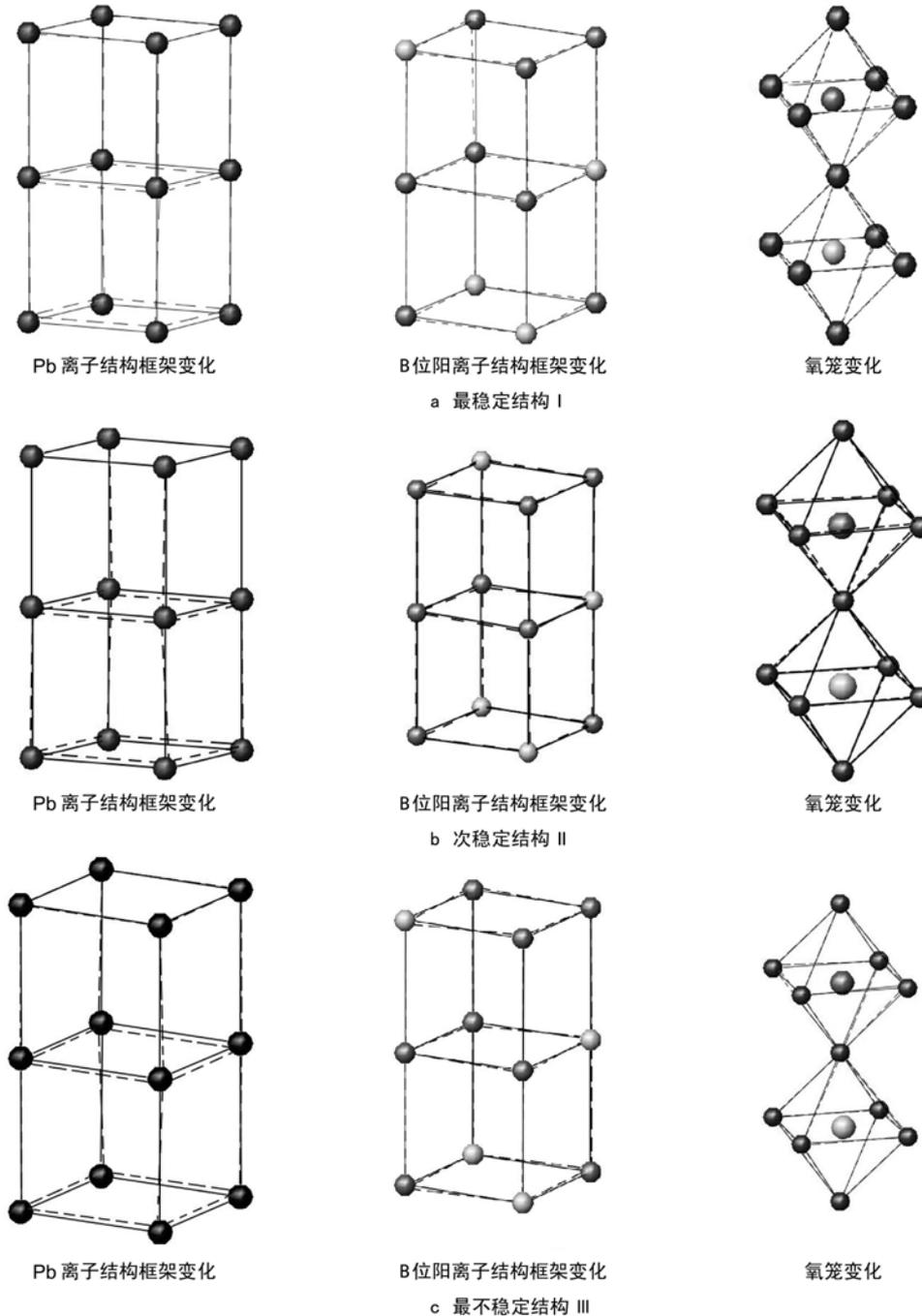


图 6 复晶胞内部结构优化前后 PMN 三种代表结构的变化

实线为理想钙钛矿结构, 虚线为优化后结构

Figure 6 The geometry of Pb^{2+} , B-cations, BO_6 cages in supercell for three selected configurations of PMN
dashline: optimized supercell from ideal perovskite

别为 0.453, 0.130, 0.427 Å); B 位离子结构框架几乎没发生形变. BO_6 氧笼正八面体对称性改变: 构型 I 沿 y - z 平面(见图 3) 45° 方向, 构型 II 沿 x 方向, 构型 III 沿 x - y 平面约 250° 方向.

比较 Pb^{2+} 和 B 位离子结构框架形变可见: Pb^{2+} 离子框架的形变比 B 位离子框架的形变大, 即 Mg/Nb 离子分布构型对 Pb^{2+} 离子框架比 B 位离子框架敏感. 在理想压电结构^[6]中, A 位和 B 位阳离子局域环境的不同可以用来解

释 A, B 位离子结构框架的形变方向的差异. Pb 原子与 12 个次近邻氧原子构成 PbO_{12} 氧笼(图 2), B 位原子与 6 个最近邻氧原子构成 BO_6 氧笼. 在 PMN 中 B 位阳离子是 Mg 和 Nb 相互掺杂的, 破坏了 BO_6 氧笼的对称性, PbO_{12} 氧笼的对称性也随之受其影响. Pb—O 距离较 B—O 大, Pb^{2+} 离子受氧笼结构束缚小且 Pb^{2+} 比 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 更易形变, 更易极化. 因此 Pb^{2+} 离子框架比 B 位离子框架易形变.

2.3 Ti 替换 Mg/Nb 对晶胞能量的影响

表 4 中替换能 ε_r : Ti 替换后的模型 I-Subst1, I-Subst2, II-Subst 和 III-Subst 与构型 I, II 和 III 的能量差; 形变能 ε_d : 结构优化后的模型 I-Subst1, I-Subst2, II-Subst 和 III-Subst 与其理想钙钛矿构型的能量差; 替换效应能 $\varepsilon_e = \text{替换能 } \varepsilon_r + \text{形变能 } \varepsilon_d$.

模型 I-Subst1 是 Ti 替换 Mg, TiO_6 与其相邻的六个八面体顶点 BO_6 均为 NbO_6 . 模型 I-Subst2, II-Subst 和 III-Subst 均为 Ti 替换 Nb. I-Subst2 中 TiO_6 与其相邻的六个 BO_6 均为 MgO_6 ; 模型 II-Subst 中 TiO_6 相邻的 ABCD 平面顶点(见图 4)为 MgO_6 , 上下 EF 顶点为 NbO_6 ; III-Subst 中 TiO_6 相邻的 ABCD 平面顶点 NbO_6 , 上下顶点 EF 为 MgO_6 .

由表 4 可见, 当 Ti 替换 Nb 时, 模型 III-Subst 替换能最小, II-Subst 次之, I-Subst2 最大; 形变能也有相同的顺序, 即 $\text{I-Subst2} > \text{II-Subst} > \text{III-Subst}$. 因此, 替换效应的大小顺序为 $\text{I-Subst2} > \text{II-Subst} > \text{III-Subst}$.

三种 Ti 替换 Nb 的模型中 MgO_6 含量的顺序为 $\text{I-Subst2} > \text{II-Subst} > \text{III-Subst}$. 在不考虑被替换离子电荷差异的情况下, MgO_6 含量越少越有利于 Ti 离子替换与晶格的形变(表 4), 即越有利于 PMNT 中 Ti 替换 Nb. 若按总能量排序: Ti 替换 Nb 前复晶胞总能量的顺序为 $\text{I-Subst2} > \text{II-Subst} > \text{III-Subst}$, Ti 替换 Nb 后复晶胞总能量的顺序为 $\text{II-Subst} > \text{I-Subst2} > \text{III-Subst}$. 由此可见, PMNT 材料中 I-Subst2, II-Subst, III-Subst 的分布是按替换效应能顺序还是按总能量顺序依赖于生长 PMNT 材料的工艺过程.

2.4 PMN 构型 I 与 PMNT 模型 I-Subst1 的局域形变

复晶胞内部结构优化后代表构型 II 和 III、模型 I-Subst2, II-Subst 和 III-Subst 的变形很小, 而模型 I-Subst1 的变形较大. 本文仅讨论由代表构型 I 和模型 I-Subst1 产生的 PMN, PMNT 内部空间不均匀性.

结构优化后 PMN 代表构型 I 的 B 位离子框架在 x, y, z 三个方向上偏离理想钙钛矿晶格不大, 但是 Pb^{2+} 离子框架在 x, y, z 方向上的形变(压缩或延伸)都大于 0.14 \AA (见表 5 中 Δ_1). PMN 中 B 位离子 Mg, Nb 的相互掺杂使得 PMN 偏离理想钙钛矿晶格, 造成 PMN 内部形变不均匀.

与 PMN 代表构型 I 比较(见表 5 中 Δ_2), Ti 替换 Mg 后 I-Subst1 的 B 位离子框架在 z 方向上延伸和 x 方向上压缩, y 方向上的形变不明显; Pb^{2+} 离子框架在 x 方向上延伸和 y 方向上的压缩都大于 0.2 \AA , 在 z 方向上的压缩为 0.176 \AA . PMNT 中的 Ti 替换改变了 PMN 中的局域形变环境.

由图 7 可以看出, Ti 替换 Mg 后 I-Subst1 的 A 位 Pb^{2+} 离子结构框架发生弯曲, B 位离子结构框架在 x - y 平面上(见图 2)稍有倾斜; 氧笼沿 z 轴偏转与 x - y 平面形成一个小的角度. 与钙钛矿型理想晶格比较(见表 5 中 Δ_3), 模型 I-Subst1 的 B 位离子框架形变主要在 z 方向上(延伸 0.12 \AA), x, y 方向上变化不大; Pb^{2+} 离子框架形变主要在 y 方向上(压缩 0.361 \AA), x, z 方向上变化不大. 由此可见, PMNT 的局域形变依赖于生长 PMNT 材料的工艺过程.

3 结论

本文采用密度泛函理论, 通过对 PMN 各种构型的波函数优化和结构优化, 从物质结构的角度, 得出以下结论:

所有 PMN 晶体模型中, PMN $2 \times 2 \times 3$ 复晶胞刚性模型的最低和最高能量 -658.9548 和 -658.2152 a.u. , 能量差约 0.74 a.u. (1940 kJ).

对 PMN 晶体的三种代表构型进行了结构优化的计算结果表明 Pb^{2+} 离子结构框架的形变是 PMN 晶胞发生形变的主要因素.

在不考虑被替换离子电荷差异的情况下, MgO_6 含量越少越有利于 Ti 替换 Nb 与晶格的形变. 替换效应能的大小顺序为 $\text{I-Subst2} > \text{II-Subst} > \text{III-Subst}$, 复晶胞总能量的顺序为 $\text{II-Subst} > \text{I-Subst2} > \text{III-Subst}$. PMNT 材料中, I-Subst2, II-Subst, III-Subst 的分布是按替换效应能顺序还是按总能量顺序依赖于生长 PMNT 材料的工艺过程.

PMN 中 B 位离子 Mg, Nb 的相互掺杂使得 PMN 偏离理想钙钛矿晶格, 造成 PMN 内部形变不均匀. PMNT 中的 Ti 替换改变了 PMN 中的局域形变环境. 局域形变可以由模型 I-Subst1 与 PMN 的代表构型 I 比较或者与钙钛矿型理想晶格比较取决于生长 PMNT 材料的工艺过程.

表 4 替换后三种代表构型的替换能 ε_r 、偏离钙钛矿理想晶格的形变能 ε_d 、替换效应能 ε_e

Table 4 Energy changes ε_r , ε_d , and ε_e and total energy ε_t for Ti substituted in three selected configurations of PMN

Model	替换能 ε_r /(a.u.)	形变能 ε_d /(a.u.)	替换效应能 ε_e /(a.u.)	总能量 ε_t /(a.u.)
I-Subst1	-2.69874	-0.288806	-2.98755	-661.942310
I-Subst2	1.658138	-0.094218	1.56392	-657.390844
II-Subst	1.642824	-0.145049	1.497775	-657.415191
III-Subst	1.616873	-0.219684	1.397189	-657.348760

ε_r : substitution energy; ε_d : deformation energy; ε_e : $\varepsilon_r + \varepsilon_d$; total energy change for Ti substitution.

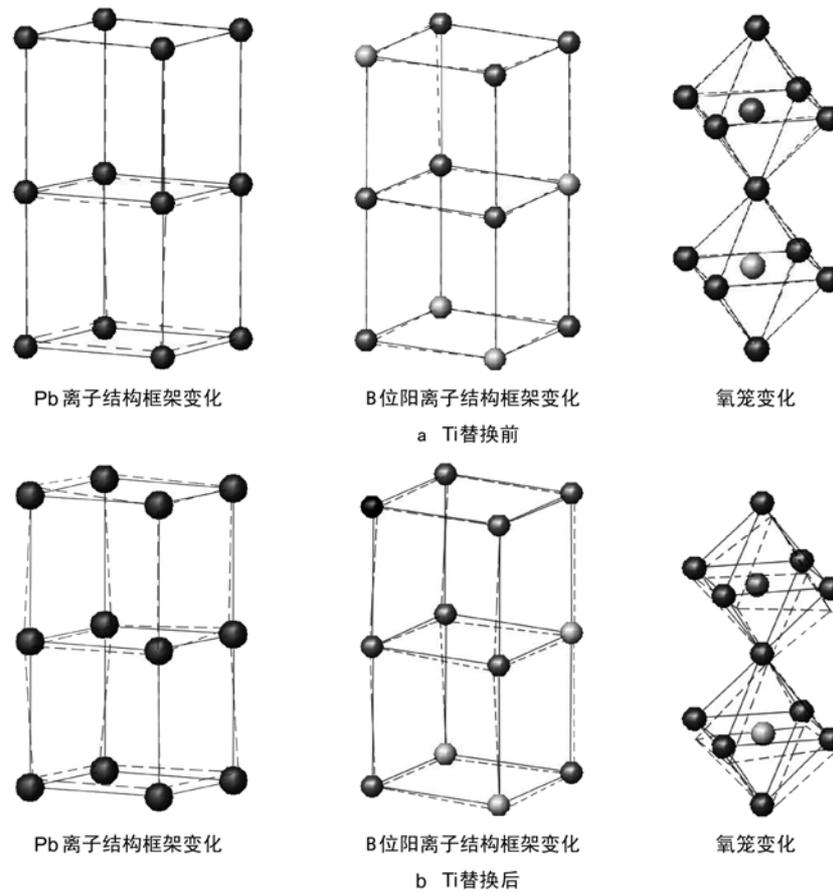


图 7 构型 I: Ti 替换前后 Pb^{2+} 离子框架、B 位离子框架和氧笼位置变化
实线为理想钙钛矿结构, 虚线为优化后结构

Figure 7 The geometry of Pb^{2+} , B-cations, BO_6 cages in supercell for configuration I and model I-Subst1 after Ti substituted in PMN
dashline: optimized supercell from ideal perovskite

表 5 Ti 替换 Mg 前后模型 I 中 B 位阳离子和 Pb^{2+} 离子框架在 x, y, z 方向上的形变
Table 5 The lattice deformation of configurations I and model I-Subst1 after Ti substituted in PMN

	No.	$x/\text{\AA}$	$y/\text{\AA}$	$z/\text{\AA}$
B-cations	Ideal lattice ^a	4.033	4.033	8.066
	I ^a	4.069	4.010	8.069
	I-Subst1 ^a	3.959	4.063	8.186
	Δ_1^b	0.036	-0.023	0.003
	Δ_2^b	-0.110	0.053	0.117
	Δ_3^b	-0.074	0.03	0.12
Pb	Ideal lattice ^a	4.033	4.033	8.066
	I ^a	3.849	3.891	8.226
	I-Subst1 ^a	4.065	3.672	8.050
	Δ_1^b	-0.184	-0.142	0.16
	Δ_2^b	0.216	-0.219	-0.176
	Δ_3^b	0.032	-0.361	-0.016

^a表示离子间距离; ^b表示形变.

致谢 感谢南京大学高性能计算中心提供 SGI3800 机时.

References

- 1 Shulov, L. A. *J. Phys. Soc. Jpn. Supplement* **1970**, *24*, 38.
- 2 Zhong, W.-L. *Ferroelectric Physics*, 1st ed., Science Press, Beijing, **1998**, pp. 7~9, pp. 366~367 (in Chinese).
(钟维烈, 铁电物理学, 科学出版社, 北京, **1998**, pp. 7~9, pp. 366~367.)
- 3 Zhong, W.-Z.; He, C.-J.; Zhang, X.-H.; Luo, H.-S.; Hua, S.-K. *J. Synthetic Crystals* **2006**, *35*, 1163 (in Chinese).
(仲维卓, 赫崇军, 张学华, 罗豪甦, 华素坤, 人工晶体学报, **2006**, *35*, 1163.)
- 4 Luo, H. S.; Xu, G. S.; Wang, P. C.; Yin, Z. W. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2000**, *39*, 5581.
- 5 Luo, H. S.; Xu, G. S.; Xu, H. Q.; Wang, P. C.; Yin, Z. W. In *Proceeding of the 2000 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Vol. 2, Eds.: Streiffer, S. K.; Gibbons, B. J.; Tsurumi, T., Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, **2001**, p. 667.
- 6 Ilya, G.; Valentino, R. C.; Andrew, M. R. *Nature* **2002**, *419*, 909.
- 7 Xiao, Z.-Q.; Miao, Q.; Luo, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1209 (in Chinese).
(肖正泉, 缪强, 罗豪甦, 化学学报, **2006**, *64*, 1209.)
- 8 CPMD, Copyright IBM Corp **1990~2004**, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart **1997~2001**.
- 9 Kari, L.; Alfredo, P.; Roberto, C.; Changyol, L.; David, V. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 10142.
- 10 Lebedinskaya, A. R.; Kupriyanov, M. F.; Skulski, R. *Mater. Sci. Eng., B* **2001**, *83*, 119.

(A0805152 Lu, Y.; Zheng, G.)