

鉄はなぜ磁石か？

物理学専攻電子物性物理学講座 大川房義

はじめに¹

その温度より低い温度で磁石となる温度はキュリー温度と呼ばれ、通常 T_c と記される。たとえば、1 図に示した強磁性を示す鉄のキュリー温度は摂氏約 800 度であり、 $T_c \simeq 800^\circ\text{C}$ 以下で磁石になる。1 図に示したフェリ磁性をしめす磁鉄鉱（マグネタイト、 Fe_3O_4 ）も鉄と同じくらい高い $T_c \simeq 600^\circ\text{C}$ を持つ。室温である摂氏約 20 度では、鉄も磁鉄鉱も、もちろん磁石である [1]。したがって、人が磁石の存在に気づいたのはかなり早い。たとえば、紀元前 4000 年頃の古代中国人は今で言うコンパスの役割を果たす鉱物があることを知っていたらしい [2]。古代ギリシャ人も磁石の存在を知っていた。磁石に関連した英語として、magnets（磁石）、magnetism（磁性）等がある。これはギリシャのマグネシアの地名に由来する。マグネシア地方では磁鉄鉱（マグネタイト）を産出する。私が講義で使った教科書 [3]によると、「（マグネシア

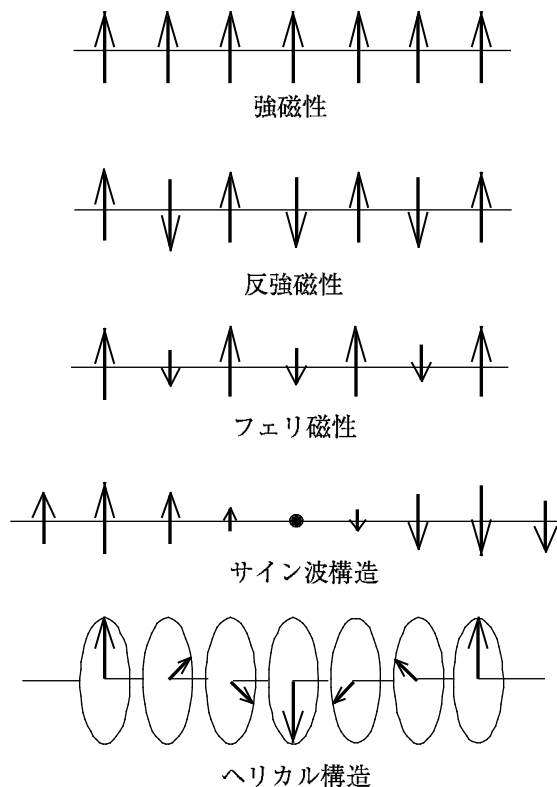


FIG. 1. いろいろな磁石の磁気構造。ここで矢印は結晶中で一方向に進んだ時の各磁性イオンでの磁化の大きさと向きを表す。磁石には、鉄のように磁化の向きが一方向に揃った強磁性体の他に、隣のイオンでは磁化の向きが反平行になっている反強磁性体、反強磁性体の特殊な場合で向きの異なる磁化の大きさの異なるフェリ磁性体、また場所ごとに磁化の大きさが三角関数的に波打っているサイン波構造（スピン密度波）の磁性体、一方向に進んでいくとき磁化の向きが螺旋状に回転しているヘリカル構造の磁性体、等がある。サイン波構造は金属の磁性体（典型的な遷移電子磁性体）で現れることがあり、ヘリカル構造は絶縁体の磁性体で現れることがある。

¹専門外の方が読むのを前提に書いたが、残念ながら、専門的にならざるを得ない所が多くなってしまった。本稿では青と黒の二種類（この赤も数えれば三種類？）の活字を用いた。黒の部分は専門的なところで読み飛ばして下さってもよいと思う。ご質問があれば、お気軽に質問して頂きたい。（e-mail: fohkawa@phys.sci.hokudai.ac.jp）参考文献と注釈は最後に纏めて載せた。

この文章は、北海道大学理学部ホームページのサイエンストピックスに掲載したものを、手直したものである (http://www.sci.hokudai.ac.jp/science/H13_08/buturi/itinerant-electron.pdf)

に住む) 羊飼いまグネスの靴の先と杖の先は、彼が羊の群のを草原で放牧している間、磁石の台地にしっかりとへばりついてた」そうである。マグネスの住むマグネシア地方から産出する鉱物ということで磁鉄鉱はマグネタイトと呼ばれるようになったということだろう。

19 世紀の終わりから20 世紀初頭において、物理学の世界では大変革があった。惑星の運行等の説明で大成功をおさめたニュートン (古典) 力学が、特に、宇宙規模の大きなスケールでの現象や原子スケールの小さな世界の現象においては破綻していることを知り、私達の住む世界 (宇宙) をより正確に記述する新たな力学体系として相対論的力学と量子力学が作られた。磁石の問題は本質的に量子力学の問題であり、その根本で相対論に基づくので [4]、現象論的研究や応用研究を別にした理学的な理論研究は量子力学と相対論という2つの体系が作られた 20 世紀初頭に始まった。

絶縁体の磁石と金属の磁石

磁石の持つ性質を磁性と呼ぶ。磁性の起因は電子がスピンと呼ばれる量子力学的量を持つことに由来する。スピンのイメージとしては、極めて小さな磁石と思って欲しい [5]。電気についてのクーロンの法則にしたがい、異なる符号の電荷間には引力が、同じ符号の電荷間には反発力 (斥力) が働く。電子は負の電荷を持つので、近づいた電子の間には強い反発力が働く。互いに反発しあう多数の粒子が隙間がないほど詰まれば動けなくなるように、この反発力のために電子が動けなくなることがある。これを電子が多体効果のために局在するという [6]。局在した電子のスピンの方向が

揃い磁石になったのが、絶縁体の磁石である [7]。電子の動き回る自由度を無視するという簡略化をしたうえで、絶縁体磁性についてはほぼ理解出来ている。電子スピンの平均値を磁化と呼ぶ。量子力学過程から生じる磁氣的交換相互作用により、強磁性体と呼ばれる磁石の場合は 1 図のように隣り合うイオン上の電子の磁化が平行になった方がエネルギーが低くなり系が安定化する。一方、鉄は金属であり磁性を担う電子は動き回っている。ここで紹介するトピックスでは、動き回る電子の磁性、遍歴電子磁性という問題である。

パウリの排他率

なぜ、強磁性や反強磁性といった磁氣的状態のほうが非磁氣的状態よりエネルギーが低く安定の傾向があるかについては、大まかところは容易に答えられる。量子力学的粒子は電子や陽子といったフェルミ粒子と光子や中間子などのボーズ粒子に分類できる。フェルミ粒子である電子には、平行スピンの電子対は原理的な性質として同一サイトにこられないという性質がある。これをパウリの原理あるいはパウリの排他率と呼ぶ [8]。したがって、平行スピン対はフェルミ粒子の原理的な性質として避けあい、電氣的斥力効果によるエネルギー上昇を逃れている。いっぽう、反平行スピン対についてはパウリの排他率による避けあう効果がないので電氣的斥力効果によるエネルギー上昇が大きい。したがって、一つの場所に着目したばあい、スピンの異なる状態が混在しスピン分極が相殺されて磁化が零の非磁氣的状態より、スピンの一方向に分極し電子同士が自然に避けあい、零でない磁化のある磁氣的状態の方が電氣的斥力効果によるエネルギー上昇が少

なく、エネルギーが低く安定化する傾向がある。

なぜ難問か？

それではなぜ難問かと疑問に思うかもしれない。難問である最大の理由は互いに強く相互作用する多数の量子力学的粒子の集団を扱う問題、多体問題だからである。多体問題の厳密解を求めるのは特殊な模型以外は絶望的である。一般的な模型を信頼に足る正確な近似で解くのでさえ相当な難問である。

多体問題の出発点は、周囲の粒子の効果を平均化して扱うハートリー・フォック近似と呼ばれる平均場近似理論である。平均場近似では平均場と呼ばれる外場の中を運動する一粒子の問題（一体問題）に簡略化される。この簡略化があっても、平行スピンの二電子がパウリの排他率で避けあう効果は電子をフェルミ粒子として扱う限り極めて容易に正確に考慮できる。しかし、反平行スピンの二電子が電氣的斥力効果によって避けあうエネルギーの利得は、一体問題に簡略化した枠組みでは、全く考慮していない。したがって、平均場近似理論は過度と言って差し支えないほどに反平行スピンの混在しない磁氣的状態を依怙覇貢する理論である。信頼できる遍歴電子強磁性理論を作るには、平均場近似を格段に越えた近似で、あるいは厳密に、局所的な相関効果を正確に考慮することが必須になる。

遍歴電子強磁性の研究は長い歴史があるので、当然注目すべき（平均場近似を越えた）理論も多い。特に挙げるとすれば、Kanamori による T 行列近似理論 [9]、Nagaoka [10]、Mielke [11,12]、Tasaki [13] 等の特殊な模型で強磁性が出現することを厳密に示した

理論等が挙げられる。これ以外も含め、一連の研究により遍歴電子強磁性について大分理解されてきている。しかし、まだ解決とは言える段階ではない [14]。

高温超伝導理論との関連

1986 年に Bednortz と Müller によりそれまでの超伝導転移温度の世界記録であった摂氏マイナス約 250 度を約 20 度も超える摂氏マイナス約 230 度の超伝導物質が発見された。この発見がきっかけとなり、その後まもなく窒素が液化する温度、摂氏マイナス196度（絶対温度77度）以上で超伝導になる物質が数多く見いだされた。この転移温度の高い超伝導を物理の分野では高温超伝導と呼ぶ [15]。これらの超伝導物質は鉄の仲間（遷移金属）である銅を含む物質で磁性体に極めて近いところに分類できる。それまでの超伝導とはことなり、磁氣的機構による超伝導と考えられている。そのため、高温超伝導の発見がきっかけとなり、多体効果の理論研究のリバイバルが起きた。しかし発見後 10 年以上の活発な超伝導を視野にいれた多体効果の研究にもかかわらず、高温超伝導がなぜ起きるかという点で合意がないのは、遍歴電子磁性の問題が未解決であるところに一因がある。

磁石になるのを抑える効果

— 近藤効果 —

局所多体問題の典型問題として、強く相互作用をする電子を持つ磁性イオンがほぼ自由に動きまわる電子の海のなかに希薄に存在する系、希薄磁性合金系の問題がある。たとえば、金 (Au) のなかに磁性イオンで

ある鉄イオンが希薄に存在する合金系では、低温で温度の低下とともに電気抵抗が温度の関数として対数的に大きくなるなどの異常な物理現象が、1930 年台半ば頃から知られていた。この問題では磁性イオンは十分希薄で磁性イオン間の相互作用は無視でき、問題は全くの局所的な多体問題である。

希薄磁性合金系の問題は、1964 年の Kondo の論文 [16]により電気抵抗の対数異常は説明された。この論文がきっかけで、その後の活発な研究の対象となったので、近藤効果とも呼ばれる問題でもある [17]。近藤効果の問題は、10 余年に及ぶ研究で多体効果を扱う様々な理論手法の開発を生んだ後、1975 年に提案された Wilson の繰り込み群の理論、Nozière のフェルミ液体の現象論や Yamada-Yosida のフェルミ液体の微視的理論等によりほぼ解決された。たとえば、絶対零度では磁気的狀態は完全に抑えられる (Yosida の一重項基底狀態の理論)。温度の低下と共にこの抑える効果が強くなるため電気抵抗が対数的に増加し、絶対零度近くでは電気抵抗の増加はユニタリティ極限と呼ばれる理論的最大値で頭打ちになること等が明らかになった。そして、1980 年台には簡単なモデルについては厳密解まで見いだされており、ほぼ完全に解かれた問題である。

近藤効果の研究で解った最も重要な点は次の事実である。磁性イオン間の相互作用を全く無視しても、パウリの排他率のため磁気的狀態に近い狀態が実現する。しかし、局所相関効果をきちんと扱えば磁気的狀態の出現は抑えられる。我々は、この近藤問題の理論結果を遍歴電子磁性理論の出発点、局所相関を正確に扱った出発点、として使うことを考えた。そして、その上

で強磁性を引き起こす非局所的な駆動力を見いだせば信頼できる強磁性理論が構築出来ると考えた [18]。以下では多少専門的になり難しいと思うが、局所的な相関効果を正確に考慮する最近の我々の理論を紹介する。

近藤格子の理論

現実の系は 3 次元であるが、理論構成には空間次元が d 次元という超空間のなかに金属イオンが規則的に格子点に並んだ結晶を考える。するとすべての物理量は $1/d$ という因子がどのような巾で現れるかで整理できる。 $1/d$ という因子が現れない項、すなわち $1/d$ の巾が零次の項としては二種類しかない。周囲の電子のスピンの方向に分極したとき、分極と磁気的相互作用 (磁石の磁化構造に対応した磁気的交換相互作用と呼んだほうが正確である) の積として与えられる項を Weiss の分子場と呼ぶ。一つは、この Weiss の分子場である。磁気的交換相互作用は接近した電子のスピンを平行あるいは反平行に揃えようとし、磁気的狀態を引き起こす駆動力である。他の一つは、全て近藤問題で現れる項に対応し一つの金属イオン上の局所的相関効果を表す。この項は、磁気的狀態の出現を抑える。この二種類の項は、 $1/d$ の巾が零であるので、大きな空間次元の仮想的な系でも消えずに残る。一方、

$$\lim_{d \rightarrow +\infty} \frac{1}{d} = 0,$$

であるので、 $1/d$ という因子が現れる項は大きな空間次元の仮想的金属では消える。

この理論では、結晶格子を作る各磁性イオンの上で近藤効果で磁気的狀態を抑制している状態を出発点に

理論を構成しているので、物理的には近藤格子の理論と呼ぶべき理論である。そして、数学的には空間次元数の逆数による展開理論、 $1/d$ 展開理論である。

強磁性を引き起こす駆動力

— 二種類の磁氣的交換相互作用 —

多体系の電子は回りに他の電子との相互作用効果といういわば着物を着て運動している。この着物を着た電子を準粒子と呼ぶ [19]。一般に 2 粒子間の相互作用はボーズ粒子あるいはボーズ粒子的励起をキャッチボール (交換) することにより生じる [20]。我々はこのアイデアに倣い、準粒子の対励起 (ボーズ粒子的励起) を交換する過程から、磁氣的交換相互作用が生じることを示した。この磁氣的交換相互作用は、その強さが準粒子のバンド巾に比例するなど特異な性質を持ち、磁性研究の一世紀にも及ぶ歴史に拘わらず従来知られていない全く新しいものである [21]。

また超交換相互作用と呼ばれる磁氣的交換相互作用の存在が知られている。絶縁体反強磁性体の多くはこの超交換相互作用が原因である。そしてこの良く知られた超交換相互作用はこれまで絶縁体状態を仮定して導出されていたので、高温超伝導の起きる機構に関連して [15]、金属状態では働かないという主張がある。我々は、絶縁体状態という仮定なしに準粒子よりは格段に高いエネルギーを持つ電子の対励起の交換過程から超交換相互作用を導き、超交換相互作用が金属でも働くことを示した。

電子が結晶中でどのような状態に有るのかを指定するのにバンドという概念がある。1 枚のバンドのみ考えた場合、従来どおり、この超交換相互作用は反強磁

性的である。現実の鉄の仲間の磁性体では、複数枚のバンドが磁性出現に関与する。我々は複数のバンドを考えた場合、超交換相互作用が強磁性的になることを示した。特に、バンドの枚数が多い極限では、超交換相互作用は必ず強磁性的である。

強磁性がなぜ起きるかとの質問には、ここまでの議論から、我々の提案する 2 種類の強磁性的交換相互作用によって強磁性を引き起こそうとする効果と、近藤効果により強磁性を抑えようとする効果との、拮抗した 2 つの競合関係で決まると答えることができる。

キュリーワイス則

鉄などの強磁性体では、 $T < T_c$ の低温領域でのみ磁石 (強磁性状態) になり磁化 (M) が現れる。 $T > T_c$ の高温領域では磁石でなく (常磁性状態)、磁化はないが磁場 (H) を加えると磁場に比例した磁化が現れる。

$$\chi(T) = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{dM}{dH},$$

で定義される帯磁率 $\chi(T)$ を考えよう。絶縁体の磁石ばかりでなく金属の磁石においても、キュリー温度以上の温度では帯磁率はほぼ次のキュリーワイス則に従うことが知られている。

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c}.$$

ここで、 C はキュリー定数と呼ばれる。 $T \rightarrow T_c + 0$ での帯磁率の発散は、小さな磁場で大きな磁化が現れることを意味するので、 $T < T_c$ の温度領域では磁場

なしでも磁化が現れることは想像できると思う。キュリーワイス則の機構は強磁性の機構そのものと密接に関連している、と期待できる。

非局所的なスピン揺らぎのモード・モード結合効果が帯磁率のキュリーワイス則の機構として広く受け入れられている [22]。しかし、この機構は次の2点で疑問がある。第一の点は、この効果は非局所的であるが故に $1/d$ という因子を含む効果であり、大きな空間次元数の仮想的な金属では消えてしまう点である。大きな空間次元数でも強磁性は可能と考えられており、この機構の妥当性には疑問がある。帯磁率の発散は小さな磁場で大きな磁化が現れることを意味し、強磁性機構そのものと関連があるはずである。第二の点は、スピン揺らぎのモード・モード結合効果は強磁性の出現を抑える効果である点である。温度の低下に伴い帯磁率を抑える効果が小さくなるためキュリーワイス則を与えるとのシナリオには不自然さがある。

そこで、我々は新たに Weiss の分子場の温度変化が帯磁率のキュリーワイス則の機構であると提案した [23]。Weiss の分子場は非局所効果で唯一、 $1/d$ を含まない効果であり、大きな空間次元数の仮想的な系でも残る効果である。そしてなによりも重要な点は、Weiss の分子場機構は強磁性の出現を起こす効果、駆動力であることである。温度の低下に伴い帯磁率を増大させる効果としてキュリーワイス則を与える。

2つの機構のうち、いずれが現実の三次元系の強磁性体で効いているのか興味あるところであるが、我々が調べた範囲では Weiss の分子場機構が妥当との結

論である [23]。この結論は、強磁性発現の駆動力の一つでもある新しい磁氣的交換相互作用により生じる Weiss の分子場の示す温度依存性がキュリーワイス則の原因でもある、という自然な結論である。

さいごに

遍歴電子強磁性理論を紹介した。繰り返しになるが結論として、金属での強磁性は、二種類の強磁性的交換相互作用によって強磁性を引き起こそうとする効果と近藤効果により強磁性を抑えようとする効果との、拮抗した2つの競合関係で決まることを示した。

この理論枠組みで、たとえば具体的に鉄がなぜ磁石かとの問いに対して、どれほど答えられるか現在研究を進行させている。強磁性以外にも遍歴電子磁性には未解決の重要な問題が多い。遍歴電子磁性という難問の解決にどこまで近づけるのか、現在鋭意努力している所である。本稿で紹介した理論枠組み高温超伝導にも応用できることはもちろんである [24,25]。

参考文献と注釈

- [1] 通常の常温の鉄では磁化方向の異なる小さな領域、磁区ができていて、総和としての磁化は相殺していることが多い。磁石にするためには、この磁区をそろえる必要がある。何らかの原因で磁区による磁化の相殺が起きなければ、あるいは相殺を壊せば、私たちが手にする鉄は磁石である。たとえば磁石でこすった鉄釘は磁石になる。
- [2] 読んだ文献名、残念ながら、思い出せない。記憶を頼りに探したが、見つからなかった。

- [3] 「科学者と技術者のための物理学 III 電磁気学」、Raymond A. Seway 著、松村博之 訳、学術図書出版社
- [4] 磁性のきちんとした説明には、原子尺度の現象ではあるが、相対論も必要である。たとえば、スピンの存在は相対論的量子力学の枠内で示すことができる。磁化の方向は結晶軸とは無縁でない。これを磁気異方性と呼ぶ。磁気異方性の問題も相対論が絡んでいる。
- [5] スピンの比喩的説明として、電気を帯びた電子が自転して小さな(電)磁石になっているという描像が使われることがある。しかし、現時点での理解では電子は大きさのない質点として存在する。質点には自転という自由度はないので、自転という比喩は多少不適切なところがある。
- [6] この電子の局在現象も Mott-Hubbard の金属・非金属転移の問題として重要な問題であるが、ここでは割愛する。
- [7] 絶縁体になる機構としては多体効果による局在化の他に、バンド構造による絶縁体がある。例えば、ダイヤモンドが絶縁体であるのは、バンド構造のためである。バンド構造による機構では結晶の単位胞あたり奇数個の電子が存在する系は、金属と予言される。この予言から外れるものが、絶縁体の磁石には多い。これを説明する問題として、Mott-Hubbard の金属・非金属転移の問題がある。
- [8] 一つの量子状態を複数のフェルミ粒子が占めることは決してない。ここでは、場所とスピンで指定された一つの量子状態を 2 個の電子が、たとえ電子間に全く反発力のない仮想的な場合であっても、占めることは出来ないといっている。
- [9] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
- [10] Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
- [11] A. Mielke, J. Phys. **A24**, 3311 (1991); *ibid.* **A25**, 4335 (1992); Phys. Lett. **A174**, 443 (1993);
- [12] A. Mielke and H. Tasaki, Commun. math. phys. **158**, 341 (1993).
- [13] H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **69**, 1608 (1992); *ibid.* **73**, 1158 (1994); *ibid.* **74**, 4678 (1995).
- [14] Kanamori 理論による強磁性出現の条件は平均場近似による条件より格段に厳しくなっているが、一バンド模型でも強磁性が可能と結論している。一バンド模型で強磁性が可能との結論については疑問視する専門家が多い。たとえば、厳密な理論は Nagaoka 理論以外は多バンド模型を考えている。これらの特殊な模型についての厳密な理論は、現実に近いより一般的な模型にどれだけ拡張できるのか興味のあるところであり、この方向で研究されている。一バンド模型を扱う Nagaoka 理論については扱っている電子数の条件が特殊すぎて、より一般的な電子数の条件への拡張は難しいようである。
- [15] 昨年、うおの目を液体窒素で焼き凍傷を起こさせる治療を街の皮膚科で受けた。この時、液体窒素は家庭で使うようなポットに保存されていた。液体窒素の入手・取扱いは容易なのだ、あらためて驚いた。これまで絶対温度 4.2 度という液体ヘリウムで冷却していたのに比べ、絶対温度 77 度を大きく越えた温度で超伝導になる物質の開発により超伝導の利用が極めて容易になることは想像できると思う。この意味で絶対温度 77 度を越えることは画期的なことであり、日常生活の感覚では低温と呼ぶべき温度でも、やはり高温とよぶのが相応しいと思う。
- [16] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [17] 近藤効果の研究分野は、Kondo の論文に始まり、理論・実験分野ともに、我国の貢献が極めて大きかった研究分野であった。
- [18] 後で紹介する二種類の交換相互作用の起因には、やはり、パウリの排他率が絡んでいる。ただし、この場合は隣接する 2 つのイオン上でのパウリの排他率である。
- [19] 準粒子の実効的質量、有効質量、は一個の電子が単独でいる時の裸の電子質量よりかなり重くなれる。周期率表で通常、下部の欄外に示されている、希土類やアクチナイド類の合金の中には、有効質量が電子質量の千倍を超える合金もある。これは、重い電子系と呼ばれ活発な研究の対象になっているが、やはりここでは割愛する。
- [20] 例えば、原子核のなかで正の電荷を持つ陽子と中性の中性子を、陽子同士には電気的反発力があるにも拘わらず、原子核として結合させている核力は、Yukawa 理論が存在を予言した π 中間子の交換から生じる。陽子あるいは中性子が π 中間子(ボーズ粒子)を放出し、それを他の陽子あるいは中性子が吸収する過程から相互作用が生じる。この相互作用の及ぶ範囲は交換する粒子の質量に依るので、当時知られていた核力の到達範囲から、湯川先生は当時見いだされていなかった新粒子(π 中間子)の存在を質量も含め予言した。
- 電子スピンにはアップとダウンの 2 つの自由度がある。陽子と

中性子とは電荷に関連した性質以外はほぼ同じで、電荷の違いを無視すれば、陽子と中性子の自由度もアイソスピンと呼ばれる量子数のアップとダウンの自由度で表せる。アイソスピンのアップの状態が陽子であり、ダウンの状態が中性子である。ここで議論している磁気的交換相互作用における対励起の交換過程と中間子の交換過程とは類似のものである。

- [21] この性質により、重い電子系の一つである、 CeRu_2Si_2 合金系でのメタ磁性と呼ばれる効果での興味ある現象、ほとんど全ての物理量が準粒子のバンド巾に対応した一つの変数のみの関数で表現できるという、単一パラメータスケーリングの性質を説明する事ができた。つぎの文献を参照 H. Satoh and F. J. Ohkawa, Phys. Rev. B **57**, 5891 (1998); *ibid.* B **63**, 184401 (2001).
- [22] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer Series in Solid-State Sciences 56, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1985.
- [23] E. Miyai and F. J. Ohkawa, Phys. Rev. B **61**, 1357 (2000). 遍歴電子強磁性体での準粒子の状態密度はフェルミ準位近傍に鋭く狭いピークを持つ。一方、モードモード結合効果を提案している理論 [22] が考えている準粒子の状態密度はフェルミ準位近傍でほぼ平坦と仮定している。この論文では、フェルミ準位に鋭く狭いピークを持つ状態密度を考えると、驚くことに、モードモード結合効果はむしろキュリーワイス則を抑える方向に働いていることも示した。
- [24] 大川房義、日本物理学会誌 **55**, 535 (2000).
- [25] F. J. Ohkawa, J. Phys. Soc. Jpn. **69** Suppl. A 13, (2000).