

PACS numbers: 71.20.Ps, 71.55.Ht, 71.70.Ch, 78.30.Hv, 78.70.Dm, 79.60.Jv, 82.80.Pv

## **Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно модифицированных щелочными и редкоземельными металлами**

В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский\*, Н. А. Курган\*,  
Л. И. Карбовская\*, Е. И. Гетьман\*\*

*Винницкий национальный технический университет,  
Хмельницкое шоссе, 95,  
21021 Винница, Украина*

*\*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*\*Донецкий национальный университет,  
ул. Университетская, 24,  
83055 Донецк, Украина*

Исследовано влияние замещения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в решётке ванадатоапатита (по схеме  $2\text{Me}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{A}^+$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) редкоземельными и щелочными металлами на закономерности формирования электронного строения кристаллов. Установлено, что при модифицировании редкоземельными металлами замещение кальция происходит предпочтительно в  $\text{Ca}_{(2)}$ -позиции структуры апатита, а при изоморфном модифицировании щелочными элементами замещение происходит в обеих кристаллографических позициях. Обсуждается участие валентных и субвалентных атомных оболочек в образовании химических связей, анализируются данные об участии  $4f$ -электронов редкоземельных элементов в формировании структуры рентгеноэлектронных спектров и химических связей с атомами окружения.

Досліджено вплив заміщення йонів  $\text{Ca}^{2+}$  у ґратниці ванадатоапатиту (за схемою  $2\text{Me}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{A}^+$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) рідкісноземельними та лужними металами на закономірності формування електронної будови кристалів. Встановлено, що при модифікуванні рідкісноземельними металами заміщення Кальцію відбувається переважно в  $\text{Ca}_{(2)}$ -позиції структури апатиту, а при ізоморфному модифікуванні лужними елементами заміщення відбувається в обох кристаллографічних позиціях. Обговорюється участь валентних та субвалентних атомних оболонок в утворенні хемічних зв'язків, аналізуються дані про участь  $4f$ -

електронів рідкісноземельних елементів у формуванні структури рентгеноелектронних спектрів та хемічних зв'язків з атомами оточення.

The influence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions substitution with the rare-earth and alkali metals in the lattice of vanadate apatite (according to scheme  $2\text{Me}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{A}^+$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) on the regularities of the formation of crystals' electronic structure is studied. As established, in the case of modification with the rare-earth metals, the calcium substitution occurs preferably in  $\text{Ca}_{(2)}$ -position of the apatite structure, and at modifications with alkaline elements, the isomorphous substitution occurs in both crystallographic positions. The participation of the valence and subvalence atomic shells in the formation of chemical bonds is discussed, data on the participation of  $4f$ -electrons of rare-earth elements in formation of the structure of XPS spectra and chemical bonds with the atoms of the environment are analysed.

**Ключевые слова:** ванадатоапатит, изоморфное замещение, электронное и атомное строение, квантово-механическое моделирование, рентгеноэлектронные спектры, щелочные и редкоземельные металлы.

(Получено 5 декабря 2014 г.; окончат. вариант — 7 мая 2015 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

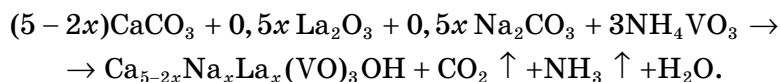
Одним из наиболее интересных вопросов, относящихся к апатитоподобным системам, является вопрос о воздействии допантов на их электронные свойства, поскольку соотношение количеств и типа атомов весьма заметно влияет на различные свойства базового материала [1], в частности, допирование РЗМ существенно меняет его оптические свойства [2].

Значительная «рыхлость» кристаллической решётки апатитов обуславливает слабое поле лигандов и позволяет производить замену ионов в широком интервале пропорций элементов без существенного искажения структуры. Эта особенность даёт основание для их исследования в качестве лазерных сред и флуоресцентных материалов, при активировании кристалла соответствующими катионами [3–5]. В данной работе приведены результаты рентгеноспектрального и квантово-механического исследования влияния замещения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в решётке ванадатоапатита (по схеме  $2\text{Me}^{2+} = \text{Ln}^{3+} + \text{A}^+$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) редкоземельными и щелочными металлами на закономерности формирования электронного строения кристаллов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Порошкообразные образцы апатитов состава  $\text{Ca}_{5-2x}\text{Me}_x\text{Ln}_x(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$  и  $x = 0,05$ , были

получены из соответствующих растворов по методике, описанной в [6], согласно реакции:



Виннокислые растворы подвергали пиролизу при 550–600°C. Сухой остаток измельчали и отжигали в муфельной печи при 700°C в течение 10 ч с промежуточным перетираем спека в течение 10 мин. Точность поддержания температуры  $\pm 1\%$ .

ИК спектры были получены на дулучевом спектрофотометре «SPECORD M80». Для выполнения исследований образцы готовились прессованием в таблетки смеси исследуемого соединения и порошка KBr. Были также изготовлены таблетки из чистого порошка KBr для измерения фоновое пропускание образца. Спектры пропускания регистрировались в диапазоне поглощения тетраэдрических подрешёток  $(\text{VO}_4)^{3-}$ , колебательные моды которых лежат в области от  $1600\text{ см}^{-1}$  до  $400\text{ см}^{-1}$ . В области больших длин электромагнитных волн начинается резкое поглощение излучения порошком KBr, поэтому измерение в диапазоне  $< 400\text{ см}^{-1}$  некорректно. Измерения выполнялись при поддержании постоянного уровня сигнал/шум во всем диапазоне измерений. Для оптимизации регистрирования спектров также устанавливался ослабитель электромагнитного излучения в канале сравнения с тем, чтобы фоновый уровень поглощения таблетки KBr приближался к 80%. В процессе измерений камера образцов дополнительно продувалась сухим воздухом для тщательного осушения от паров воды.  $K_\alpha$ -спектры кислорода были получены на спектрометре-монокроматоре РСМ-500.

Самосогласованный расчёт электронной структуры, полной и парциальной плотностей состояний выполнялся линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) с учётом комбинированных поправок. В процедуру самосогласования включалась зарядовая плотность остовных состояний. Для обменно-корреляционной части потенциала использовалось приближение Барта–Хедина. Вычисления выполнялись в, так называемом, скалярно-релятивистском приближении, т.е. рассматривались все релятивистские эффекты (зависимость массы от скорости, дарвиновский член), за исключением спин-орбитального взаимодействия. В разложении волновой функции учитывались *s*-, *p*-, *d*-гармоники как для металлов, так и для неметаллов. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке, соответствующей 3375 опорным точкам.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

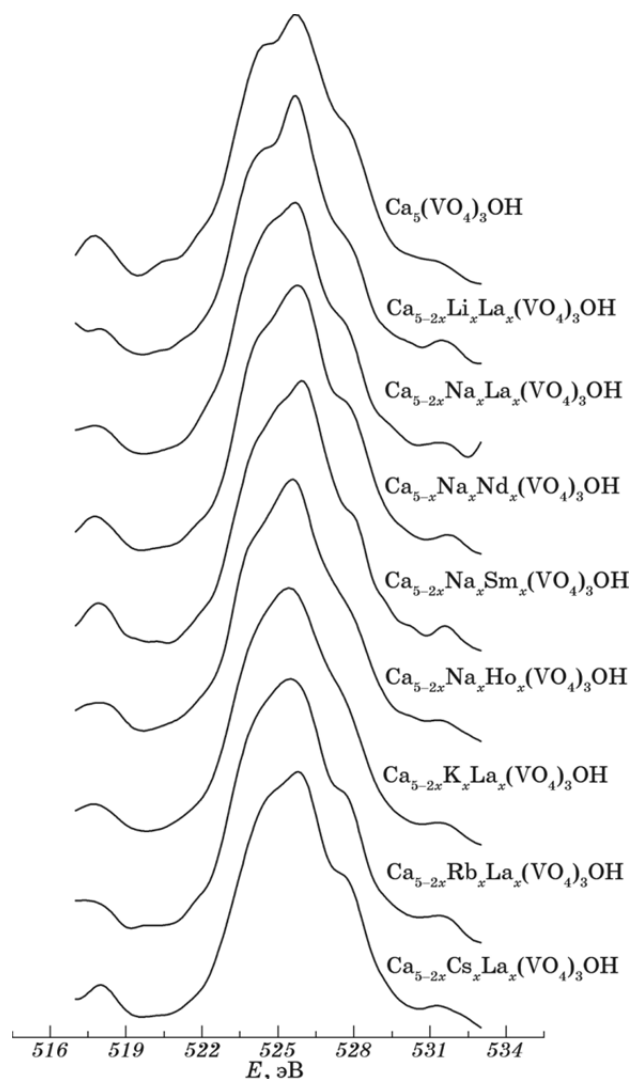
Редкоземельные металлы расположены между лантаном и гафни-

ем. У лантана, как и у лютеция, конфигурация валентных электронов  $5d^16s^2$ . Однако если у лантана  $4f$ -оболочка свободна от электронов, то у лютеция она полностью заполнена 14 электронами. У элементов, расположенных между этими металлами, происходит заполнение  $4f$ -оболочки [7]. Их  $6s$ - и  $5d$ -уровни расположены относительно близко друг к другу. По сравнению с  $6s$ - и  $5d$ -электронами ( $\cong 5$  эВ)  $4f$ -электроны имеют большую энергию связи ( $\cong 22$  эВ). Исходя из такой атомной структуры, можно ожидать, что валентная зона будет образована  $6s$ - и  $5d$ -электронами независимо от  $4f$ -электронов. Это указывает на то, что волновые функции  $5d$ - и  $6s$ -электронов, расположенных на различных узлах решётки, будут в значительной степени перекрываться и, следовательно, образовывать широкую валентную зону. Такая картина типична для переходных металлов, расположенных в начале периодов. При этом связь  $4f$ -электронов с атомами значительно сильнее вследствие чего они образуют очень узкую зону. При высокой чувствительности  $f$ -уровней к виду потенциала для фиксирования их положения в спектре, характеризующем основное состояние вещества, нужны очень точные эксперименты. Ввиду этого, а также малого содержания в исследуемых соединениях РЗМ элементов, оказалось проблематичным полное описание электронного состояния допантов. Но, так как больше половины атомов кристалла приходится на атомы кислорода из тетраэдров, были предприняты исследования валентных уровней атомов кислорода.

На рисунке 1 приведены  $OK_\alpha$ -спектры изоморфно замещённого гидроксованадата кальция. Исходя из того, что форма всех приведённых спектров практически совпадает, можно заключить, что замещение кальция во всех образцах происходит как в позиции  $Ca_{(1)}$ , так и  $Ca_{(2)}$  — расположение кривых имеет симбатный характер. Для ванадийсодержащего апатита не наблюдается существенных изменений в положении центра тяжести  $OK_\alpha$ -полосы при изоморфной модификации лантаноидами и щелочными элементами (рис. 1). Исключение составляют соединения с литием и цезием, для которых наблюдаются различия в положениях центров тяжести  $OK_\alpha$ -спектров, выходящие за пределы точности эксперимента. Наблюдается значительное перераспределение заряда при модификации натрием и неодимом, а также натрием и самарием.

По всей видимости, это связано с химическими свойствами элементов Sm и Nd, которые в отличие от La и Ho могут проявлять валентность, характерную для замещаемого атома ( $2+$ ) и, таким образом, более легко занимать обе кристаллографические позиции кальция. Необходимо также отметить, что немаловажным фактором является при этом размер атома — ионные радиусы изменяются так: для La —  $1,30 \text{ \AA}$ , Nd —  $1,25 \text{ \AA}$ , Sm —  $1,22 \text{ \AA}$ .

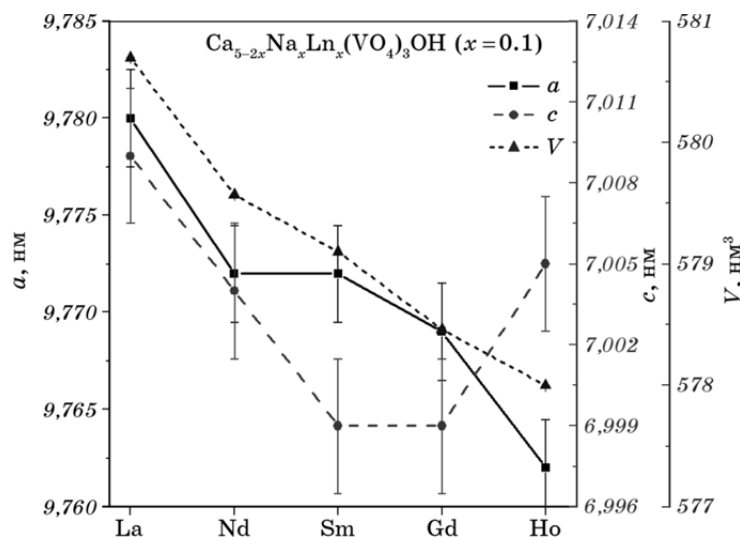
Неизменность положения  $OK_\alpha$ -полосы в соединениях с лантаном



**Рис. 1.** Рентгеновские  $OK_{\alpha}$ -спектры в изоморфно замещённых ванадатах со структурой апатита ( $x = 0,05$ ).

$Ca_{5-2x}A_xLa_x(VO_4)_3OH$  при изменении щелочного металла в ряду  $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$  и наблюдаемые существенные изменения в положении центра тяжести  $OK_{\alpha}$ -линии для соединений с натрием  $Ca_{5-2x}Ln_xNa_x(VO_4)_3OH$  в ряду  $La \rightarrow Nd \rightarrow Sm \rightarrow Ho$  свидетельствуют о предпочтительном замещении щелочными металлами и редкоземельными элементами кальция соответственно в  $Ca_{(1)}$ - и  $Ca_{(2)}$ -позициях структуры апатита.

Подтверждением сказанному служит изменение параметра  $c$  ре-



**Рис. 2.** Изменение кристаллографических параметров изоморфно модифицированного Na и РЗМ гидроксованадата кальция.

шётки апатита при модифицировании РЗМ. Изменение параметра  $c$  в исследуемом ряду соединений почти полностью коррелирует с изменением ионного радиуса РЗМ (рис. 2).

Ввиду того, что для ванадийсодержащего апатита не наблюдаются существенных изменений в положении центра тяжести  $OK_{\alpha}$ -полосы при изоморфной модификации лантаном и щелочными элементами (рис. 1), для более детального выяснения влияния изоморфных замещений были предприняты исследования методом ИК-спектроскопии.

Установлено, что при допировании лантаном и щелочными металлами гидроксованадата кальция происходит монотонное уменьшение ширины полосы в ряду замещений  $Li \rightarrow Na \rightarrow Rb$  (рис. 3), что указывает на подавление ангармонизма колебаний тетраэдрической подрешётки. Изоморфная модификация гидроксипатитов кальция приводит к уменьшению ширины полосы колебаний тетраэдров.

По мере увеличения порядкового номера щелочного металла колебания, соответствующие  $\approx 800 \text{ см}^{-1}$  и  $620 \text{ см}^{-1}$ , разделяются. Из рисунка 3 видно, что для образца  $Ca_{5-2x}Rb_xLa_x(VO_4)_3OH$  полосы, соответствующие колебаниям около  $800 \text{ см}^{-1}$  и вблизи  $620 \text{ см}^{-1}$ , практически не перекрываются.

Таким образом, изоморфное допирование кальциевого гидроксованадата лантаном и щелочными элементами увеличивает симметрию колебаний тетраэдров в ряду  $Li \rightarrow Na \rightarrow Rb$ .

Однозначная интерпретация влияния изоморфных замещений на

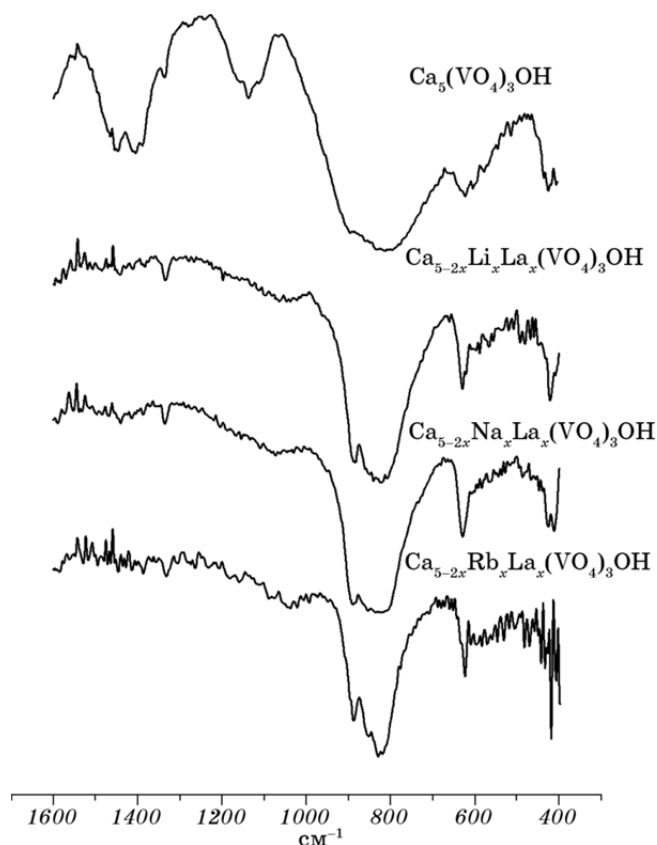


Рис. 3. ИК-спектры соединений ( $x = 0,05$ ).

электронное строение кальциевого гидроксованадата невозможно без учёта теоретических расчётов. Опыт показывает, что при исследовании кристаллических апатитоподобных систем наилучшее согласие теоретических и экспериментальных данных достигается при использовании методов квантово-механического моделирования.

Полные плотности состояний (ППС) данных соединений демонстрируют в исследуемых рядах неизменность средней части валентной полосы, расположенной между двумя группами особенностей. Это детерминировано природой тетраэдрических ионов и их гибридных валентных орбиталей (рис. 4), приводящей к меньшей чувствительности тетраэдрического кислородного каркаса к катионным замещениям в случае ванадиевого гидроксипапатита, что, возможно, связано с меньшей пространственной протяжённостью  $d$ -состояний ванадия.

Допирование лантаном и литием приводит к смещению главного

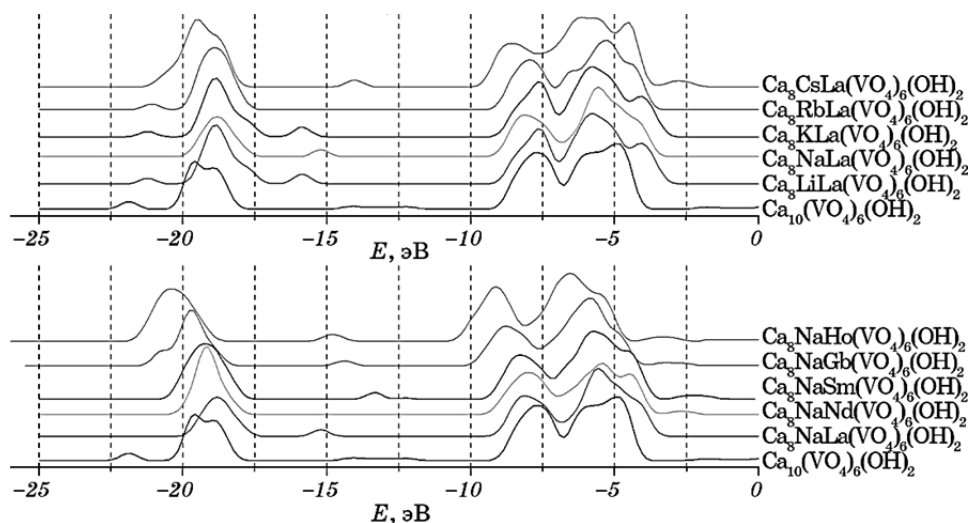


Рис. 4. ППС исследуемых соединений.

максимума кривой ППС в область больших энергий связи ( $\cong 1$  эВ) и появлению дополнительного максимума в районе  $\cong 3$  эВ (здесь и далее приводятся значения модуля энергии), который сформирован, в основном, как и все особенности кривой ППС, в области 3–8 эВ,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояниями кальция,  $p$ -состояниями кислорода из окружения лантана и  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -состояниями лантана (рис. 4).

Переход к натрийсодержащему соединению практически не изменяет форму кривой ППС за исключением того, что она становится более гладкой. Особенность при  $\cong 16$  эВ смещается в сторону меньших энергий связи на  $\cong 1$  эВ.

Кривые ППС для литий- и калийсодержащих соединений практически совпадают. Однако переход к более тяжёлым щелочным металлам меняет форму и расположение особенностей. Для соединения с рубидием исчезает особенность в середине валентной полосы в окрестности 15 эВ. Относительно более выраженным становится вклад в полную электронную плотность состояний у дна валентной зоны. Видно, что пик в районе  $\cong 18$  эВ становится более размытым и интенсивным. Переход к соединению с Cs показывает увеличение интенсивности этой особенности при одновременном размывании пиков у потолка валентной зоны. Вновь наблюдается особенность в середине валентной полосы, связанная с электронными состояниями допантов. Для парциальных плотностей лантана наблюдаются характерные изменения, при том, что топологически атомы допантов расположены на большом расстоянии друг от друга, исключая их взаимодействие, и следовало бы ожидать неизменности парциальных валентных плотностей состояний лантана в ис-



следуемом ряду замещений  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ .

Для соединений с изменением РЗМ металла в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$  наблюдается эффект «просаживания». Как видно из рис. 4, все особенности валентной полосы увеличивают энергию связи. Для крайних соединений ряда наблюдается смещение около  $\cong 2$  эВ.

Следовательно, изоморфное модифицирование гидроксованадата кальция натрием и РЗМ слабо изменяет структуру пиков кривой ППС в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$ , приводя лишь к общему смещению всех групп пиков в сторону больших энергий связи.

Однако, учитывая участие  $4f$ -электронов редкоземельных элементов в формировании структуры рентгеноэлектронных спектров и химических связей исследуемых соединений, необходимо проанализировать изменения в кривых (рис. 5) парциальных плотно-

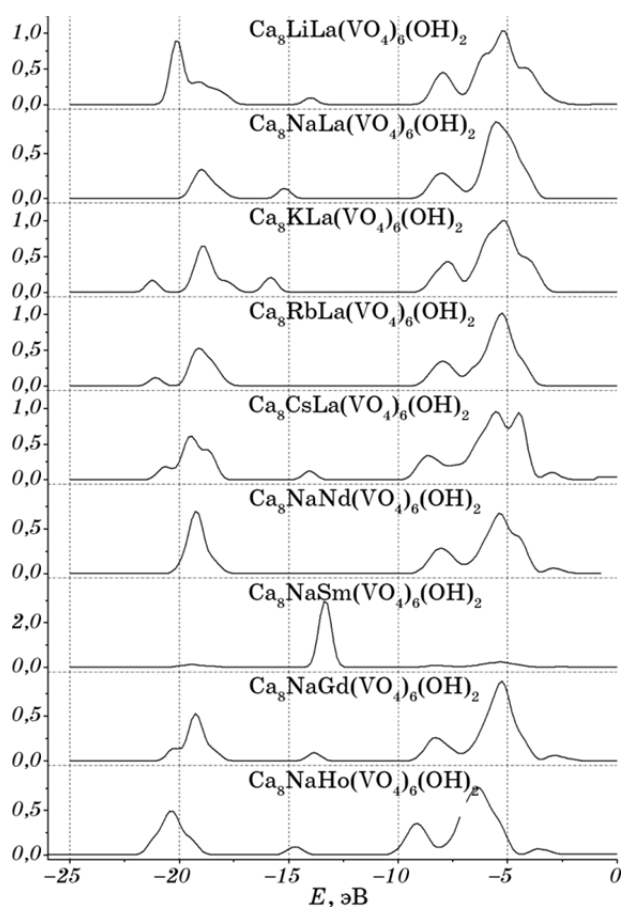


Рис. 5. Парциальные плотности  $f$ -состояний РЗМ в исследуемых соединениях.

стей  $f$ -состояний РЗМ в ряду замещений  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  и  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$ .

Наблюдаемые изменения в кривых парциальных плотностей  $f$ -состояний лантана в исследуемом ряду замещений  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  можно связать с взаимодействием в подрешётке металла (рис. 5). Эти изменения малы и не оказывают существенного влияния на форму ППС.

Рассмотрение данных по натрийсодержащим соединениям в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$  показывает более существенные изменения кривых  $f$ -состояний. Так для самарийсодержащего соединения наблюдается возрастание вклада  $f$ -состояний в ППС, по сравнению с  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  и  $\text{Ho}$  содержащими соединениями. Этот факт можно связать с тем, что из всего ряда РЗМ только самарий может проявлять, кроме валентности +3, валентность +2.

Фиксирование в исследуемом ряду щелочного металла  $\text{Na}$  и изменение РЗМ в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$  показывает несколько противоположное допированию щелочными металлами при фиксированном РЗМ смещение двух основных групп особенностей валентной полосы — у потолка валентной зоны  $\cong 2,5-9,5$  эВ и её дна  $\cong 17,5-22,5$  эВ. Так, изменение в ряду металла  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  для лантансодержащих ванадатов приводит к увеличению тонкой структуры группы особенностей у потолка валентной полосы и её уширению более чем на 1 эВ. Особенности у дна валентной полосы отмечаются тем же поведением в исследуемом ряду с некоторым увеличением интенсивностей пиков.

#### 4. ВЫВОДЫ

Изоморфное модифицирование  $\text{Ca}_{5-2x}\text{Ln}_x\text{Na}_x(\text{VO}_4)_3\text{OH}$  мало изменяет структуру пиков кривой полной плотности состояний в ряду  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$ , приводя лишь к общему смещению всех групп особенностей в сторону больших энергий связи.

Для соединений с изменением РЗМ металла в ряду  $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Ho}$  наблюдается эффект «просаживания». Все особенности валентной полосы увеличивают энергию связи. Для крайних соединений ряда наблюдается смещение  $\cong 2$  эВ.

Неизменность положения центра тяжести  $\text{OK}_\alpha$ -полосы в соединениях с лантаном  $\text{Ca}_{5-2x}\text{Ln}_x\text{La}_x(\text{VO}_4)_3\text{OH}$  при изменении щелочного металла в ряду  $\text{Ln} = \text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$  и существенные изменения в положении центра тяжести  $\text{OK}_\alpha$ -линии, которые наблюдаются для соединений с натрием  $\text{Ca}_{5-2x}\text{Ln}_x\text{Na}_x(\text{VO}_4)_3\text{OH}$  в ряду  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Ho}$ , а также изменения параметра  $c$  решётки апатита при модифицировании РЗМ, свидетельствуют о замещении щелочными и редкоземельными металлами кальция в обеих кристаллографических позициях.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронное строение и свойства* (Киев: Наукова думка: 2010).
2. U. Kempe and J. Götze, *Mineralogical Magazine*, **66**, No. 1: 151 (2002).
3. J. Weber, *J. Non-Cryst. Sol.*, **47**, No. 1: 117 (1982).
4. K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, and R. H. Hopkins, *Appl. Optics*, **11**, No. 5: 999 (1972).
5. Л. И. Арданова, Е. И. Гетьман, Ю. В. Канюка, В. А. Кармалицкий, С. Н. Лобода, В. И. Марченко, *Труды ДонГТУ. Химия и химическая технология*, № 13: 96 (2000).
6. В. И. Марченко, Е. И. Гетьман, Т. О. Грищенко, Л. И. Карданова, *Способ одержання гідроксованадату кальцію і твердих розчинів на його основі*, Патент № 98126755 (Опубл. 11 жовтня 1999 р.)
7. В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, *Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела* (Киев: Наукова думка: 1985).

## REFERENCES

1. V. L. Karbovsky and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnyye Soedineniya. Elektronnoe Stroenie i Svoystva* (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
2. U. Kempe and J. Götze, *Mineralogical Magazine*, **66**, No. 1: 151 (2002).
3. J. Weber, *J. Non-Cryst. Sol.*, **47**, No. 1: 117 (1982).
4. K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, and R. H. Hopkins, *Appl. Optics*, **11**, No. 5: 999 (1972).
5. L. I. Ardanova, E. I. Get'man, Yu. V. Kan'uka, V. A. Karmalitskiy, S. N. Loboda, and V. I. Marchenko, *Trudy DonGTU. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, No. 13: 96 (2000) (in Russian).
6. V. I. Marchenko, Ye. I. Get'man, T. O. Gryshchenkova, and L. I. Kardanova, *Sposib Oderzhannya Hidroksovanadatu Kaltsiyu i Tverdyykh Rozchyniv na Yogo Osnovi*, Patent No. 98126755 (Publ. October 11, 1999) (in Ukrainian).
7. V. V. Nemoshkalenko and V. N. Antonov, *Metody Vychislitel'noy Fiziki v Teorii Tverdogo Tela* [Computational Physics Methods in Solid State Theory] (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).