

# 単層カーボンナノチューブ生成過程において 触媒金属種の違いが与える影響\*

澁田 靖<sup>\*1</sup>, 丸山 茂夫<sup>\*1</sup>

## The Effect of Catalytic Metals of Various Elements in Nucleation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes

Yasushi SHIBUTA<sup>\*2</sup> and Shigeo MARUYAMA<sup>\*3</sup>

<sup>\*2</sup> Department of Materials Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

<sup>\*3</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Interaction between catalytic metals and carbon atoms in formation process of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is studied by classical molecular dynamics simulation with the newly-developed multi-body potential functions between carbon atoms and several transition metal atoms. A Co cluster has a crystal structure where metal atoms are regularly allocated and embedded in the hexagonal carbon network. On the other hand, carbon atoms cover the entire surface in case of the Fe cluster. The number of hexagonal rings in the Co cluster increases about twice as fast as the one in the Fe cluster. This implies that the graphitic lattice interacts more strongly with Co atoms than with Fe atoms. The difference of graphitization ability may reflect the ability as a catalyst in the formation process of SWNTs.

**Key Words:** Nucleation, Single-Walled Carbon Nanotubes, Molecular Dynamics, Catalytic Ability, Transition Metals

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ<sup>(1)</sup>(single-walled carbon nanotubes, SWNT)の生成メカニズムについては、その発見以来、多く議論がなされてきた<sup>(2,3)</sup>が、SWNTの生成に不可欠な触媒金属の役割については未だ不明な部分が多い。大量、高純度かつ直径やカイラリティまでも制御したSWNT生成に向けて、SWNT生成過程に触媒金属が与える影響を解明することが強く望まれている。SWNTの生成モデルに関しては、初期の段階では、「スクーターモデル」<sup>(4)</sup>など、触媒金属が原子レベルで六員環ネットワークを組み立てていくモデルが多かったが、最近では高温の炭素と金属の混合熔融物から温度が下がる過程で析出（または拡散）した炭素がナノチューブに成長するという見方が主流で、実験<sup>(5)-(8)</sup>、理論<sup>(8)-(14)</sup>両面から数多くのモデルが提案されている。

多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotubes, MWNT)<sup>(15)</sup>や気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)<sup>(16)</sup>などの生成過程においては、溶解した金属炭素混合物から炭素が一次的に析出する理由については、WagnerらがSiAu液相からSiウィスカーが析出する過程として提案したVapor-Liquid-Solid (VLS)成長<sup>(17)</sup>で説明されることが多い。VLS成長では、2元系の液相がその成分物質の低い方の融点よりも低い温度まで維持される共融合金において、一方の成分が過飽和になることによって成分比が変わり、いずれかの液相曲線をまたぐことによって一方の成分が析出する<sup>(18)</sup>。SWNTの生成過程に関しても、炭素と触媒金属との相図<sup>(19)</sup>を用いてVLS成長で説明されることもあるが、なぜ析出した炭素が一枚の円筒形を形成するかについては、VLS成長では説明できない。また、マクロな系に関するモデルが、そのまま原子レベルでの現象に適用できるかということに関してはあまり議論されておらず、ミクロな立場からの理論的アプローチが強く求められている。

一方、理論的アプローチに関しては、現在の計算

\*原稿受付

<sup>\*1</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科  
(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1) .  
E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

機環境では、実験系のサイズや時間スケールを完全に再現するには困難である。化学反応プロセスを再現するために電子状態を正確に計算しようとするとき取り扱える原子数と時間スケールがあまりにも小さすぎるというジレンマがあり、生成モデルの極めて限られた部分の検証に使われてきた場合がほとんどである。著者はこれまでに古典分子動力学法シミュレーションによって、レーザーオープン法<sup>(4)</sup>、及び触媒 CVD 法<sup>(20)-(22)</sup>によるカーボンナノチューブ生成過程を再現し、その生成メカニズムについて詳細に検討してきた<sup>(10)-(13)</sup>。触媒 CVD 過程のシミュレーションでは触媒金属の結晶構造が炭素の六員環ネットワーク形成を補助する役割があることが示唆されたが<sup>(12,13)</sup>、触媒金属の種類によって SWNT の生成量が著しく異なる原因については未だ明らかにされていない。そこで本研究では、新たに鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)と炭素との相互作用の違いを表現出来る多体ポテンシャル関数を構築し、触媒金属クラスターと炭素の凝縮過程の分子動力学法シミュレーションを行い、触媒の種類の違いによって SWNT の生成量が大きく変化する理由について考察した。

## 記号

- $\varepsilon$  : ポテンシャルパラメータ
- $\sigma$  : ポテンシャルパラメータ
- $B_{ij}^*$  : 結合価関数
- $b$  : ポテンシャルパラメータ
- $D_e$  : 結合エネルギー
- $R_e$  : 平衡原子間距離
- $r_{ij}$  : 原子  $i$  と原子  $j$  間の距離
- $f$  : カットオフ関数
- $S$  : ポテンシャルパラメータ
- $\beta$  : ポテンシャルパラメータ
- $\delta$  : ポテンシャルパラメータ

## 2. 遷移金属ポテンシャル

古典分子動力学では、得られる現象は原子間相互作用を表すポテンシャルに依存する。本研究では、炭素金属間、金属原子間に関して、著者らが開発した多体ポテンシャル<sup>(23)-(24)</sup>を基にし、密度汎関数法(DFT)による小型クラスターの量子化学分子軌道計算に基づき、新たにポテンシャル関数を構築した。ポテンシャル関数構築過程の詳細は既報<sup>(12)</sup>に示した。

炭素-金属間ポテンシャルは、基本的に Brenner ポテンシャル<sup>(25)</sup>と同じ形で構築されているが、引力項の係数  $B^*$ を金属原子の炭素配位数  $N^C$  の関数として定義することで、金属と炭素間で働く多体効果を表現している。

$$E = f(r)(V_R(r) - B^* V_A(r)) \quad (1)$$

$$V_R(r) = \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\right\} \quad (2)$$

$$V_A(r) = \frac{D_e \cdot S}{S-1} \exp\left\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\right\} \quad (3)$$

$$B^* = \left\{1 + b(N_i^C - 1)\right\}^\delta \quad (4)$$

$$N_i^C = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}) \quad (5)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi\right) / 2 & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (6)$$

$V_R(r)$ ,  $V_A(r)$ はそれぞれ反発力項、引力項で、引力項に  $B^*$ を掛けることで多体効果を表現する。 $D_e$ ,  $R_e$  はそれぞれ結合エネルギー、平衡原子間距離を表す、 $S$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $b$  はポテンシャル形状を決めるパラメータである。金属-金属間ポテンシャルは、 $B^*$ 代わりに結合エネルギー  $D_e$ 、平衡原子間距離  $R_e$  を金属配位数  $N_{ij}^M$  の関数として以下のように表現している。

$$D_e = D_{e1} + D_{e2} \exp\{-C_D(N-1)\} \quad (7)$$

Table 1 Potential parameters between a transition metal and a transition metal.

	$S$	$\beta(1/\text{\AA})$	$D_{e1}(\text{eV})$	$D_{e2}(\text{eV})$	$C_D$	$R_{e1}(\text{\AA})$	$R_{e2}(\text{\AA})$	$C_R$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$
Fe-Fe	1.3	1.2173	0.4155	0.8392	0.8730	2.627	0	-	2.7	3.2
Co-Co	1.3	1.5552	0.4311	1.0230	0.6413	2.5087	0.1660	0.3770	2.7	3.2
Ni-Ni	1.3	1.5700	0.4217	1.0144	0.8268	2.4934	0.1096	0.3734	2.7	3.2

Table 2 Potential parameters between a transition metal atom and carbon atoms.

	$D_e(\text{eV})$	$S$	$\beta(1/\text{\AA})$	$R_e(\text{\AA})$	$R_1(\text{\AA})$	$R_2(\text{\AA})$	$b$	$\delta$
Fe-C	3.3249	1.3	1.5284	1.7304	2.7	3.0	0.0656	-0.4279
Co-C	3.7507	1.3	1.3513	1.6978	2.7	3.0	0.0889	-0.6256
Ni-C	2.4673	1.3	1.8706	1.7628	2.7	3.0	0.0688	-0.5351

$$R_c = R_{c1} + R_{c2} \exp\{-C_R(N-1)\} \quad (8)$$

$$N_i^M = 1 + \sum_{\text{carbon } k (\neq j)} f(r_{ik}), \quad N_{ij}^M = \frac{N_i^M + N_j^M}{2} \quad (9)$$

使用したポテンシャルパラメータを表 1, 2 に示す.

### 3. 分子動力学法計算手法

長時間スケールの成長過程を観察するため、密度、温度とも実験系<sup>(5)-(8)</sup>に比べ高い条件を設定しており、既報<sup>(12,13)</sup>同様、時間圧縮を反映して強く平衡状態に向かう温度制御法でこれを補償した。系内のクラスタの運動を並進、回転、振動の運動エネルギーに分離し、Berendsen 法<sup>(26)</sup>によりそれぞれを独立にスケールリングすることによって温度制御した。緩和時間は 0.17 ps とした。また運動方程式の数値積分に速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 0.5 fs とした。

### 4. 遷移金属クラスタと炭素の相互作用

構築したポテンシャルを用いて、金属クラスタ存在下での炭素のクラスタリング過程のシミュレーションを行った。はじめに、Fe, Co, Ni の原子 108 個を fcc 構造に配置し、2 ns の間、1500 K でアニールし、触媒金属クラスタの初期座標を準備した。全方向に周期境界条件を施した一辺 20 nm の立方体のセルに 500 個の孤立炭素原子と、用意した触媒金属クラスタの 1 つをランダムに配置し、制御温度 1500 K でクラスタリング過程のシミュレーションを行った(図 1)。触媒 CVD 過程のシミュレーション同様<sup>(12,13)</sup>、ランダムに配置された孤立炭素原子間に

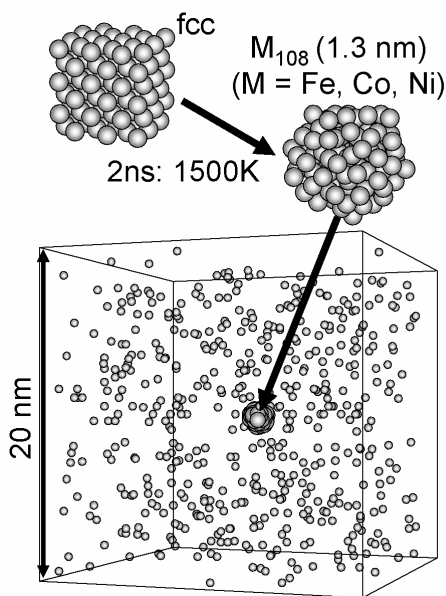


Fig. 1 An initial condition for CCVD simulation.

Lennard-Jones (van der Waals)ポテンシャル ( $\epsilon = 2.5$  meV,  $\sigma = 3.37$  Å)<sup>(27)</sup>を用い、孤立炭素同士の反応を禁止させることによって孤立炭素を炭素源分子とみなし、金属クラスタに取り込まれた炭素原子間のみ、Brenner ポテンシャルを採用し、共有結合を表現している。

初期段階で、いずれの場合も炭素が触媒金属クラスタ内に取り込まれていくが、5 ns 前後から Co クラスタ内では結晶化した Co 原子の間に六員環ネットワークが形成される過程が確認され、それ以後、結晶部分を維持しながら連続的にグラファイト構造を形成し、周りからグラファイト構造を析出する様子が確認された。一方、Fe クラスタでは、取り込まれる炭素が増加しても、鉄原子が結晶構造を作ることはなく、部分的に六員環構造を形成するが、Co クラスタ内のように、結晶構造に沿って連続的にグラファイト構造が生成されることはなかった。Ni クラスタは Co クラスタほど強くはないが、結晶構造の間にグラファイト構造を生成している部分の確認でき、Fe クラスタのみが大きく異なる様相を示した。また Fe クラスタではクラスタ表面部分で六員環が生成される傾向が強く、表面全体をグラファイト構造(五員環、七員環も含む)が覆う傾向があることが確認できる(図 2)。

図 3 に Fe, Co, Ni 各クラスタ内部で生成された六員環及び五員環の個数の時間履歴を示す。クラスタ毎に六員環が生成される速度が大きく異なる。Co クラスタは始めから他のクラスタに比べて、

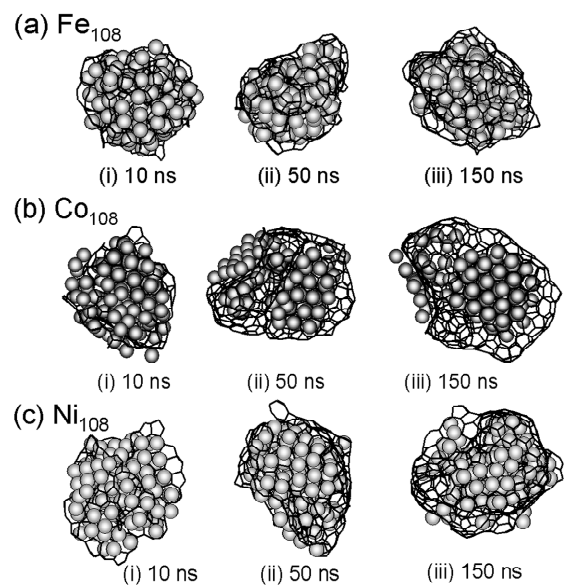


Fig. 2 Clustering process of the carbon atoms From different transition metal cluster.

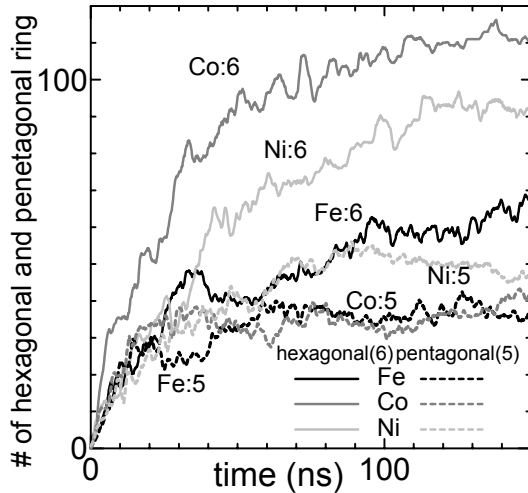


Fig. 3 Number of hexagonal and pentagonal rings in the transition metal cluster.

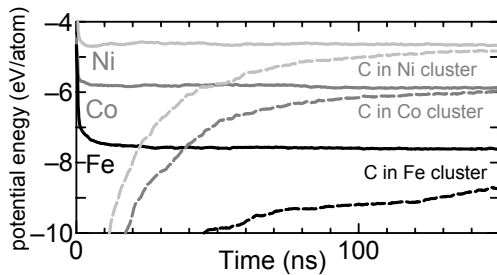


Fig. 4 Time series of potential energy of metal atoms and carbon atoms belong to the cluster.

多くの六員環を生成する. Ni クラスタと Fe クラスタは 30 ns あたりまではほぼ同じペースで六員環を生成するが, 40 ns あたりで Fe クラスタ内の六員環生成速度が急激に遅くなり, その後, Ni クラスタ内の個数とに差が生じる. これより, Fe クラスタは他に比べてグラファイト化作用が小さいといえる.

図 4 にクラスタを生成する各金属原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー (実線), 及びクラスタ内に存在する炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギー (破線) の時間履歴を示す. 金属原子 1 個辺りのポテンシャルエネルギーは Fe が最も安定で, 続いて Co, Ni の順に値が小さくなることを確認できる. いずれも初期段階で収束に向かうことから, 初期段階で金属クラスタ内では炭素原子が飽和していることが確認できる. また初期状態 (金属クラスタ) での各金属原子あたりのポテンシャルエネルギーは, Fe : -1.72 eV, Co : -1.84 eV, Ni : -1.78 eV で, 0.1 eV 前後の違いしかなくにもかかわらず, 炭素と飽和後には, Fe と Co に約 2 eV の差が出る

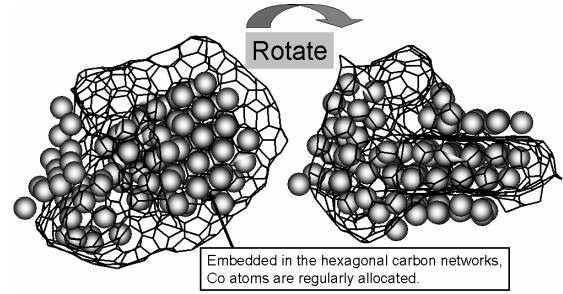


Fig. 5 A graphitic structure along the fcc(111) in the cluster.

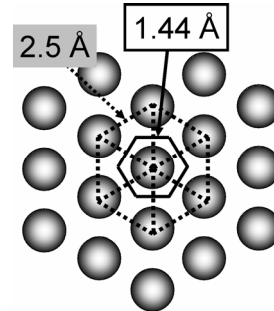


Fig. 6 Analogy of the hexagonal rings.

から, Fe 原子は他に比べ, 炭素と混合した状態を好む金属であることが分かる.

またクラスタ内の炭素原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーに関しては, Ni, Co は同様の収束傾向を取る一方, Fe クラスタ内の炭素は異なる傾向を示す. これは Ni, Co 系では一旦, 炭素が飽和した後は, 結晶部分を維持しながら連続的にグラファイトを形成する一方, Fe クラスタでは, 飽和後も Fe 原子と炭素原子が配置を変化させながら徐々に炭素原子を取り込んでいく事を示している. その結果, 不完全な (完全な六員環ネットワークではない) グラファイト構造が Fe クラスタの周りを覆うことが図 2 から確認できる. これらの違いが現れる理由は各遷移金属結晶がとる安定構造の違いに由来すると考えられる. 以下で詳細に検討する.

### 5. 触媒金属がグラファイト生成に与える影響

本シミュレーションで得られた Co 原子とグラファイトの関係を見ると, Co クラスタ内の fcc(111) 面に対して, Co 原子 3 個が作る三角形の中心にグラファイトが入り, かつ(111)面から浮いた形となっている(図 5). 三角形の中心間の距離は

$$2.5 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{3} \times 2 = 1.44 \quad (10)$$

より 1.44 Å となり, グラファイト原子間距離にほぼ等しくなる (図 6). さらにグラファイトの両面に接



する Co(111)表面を観察すると、グラファイトを挟んで対称になっており、グラファイト両面間で金属結晶が連続でないのが特徴的である。このことより、最密充填構造の(111)面がグラファイト生成のテンプレートの役目をしていると考えられる。

バルクでは Ni が fcc 構造, Co が hpc 構造を取るのに対し (fcc, hpc とも再近接原子数 12, 第二近接数 6), Fe 系では bcc 配置 (再近接原子数 8, 第二近接数 6) を取る相が多いため, Fe がテンプレートに成りにくいことは想像できる。ただ Fe でもオーステナイト相( $\gamma$ Fe)では fcc 相を取る<sup>(28)</sup>ことや、またサイズの小さい bcc クラスタでは表面の影響が無視できないため, bcc から fcc へ転移する<sup>(29)-(31)</sup>ことが確認されている。FeCo 合金触媒が Fe, Co 単体よりも SWNT 生成能が高いことの原因を、合金になることで Fe が fcc 相を形成しやすいと考えることも出来るが、合金系での結晶構造についてはさらなる検討が必要である。

## 6. ポテンシャル面の比較

次に Fe, Co, Ni の表面が炭素原子に与える影響を

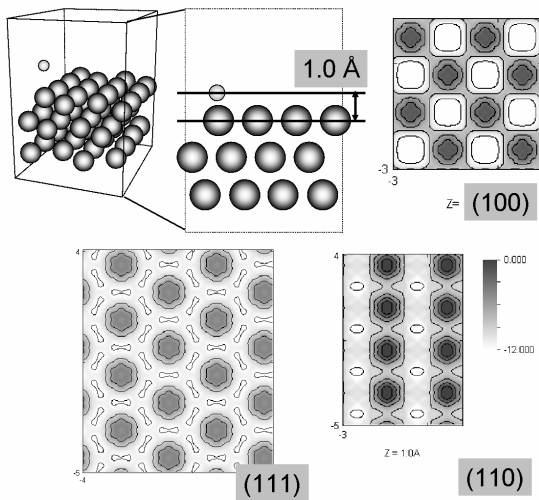


Fig. 7 Cross sectional views of potential energy fields made by Co fcc structure at a distance of 1 Å from the (100), (110) and (111) surface.

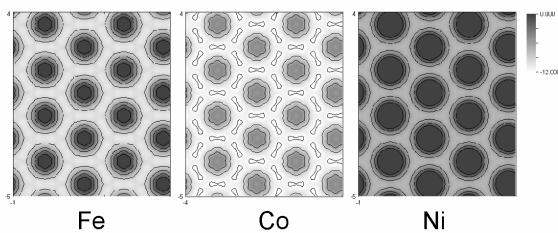


Fig. 8 Cross sectional views of potential energy fields made by Fe, Co and Ni fcc structure at a distance of 1 Å from the (111) surface.

調べるために、結晶構造が作るポテンシャル場を計算し、結晶方位依存性と金属の種類による違いを比較した。計算方法は、平面2方向(x,y 方向)に周期境界条件を施したセル内に、z 方向に真空領域を持たせるように fcc 結晶を配置し、結晶表面から 1 Å 離れた平面内で、炭素原子が感じるポテンシャル関数を計算した。本来、Co は hpc 構造, Fe は bcc 構造が再安定であるが、比較計算の為、fcc 構造に統一した。まず Co 原子を、表面にそれぞれ(100), (110), (111)面が出るように配置した場合の結果を図 7 に示す。図内のポテンシャル面は色の薄いところが安定である。(111)面では再安定箇所は、一辺約 1.45 Å の六角形近傍となり、これが図 5, 6 で示したテンプレートの原因であることが分かる。一方、(110), (100)表面では安定点は四辺形を形成するため、これらの表面で炭素が六員環を形成するのはエネルギー的に困難である。

次に、(111)面が表面に現れる配置で Fe, Co, Ni がそれぞれ作るポテンシャル面を比較した。図 8 に示すように、いずれも同じ原子配置にもかかわらず、Co(111)面のみが、エネルギー局所安定部分は六角形構造を示した。これは、Co-C ポテンシャルの強さ( $D_e$ )が、Fe-C や Ni-C に比べて強い (表 2) ことに起因している。表面に付着した炭素原子はこの箇所にとどまりやすく、容易に六員環を形成できる。一方、Fe, Ni 表面ではそのような安定箇所は存在しない。ほぼ同じ形のテンプレートを作る Co, Ni で、これらの違いがでるのは、炭素原子が感じるポテンシャルの強さの違いに由来し、触媒金属のグラファイト化能力の違いに反映していると考えられる。

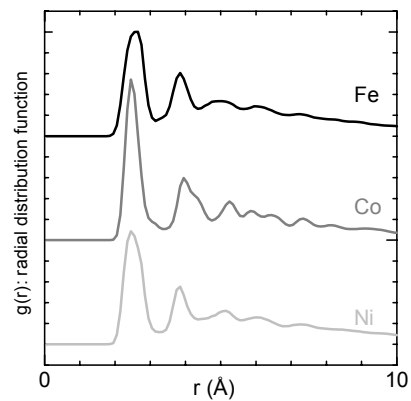


Fig. 9 Radial distribution functions of metal atoms between 100 – 150 ns.

## 7. VLS 成長との比較

VLS 成長を炭素とこれらの金属との場合に当てはめて考えると、炭素と金属が溶融した状態から炭素が過飽和になることでグラファイトが析出される。ただSWNTの生成機構がVLSの単なるスケールダウンだとすると、グラファイトが析出する際、必ずしも一枚の円筒形を形成することは、明確に説明できない。バルクのVLS成長では液相からの析出であるのに対し、SWNTの一般的な触媒は、数nmでクラスターの領域であり、バルクの液相、固相とは大きく異なった物性を示す。図9は上記シミュレーションにおいて、100–150 nsのデータを1ps間隔でサンプリングした金属原子に関する動径分布関数である。Coクラスターでは第一近接のピークが他に比べて鋭く、また小さいながらも第三、第四近接のピークが確認される一方、Fe原子では第三近接から、なだらかになる違いが見られた。しかし、いずれの場合も固相、液相の中間的な傾向を示した。

本シミュレーションにおけるSWNT生成過程では、炭素が触媒金属の結晶構造をテンプレートとする形でグラファイト化するため、グラファイトが析出する過程は触媒金属クラスター内の結晶構造に依存する。金属が部分的に結晶構造を保ちながらも炭素の拡散を可能にしているのは、液相、固相の中間的な振る舞いをするクラスターサイズであるからと考えられる。

## ま と め

密度汎関数法による分子軌道計算を基に構築した遷移金属系のポテンシャルを用いて、触媒金属の違いがSWNT生成に与える影響について検討した。分子動力学法シミュレーションより、Feに比べCo、Niクラスターのグラファイト化作用が強く、さらにNiよりCoのそれが強いことが分かった。前者の理由は、各金属の安定結晶構造の違いに由来し、後者の理由は、炭素原子が金属によって感じるポテンシャルの強さの違いに由来することが明らかとなった。触媒金属毎の炭素をグラファイト化する作用の違いが、SWNT生成触媒能の因子の一つであると考えられる。

## 謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金（#13GS0019, #16360098, 及び#15-11043（特別研究員奨励費））によって行った。

## 文 献

- (1) Iijima, S., Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (2) Saito, R., ほか 2 名, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1998), 73-93.
- (3) 斎藤理一郎・篠原久典共編, ナノチューブの基礎と応用, (2004), 120-132, 培風館.
- (4) Thess, A., ほか 14 名, *Science*, **273** (1996), 483-487.
- (5) Yudasaka, M., ほか 5 名, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 6224-6229.
- (6) Zhang, Y., ほか 4 名, *Appl. Phys. A*, **74** (2002), 325-328.
- (7) Murakami, Y. ほか 6 名, *Chem. Phys. Lett.*, **385** (2004) 298-303.
- (8) Gavillet, J. ほか 7 名, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **4** (2004), 346-359.
- (9) Gavillet, J. ほか 5 名, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001), 275504-1-275504-4.
- (10) 澁田靖・丸山茂夫, 機論, **68-675**, **B**(2002), 3087-3092.
- (11) Shibuta, Y., Maruyama, S., *Physica B*, **323** (2002), 187-189.
- (12) 澁田靖・丸山茂夫, 「触媒CVD法による単層カーボンナノチューブ生成初期過程の分子動力学」, 機論(B編), 投稿中.
- (13) Shibuta, Y., Maruyama, S., *Chem. Phys. Lett.*, **382** (2003), 381-386.
- (14) Ding, F., ほか 2 名, *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004), 309-313.
- (15) Iijima, S., *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (16) Endo, M., ほか 5 名, *Carbon*, **33** (1995), 873-881.
- (17) Wagner, R.S., Ellis, W.C., *Appl. Phys. Lett.*, **4** (1964), 89-90.
- (18) 宇野良清, ほか 3 名共訳, キッテル固体物理学入門・下・第七版, (1998), 338-343, 丸善.
- (19) Massalski, T.B., ほか 3 名, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, (1984), 579, Metal Park, Ohio:ASM.
- (20) Dai, H., ほか 5 名, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996), 471-475.
- (21) Maruyama, S., ほか 4 名, *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002), 229-234.
- (22) 丸山茂夫, ほか 3 名, 機論, **69-680**, **B**(2003), 918-924.
- (23) Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., *Euro. Phys. J. D*, **9** (1999), 385-388.
- (24) 山口康隆, ほか 2 名, 機論, **65-630**, **B**(1999), 431-436.
- (25) Brenner, D.W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- (26) Berendsen, H. J. C., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.* **81** (1984), 3684-3690.
- (27) 澁田靖・丸山茂夫, 機論, **71-708**, **B**(2005), 2117-2122.
- (28) 阿部秀夫, 金属組織学序論, (1967), 79-89, コロナ社.
- (29) 菅野暁, ほか 2 名, 新しいクラスターの科学: ナノサイエンスの基礎, (2002), 126-128, 講談社サイエンティフィック.
- (30) Gupta, R.P., *Phys. Rev. B*, **23** (1981), 6265-6270.
- (31) Tománek, D., ほか 2 名, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 665-673.