

Физика конденсированного состояния

2.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

К молекулярным кристаллам относят твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями (H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), либо атомы инертных газов (Ar , Ne , Kr , Xe , Rn). К группе инертных газов следовало бы также отнести и гелий. Однако силы взаимодействия между атомами гелия настолько слабы (энергия сцепления без учета нулевых колебаний составляет всего лишь $0,75 \cdot 10^{-3}$ эВ), а квантово-механическая энергия атомов по сравнению с этими силами настолько велика, что эта энергия является преобладающей. Это обстоятельство приводит к тому, что при нормальном давлении гелий остается жидким вплоть до 0 К. Для того, чтобы перевести гелий в твердое состояние, требуется давление $2,5 \cdot 10^6$ Па.

Одной из характерных особенностей молекулярных кристаллов является то, что частицы (атомы, молекулы) в кристалле удерживаются вместе очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Энергия сцепления молекулярных кристаллов очень мала и составляет 0,02—0,15 эВ (сравните с энергией сцепления ионных кристаллов: так, для NaCl энергия сцепления порядка 8 эВ). Такие небольшие энергии сцепления обуславливают

Т а б л и ц а 2.3 Температуры плавления некоторых молекулярных кристаллов
(Z — атомный номер элемента)

Кристалл	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	CH ₄
Z	10	18	36	54	86	7	9	17	35	53	
$T_{пл}, K$	24,5	83,8	115,9	161,2	202,1	27,1	55,1	171,2	265,8	386,1	190,5

очень низкие температуры плавления этих кристаллов (табл. 2,3).

Наличие сил Ван-дер-Ваальса отражает тот факт, что нейтральный изотропный атом (нейтральная молекула) может поляризоваться под влиянием электрического поля, причем даже два нейтральных изотропных атома индуцируют друг в друга малые дипольные электрические моменты. Происхождение сил Ван-дер-Ваальса можно объяснить исходя из следующих простых соображений. В атомах инертных газов внешние электроны образуют очень прочные устойчивые группировки из восьми электронов в состояниях $s^2 p^6$, вследствие чего на движение электронов слабо влияет присутствие соседних атомов. В среднем распределение заряда в изолированном атоме имеет сферическую симметрию (рис. 2.3), положительный заряд ядра равен отрицательному заряду всех электронов, окружающие ядро, атом является электрически нейтральным, и центры зарядов лежат в центре ядра.

Если два таких атома находятся относительно далеко друг от друга, то они не взаимодействуют между собой (рис. 2.3). При сближении атомов подвижный отрицательный заряд (облако) одного из атомов в какой-то момент времени может оказаться смещенным, так что центры положительных и отрицательных зарядов уже не будут совпадать, в результате возникнет мгновенный дипольный электрический момент. Такое разделение зарядов (флуктуация) может возникать из-за увеличения энергии атома, например, в результате столкновения с другой частицей. Таким образом, в каждый отдельный момент времени атом может обладать отличным от нуля дипольным электрическим моментом, хотя в среднем по времени этот момент равен нулю.

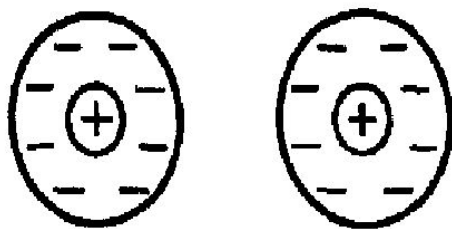


Рис. 2.3. Два одинаковых невзаимодействующих атома инертного газа. Распределение заряда имеет сферическую симметрию

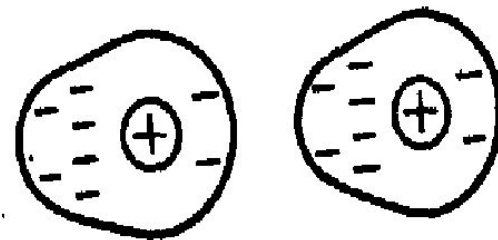


Рис. 2.4. Схема электронных облаков двух взаимодействующих атомов инертного газа

Мгновенный дипольный момент атома создает в центре другого атома электрическое поле, которое наводит в нем также мгновенный дипольный момент, т. е. и в этом атоме происходит разделение зарядов. Таким образом, по мере приближения двух атомов друг к другу их стабильная конфигурация становится эквивалентной двум электрическим диполям (рис. 2.4).

Так как притяжение более близких друг к другу противоположных зарядов (рис. 2.4) увеличивается при сближении сильнее, чем отталкивание более далеких одноименных зарядов, то результатом будет притяжение атомов друг к другу.

Квантово-механический расчет этих сил притяжения для системы из двух идентичных гармонических осцилляторов, находящихся на расстоянии r один от другого, был выполнен Г. Лондоном (1930). Было получено, что полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов уменьшается из-за взаимодействия на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между ними:

$$\Delta U = -\hbar \omega_0 \frac{\alpha^2}{2r^6} = -\frac{a}{r^6}, \quad (2.17)$$

где ω_0 — собственная частота простого гармонического осциллятора; $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка; $\alpha = P/E$ — поляризуемость осциллятора (атома); P — дипольный момент; E — напряженность электрического поля; a — постоянная.

Уменьшение энергии (2.17) соответствует возникновению силы притяжения между осцилляторами, которая изменяется обратно пропорционально седьмой степени расстояния и зависит от поляризуемости α . Поляризуемость, как известно, определяет также оптические свойства кристаллов, в частности дисперсию света (изменение скорости света и показателя преломления среды в зависимости от частоты), поэтому молекулярные силы иногда называют *дисперсионными*.

Уменьшение энергии при сближении атомов возможно при упорядочении в расположении дипольных моментов. Это проявляется в согласованном движении электронов в соседних атомах. Как показали недавние работы Л. Янсена, при взаимодействии атомов инертных газов в какой-то степени также имеет место обмен валентными электронами. Так, в кристаллической решетке аргона на этот обмен приходится 0,1 % энергии связи. Такой обмен, как мы увидим ниже, характерен для ковалентного типа связи.

Молекулярные силы действуют не только между атомами инертных газов, но и между любыми другими атомами, когда они находятся достаточно близко друг к другу, т. е. так, что движение электронов в соседних атомах не претерпевает радикального изменения, а только испытывает слабое возмущение.

При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами

возникают значительные силы отталкивания. Отталкивание в случае инертных газов, главным образом, появляется в результате действия принципа запрета Паули. При перекрывании электронных оболочек электроны первого атома стремятся частично занять состояния второго. Поскольку атомы инертных газов имеют стабильные электронные оболочки, в которых все энергетические состояния уже заняты, то при перекрытии оболочек электроны должны переходить в свободные квантовые состояния с более высокой энергией, так как, согласно принципу Паули, электроны не могут занимать одну и ту же область пространства без увеличения их кинетической энергии. Увеличение кинетической энергии приводит к увеличению полной энергии системы двух взаимодействующих атомов, а значит, к появлению сил отталкивания.

Для того чтобы суммарный потенциал типа (2.12) имел минимум, необходимо, чтобы на малых расстояниях потенциал сил отталкивания был больше потенциала сил притяжения. Принято потенциал сил отталкивания представлять в форме степенного закона: $U_{от} = b/r^n$, где показатель n равен 12, хотя такой показатель не имеет столь надежного обоснования, как показатель 6 в потенциале сил притяжения, однако выражение $U_{от} = b/r^{12}$ представляет простое и хорошее приближение.

Теперь полную потенциальную энергию взаимодействия между двумя атомами, находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, можно записать в виде

$$U = -\frac{a}{r_{ij}^6} + \frac{b}{r_{ij}^{12}}, \quad (2.18)$$

где a и b — положительные постоянные.

Обычно вместо (2.18) для описания взаимодействия электрически нейтральных атомов и электрически нейтральных неполярных молекул используют потенциал Леннарда—Джонса:

$$U = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

Потенциал (2.19) зависит от двух параметров: $\varepsilon = (b/a)^{12}$, $\sigma = a^2/(4b)$. Параметр σ соответствует межатомному расстоянию, при котором полная потенциальная энергия равна нулю, а параметр ε имеет размерность энергии и равен минимуму потенциальной энергии при $r_0 = 2^{1/6} \sigma$. Расстояние σ равно радиусу сферы непроницаемости взаимодействующих атомов, а ε характеризует радиус действия межатомных сил. Параметры ε и σ получают из экспериментальных измерений в газовой фазе термодинамических величин: *вириальных коэффициентов, коэффициентов вязкости и коэффициентов Джоуля—Томсона.*

Виральные коэффициенты $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ входят в виральное разложение термодинамического уравнения состояния газа:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

(p — давление, V — объем, T — термодинамическая температура, R — молярная газовая постоянная). Виральные коэффициенты зависят только от температуры и полностью определяются температурой и потенциалом взаимодействия между молекулами газа. В частности,

$$B(T) = 1/2 \int_V (1 - e^{-U(r)/\kappa_B T}) dV,$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия между молекулами (атомами) газа; κ_B — постоянная Больцмана. По известным виральным коэффициентам, полученным из изотерм уравнения состояния, можно определить вид потенциала $U(r)$, а значит, ϵ и σ .

Если r_{ij} в (2.19) выразить в единицах расстояния r между ближайшими соседями ($r_{ij}=r \cdot \delta_{ij}$) и затем (2.19) подставить в (2.16), то для *полной потенциальной энергии решетки кристалла, содержащего N атомов, получим выражение*

$$U(r) = 2 N \varepsilon [A_{12}(\sigma/r)^{12} - A_6(\sigma/r)^6], \quad (2.20)$$

где $A_{12} = \sum_{j \neq i} 1/\delta_{ij}^{12}$; $A_6 = \sum_{j \neq i} 1/\delta_{ij}^6$ — *структурные суммы, зависящие только от типа кристаллической структуры.*

По данным Джонсона и Ингхама, для ГЦК решетки $A_{12} = 12, 13$ при $n=12$ и $A_6 = 14, 15$ при $m=6$. Отсюда очевидно, что, когда показатели степени n и m большие, то вклад в структурную сумму при вычислении энергии взаимодействия i -го атома со всеми остальными атомами решетки вносят только ближайшие соседние атомы.

Для нахождения энергии сцепления кристалла необходимо знать равновесное расстояние r_0 , которое определяют из минимума энергии $dU/dr=0$ [выражение (2.20)]:

$$r_0 = 2^{1/6} \left(\frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \quad \sigma = 2^{1/6} \left(\frac{12, 13}{14, 15} \right)^{1/6} \quad \sigma = 1,09 \sigma. \quad (2.21)$$

Подставляя значение r_0 в формулу (2.20), получим для энергии сцепления молекулярного кристалла выражение

$$U_0 = -N \varepsilon \frac{A_6^2}{2 A_{12}} = -8,6 N \varepsilon. \quad (2.22)$$

Как видно из табл. 2.4, вычисленные по (2.22) значения энергии сцепления, приходящейся на один атом ($U_0 = -8,6 \varepsilon$), удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями теплот сублимации для инертных газов.

Имеющиеся в табл. 2.4 небольшие расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями связаны с неучетом нулевых колебаний атомов при $T=0$ К.

Заметим, что чем выше масса атома (атомный номер), тем больше энергии сцепления и температура плавления молекулярных кристаллов (табл. 2.3). Это связано с тем обстоятельством, что с повышением атомного номера элемента число электронов возрастает, электронная оболочка становится более рыхлой и легко деформируемой при взаимодействии атомов друг с другом, а это означает, что дипольные моменты увеличиваются, что и приводит к возрастанию энергии сцепления. При одной и той же температуре и давлении разные вещества с различными атомными номерами в силу указанного обстоятельства могут находиться в различных агрегатных состояниях. Так, при комнатной температуре фтор ($Z=9$) — газ, бром ($Z=35$) — жидкость, а иод ($Z=53$) — кристалл.

Как показывают расчеты и эксперимент, наиболее устойчивой структурой для кристаллов инертных газов является ГЦК структура.

Итак, силы Ван-дер-Ваальса являются основными силами притяжения в случае кристаллов химически неактивных атомов и между молекулами с насыщенными связями в молекулярных кристаллах. Строго говоря, силы Ван-дер-Ваальса не являются чисто парными силами, как это предполагается при вычислении энергии сцепления с использованием потенциала Леннарда — Джонса. Ясно, что при взаимодействии двух атомов присутствие рядом третьего вызывает перераспределение положительных и отрицательных зарядов в атомах, а следовательно, и изменение энергии взаимодействия между ними. В случае нейтральных атомов эти силы могут рассматриваться парными для больших расстояний, когда выполняются степенные законы, $-a/r^6$ и b/r^{12} . В приближении парных взаимодействий силы Ван-дер-Ваальса, кроме того, являются центральными и короткодействующими, так как в выражении для силы притяжения входит расстояние в минус седьмой степени.

2.4. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы представляют собой соединения с преобладающим ионным характером химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между заряженными ионами. Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, со структурой типа NaCl и CsCl.

При образовании кристаллов типа каменной соли (NaCl) атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), имеющих низкие ионизационные потенциалы (см. рис. 2.1), при этом образуются положительные и отрицательные ионы, электронные оболочки которых подобны сферически симметричным заполненным s^2p^6 -оболочкам ближайших инертных газов (например, оболочка Na^+ подобна оболочке Ne, а оболочка Cl^- — оболочке Ar). В результате

оболочке Ne, а оболочка Cl^- — оболочке Ar). В результате кулоновского притяжения анионов и катионов происходит перекрытие шести внешних p -орбиталей и образуется решетка типа NaCl, симметрия которой и координационное число, равное 6, отвечают шести валентным связям каждого атома со своими соседями (рис. 2.5). Существенным является то, что при перекрытии p -орбиталей имеет место понижение номинальных зарядов ($+1$ для Na и -1 для Cl) на ионах до небольших реальных значений вследствие сдвига электронной плотности в шести связях от аниона к катиону, так что реальный заряд атомов в соединении оказывается, например, для Na равным $+0,92e$, а для Cl — отрицательный заряд становится также меньше $-1e$.

Понижение номинальных зарядов атомов до реальных значений в соединениях свидетельствует о том, что даже при взаимодействии наиболее электроотрицательных и электроположительных элементов образуются соединения, в которых связь не является чисто ионной.

По описанному механизму образуются не только галогениды щелочных металлов, но также нитриды, карбиды многовалентных переходных металлов, большинство которых имеют структуру типа NaCl.

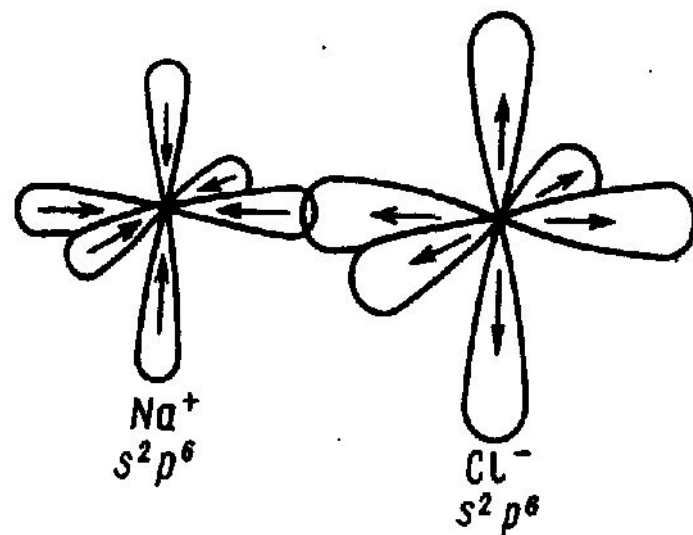


Рис. 2.5. Ионный механизм образования межатомных связей в структурах типа NaCl. Стрелками показаны направления сдвига электронной плотности

В силу того что ионная связь ненаправленна и ненасыщенна, для ионных кристаллов характерны большие координационные числа. Основные особенности строения ионных кристаллов хорошо описываются на основе принципа плотнейших упаковок из шаров определенных радиусов (см. гл. 1). Так, в структуре NaCl крупные анионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой заселены все октаэдрические пустоты более мелкими по размеру катионами Na. Таковы структуры KCl, RbCl и многих других соединений. Координационные числа катионов, размеры которых всегда меньше, чем размеры анионов, зависят от отношения радиусов $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ ($r_{\text{к}}$ — радиус катиона, $r_{\text{а}}$ — радиус аниона).

К ионным кристаллам относятся большинство диэлектриков с высокими значениями удельного электрического сопротивления. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре более чем на двадцать порядков меньше электропроводности металлов. Электропроводность в ионных кристаллах осуществляется, в основном, ионами. Большинство ионных кристаллов прозрачны в видимой области электромагнитного спектра.

В ионных кристаллах притяжение обусловлено, главным образом, кулоновским взаимодействием между заряженными ионами. Кроме притяжения между разноименно заряженными ионами существует также отталкивание, обусловленное, с одной стороны, отталкиванием одноименных зарядов, с другой — действием принципа запрета Паули, поскольку каждый ион обладает устойчивыми электронными конфигурациями инертных газов с заполненными оболочками. Такую ситуацию мы уже обсуждали в § 2.3 при рассмотрении природы сил отталкивания при взаимодействии атомов инертных газов. С точки зрения сказанного в простой модели ионного кристалла можно принять, что ионы представляют собой жесткие непроницаемые заряженные сферы, хотя реально под действием электрических полей соседних ионов сферически-симметричная форма ионов в результате поляризации несколько нарушается.

В условиях, когда существуют одновременно и силы притяжения и силы отталкивания, устойчивость ионных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными зарядами меньше, чем между одноименными. Поэтому силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

Снова, как и в случае молекулярных кристаллов, при расчете энергии сцепления ионных кристаллов будем исходить из обычных классических представлений, считая, что ионы находятся в узлах кристаллической решетки (положениях равновесия), их кинетическая энергия пренебрежимо мала и силы, действующие между ионами, являются центральными. Последнее утверждение для ионных кристаллов вполне справедливо, так как выражение для энергии взаимодействия между двумя ионами зависит только от расстояния между ними, причем сила направлена вдоль линии, соединяющей ионы.

Выражение для энергии взаимодействия между двумя ионами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, в кристалле, образованном из ионов с зарядами $Z_1 e$ и $Z_2 e$, содержит два члена:

$$U_{ij} = - \left(\pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{b}{r_{ij}^n}, \quad (2.23)$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения при кулоновском взаимодействии, а второй — потенциалу сил отталкивания.

Полагая $r_{ij} = r \cdot \delta_{ij}$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими соседними ионами, и суммируя по всем ионам при $j \neq i$, найдем энергию взаимодействия i -го иона со всеми другими ионами:

$$U_i = - \frac{A Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.24)$$

Здесь

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm 1/\delta_{ij}), \quad B = b \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^n) \quad (2.25)$$

— структурные суммы. Структурная сумма A получила название постоянной Маделунга, она зависит от координационного числа и типа кристаллической структуры. Знаки плюс и минус, если i -й ион заряжен отрицательно, относятся, соответственно, к положительным и отрицательным ионам.

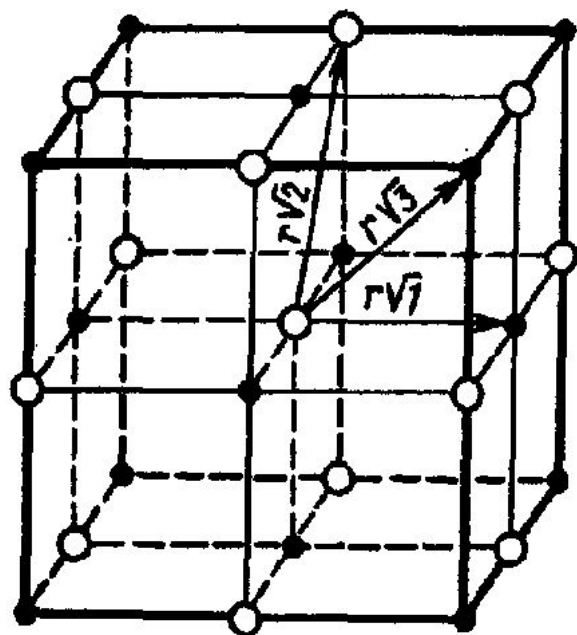
При расчетах постоянной Маделунга надо быть предельно внимательным, поскольку A представляет собой условно сходящийся ряд и его сумма зависит от порядка суммирования.

В качестве примера рассмотрим расчет постоянной Маделунга для структуры NaCl (рис. 2.6). Выберем отрицательный ион Cl⁻ за исходный. Обозначим r ближайшее расстояние между ионами Cl⁻ и Na⁺. Тогда

$$\frac{A}{r} = \frac{1}{r} \sum_{j \neq i} \frac{1}{\delta_{ij}} =$$

$$= \frac{1}{r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right). \quad (2.26)$$

Числа +6, -12, +8, -6, +24 и т. д. появляются из-за того,



● Na⁺ ○ Cl⁻

Рис. 2.6. К расчету постоянной Маделунга для структуры NaCl

к $A=1,748$.

что на расстоянии $r\sqrt{1}$ ион Cl⁻ окружен 6 ионами Na⁺, на расстоянии $r\sqrt{2}$ — 12 ионами Cl⁻, следующая группа состоит из 8 ионов Na⁺ на расстоянии $r\sqrt{3}$, затем располагаются 6 ионов Cl⁻ на расстоянии $r\sqrt{4}$, потом 24 иона Na⁺ на расстоянии $r\sqrt{5}$ и т. д.

Чтобы обеспечить сходимость ряда (2.26), необходимо члены ряда располагать так, чтобы его положительная и отрицательная части почти компенсировали друг друга. В нашем примере такая процедура приводит для NaCl

Используя выражение (2.24), запишем полную энергию решетки $U(r)$ кристалла, содержащего $2N$ ионов, в виде

$$U(r) = NU_i = -N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - \frac{B}{r^n} \right). \quad (2.27)$$

Обычно энергию сцепления ионных кристаллов рассчитывают не на один, а на пару ионов, поэтому мы взяли кристалл, который содержит $2N$ ионов, следовательно, в (2.27) N означает число ионных пар.

В равновесном состоянии ($r=r_0$) энергия $U(r)$ минимальна:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right) = 0. \quad (2.28)$$

Отсюда, после подстановки значения $B = Z_1 Z_2 e^2 A / n \cdot r_0^{n-1}$ в (2.28), энергия сцепления ионного кристалла в расчете на ионную пару составит

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.29)$$

(формула Борна — Ланде).

Если считать, что известны заряды ионов и структура кристалла (откуда можно определить постоянную Маделунга и $r_0 = r_a + r_k$), то для вычисления энергии сцепления нужно знать еще n — показатель степени в потенциале сил отталкивания.

Показатель обычно определяют из сжимаемости кристалла κ . По определению,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (2.30)$$

где V — объем кристалла; p — давление. При 0 К $dU = -p dV$, т. е.

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{d^2 U}{d p^2}. \quad (2.31)$$

Объем кристалла $V = \gamma N r^3$, где N — число пар ионов; γ — множитель порядка 1, который зависит от типа структуры. Так, для структуры NaCl объем, занимаемый N молекулами, равен $V = 2 N r^3$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими ионами, $\gamma = 2$. Это следует из того, что объем, занимаемый одной молекулой, равен $1/4 a^3$, где параметр кубической ячейки NaCl $a = 2r$. Для CsCl множитель $\gamma = 1,54$; для ZnS со структурой вюрцита $\gamma = 3$ и т. д. Используя выражения (2.27) и (2.28), (2.31), получим

$$n = 1 + \frac{4\pi \epsilon_0 \cdot 9 \gamma r^6}{Z_1 Z_2 e^2 A \kappa}. \quad (2.32)$$

Множитель $4\pi\epsilon_0$ появился при записи кулоновского потенциала притяжения в (2.23) в СИ: $\epsilon_0=1/(4\pi\cdot 9\cdot 10^9 \text{ Ф/М})$ — электрическая постоянная.

Подставляя в (2.32) известные для NaCl значения $Z_1=Z_2=1$; $A=1,748$; $\gamma=2$; $r_0=2,81\cdot 10^{-10}$ м; $e=1,6\cdot 10^{-19}$ Кл; $\kappa=3,3\cdot 10^{-11}$ м²/Н, получим $n=9,4$ и полную потенциальную энергию, приходящуюся на пару ионов (см. (2.29)), — $12,9\cdot 10^{-19}$ Дж (~ 8 эВ). Это хорошо согласуется со значением ($-7,9$ эВ), полученным экспериментально при комнатной температуре. Легко видеть, что основной вклад (90 %) в энергию сцепления вносит электростатическое взаимодействие и только 10 % приходится на потенциал сил отталкивания.

Заметим, что показатель степени n для большинства ионных кристаллов изменяется в пределах от 6 до 10.

Формула (2.29) для энергии сцепления ионного кристалла, полученная в теории Борна — Ланде, не является чисто теоретической, так как величины n , необходимые для расчетов, определяются экспериментально. При этом расхождение расчетных данных с экспериментальными, как правило, не превышает 3 %.