Письма в ЖЭТФ, том 77, вып. 9, с. 604 – 608

Спектральные представления и проблема описания сверхпроводящего состояния с S-типом симметрии параметра порядка $\Delta(\mathbf{k})$

В. В. Вальков[1)+*□], *Д. М. Дзебисашвили*[+□], *А. С. Кравцов*[+□]

[+]*Институт физики Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, Россия*

[□]*Красноярский государственный университет, 660075 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 24 марта 2003 г.

Показано, что учет сингулярного вклада в спектральную интенсивность для аномальной корреляционной функции приводит к выполнению правила сумм и снимает необоснованный запрет на реализацию S-типа симметрии параметра порядка в сверхпроводниках с сильными корреляциями. Для этой симметрии параметра порядка проанализировано решение уравнения самосогласования, выходящее за рамки приближения ближайших соседей.

PACS: 71.27.+a, 74.90.+n, 75.10.Lp

1. Модель Хаббарда и получаемая на ее основе $t-J$-модель наиболее часто используются для описания главных особенностей перехода системы электронов с сильными корреляциями в сверхпроводящую фазу за счет нефононного механизма образования куперовских пар. Именно в рамках модели Хаббарда был открыт кинематический механизм спаривания [1], приводящий при $U \to \infty$ к сверхпроводящей фазе с не зависящим от квазиимпульса параметром порядка Δ_0. В дальнейшем, однако, были высказаны сомнения в возможности реализации подобного состояния лишь на основе того, что решение уравнения самосогласования для параметра порядка в виде $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0$ якобы приводит к нарушению очевидного требования: аномальное среднее $\langle X_f^{0\sigma} X_f^{0\bar{\sigma}} \rangle$ от произведения операторов Хаббарда, относящихся к одному узлу, должно равняться нулю.

В настоящем сообщении на основе спектральных представлений для временных аномальных корреляционных функций проведен анализ отмеченного утверждения. Новым является тезис о том, что спектральная интенсивность аномальной корреляционной функции, построенной на операторах Хаббарда, содержит, кроме обычной регулярной части, дополнительную сингулярную составляющую. Показано, что учет этой сингулярной добавки, с одной стороны, обеспечивает выполнение необходимых требований для одновременных одноузельных корреляций, а с другой стороны, не влияет ни на форму уравнений движения для функций Грина, ни на уравнение самосогласования для сверхпроводящего параметра порядка. Проведено рассмотрение сверхпроводящей фазы S-типа, не ограниченное приближением ближайших соседей, и отмечена принципиальная возможность образования нулей для этого типа симметрии сверхпроводящего параметра порядка (ПП).

2. Рассмотрим гамильтониан модели Хаббарда

$$H = \sum_f (\varepsilon - \mu) a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} + \\ + \sum_{fm} t_{fm} a_{f\sigma}^+ a_{m\sigma} + U \sum_f \hat{n}_{f\uparrow} \hat{n}_{f\downarrow}, \qquad (1)$$

в котором используются стандартные обозначения [2]. Вычисление в рамках модели (1) амплитуды рассеяния в режиме сильных корреляций было проведено в работе [3]. Оказалось, что эта амплитуда в куперовском канале рассеяния имеет особенность, соответствующую неустойчивости системы по отношению к переходу в сверхпроводящую фазу (кинематический механизм Зайцева). Система четырех уравнений для нормальных и аномальных функций Грина, описывающих сверхпроводящую фазу модели (1) с конечным U, была получена и решена в работе [4]. При этом принимались во внимание спаривания, обусловленные не только процессами движения электронов по нижней хаббардовской зоне, но и процессами переходов электронов из нижней хаббардовской подзоны в верхнюю, а также процессами движения носителей тока по верхней подзоне Хаббарда.

1) e-mail: vvv@iph.krasn.ru

В то же время, рассмотрение сверхпроводящей фазы в режиме сильных корреляций может быть проведено в рамках эффективного гамильтониана [5], построенного, например, по операторной форме теории возмущений на основе использования малого параметра $\mid t_{fm} \mid /U \ll 1$. При этом гильбертово пространство $\tilde{L}$ для H_{eff}, как известно, не содержит двоичных состояний. Это приводит к тому, что в теорию сверхпроводящего состояния входят только аномальные средние $\langle X_f^{0\sigma} X_m^{0\bar{\sigma}} \rangle$, которые должны обращаться в нуль при совпадающих индексах узлов. Возникавшие трудности теории, связанные с необходимостью выполнения этого требования для сверхпроводящей фазы с S-типом симметрии ПП, приводили к высказываниям о невозможности реализации такой фазы.

Не останавливаясь на физической интерпретации "странности" отмеченного запрета, проанализируем математический аспект проблемы. Для этого рассмотрим спектральные представления временных аномальных корреляционных функций, а также их связь с фурье-образом аномальной двухвременной функции Грина.

Прежде всего обратим внимание на принципиальное отличие между аномальной функцией Грина в теории БКШ и аномальной функцией Грина в теории ВТСП, основанной на электронном механизме спаривания. Аномальная функция Грина, построенная на обычных фермиевских операторах вторичного квантования,

$$F_{\sigma\bar{\sigma}}(ft; gt') = -i\theta(t-t')\langle \left\{ a_{f\sigma}^{+}(t), a_{g\bar{\sigma}}^{+}(t') \right\} \rangle$$

при $t = t' + \delta,\ \delta \to +0$ равна нулю. Это связано с антикоммутируемостью фермиевских операторов рождения при совпадающих временах. В то же время средние $\langle a_{f\sigma}^{+}(t) a_{g\bar{\sigma}}^{+}(t) \rangle$ и $\langle a_{g\bar{\sigma}}^{+}(t) a_{f\sigma}^{+}(t) \rangle$ по отдельности в сверхпроводящей фазе отличны от нуля даже при $f = g$:

$$\langle a_{f\sigma}^{+} a_{f\bar{\sigma}}^{+} \rangle = \eta(\sigma) \langle X_f^{20} \rangle, \quad \langle a_{f\bar{\sigma}}^{+} a_{f\sigma}^{+} \rangle = -\eta(\sigma) \langle X_f^{20} \rangle.$$

Иная ситуация имеет место для аномальной функции Грина, построенной на операторах Хаббарда:

$$\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0}(t) | X_g^{\sigma 0}(t') \rangle\rangle = -i\theta(t-t')\langle \{ X_f^{\bar{\sigma}0}(t), X_g^{\sigma 0}(t') \} \rangle. \tag{2}$$

В этом случае при $t \to t' + 0$ входящие в определение функции Грина средние $\langle X_f^{\bar{\sigma}0} X_g^{\sigma 0} \rangle$ и $\langle X_g^{\sigma 0} X_f^{\bar{\sigma}0} \rangle$ тождественно обращаются в нуль, как только индексы узлов оказываются одинаковыми. Существенно, что это происходит не в силу особенностей физической системы, а в результате алгебры умножения операторов Хаббарда. Независимость этого факта от физической конкретики позволяет учесть его явно на уровне спектрального представления.

Имея в виду отмеченную особенность, спектральную интенсивность $\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$ в спектральном представлении

$$\langle X_g^{\sigma 0}(t') X_f^{\bar{\sigma}0}(t) \rangle = \int d\omega \exp\{-i\omega(t-t')\} \tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) \tag{3}$$

запишем в виде

$$\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) = J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}} - \delta(\omega)\delta_{fg} \int d\omega_1 J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega_1) \exp(-i\omega_1\delta), \quad \delta \to +0, \tag{4}$$

обеспечивающем при $t = t' + \delta,\ \delta \to +0$ равенство нулю правой части (3), как только $f = g$. В этом заключается главное отличие введенного спектрального представления от обычно используемого в теории двухвременных температурных функций Грина [6].

Принципиально важным является следующее обстоятельство. Сингулярная составляющая полной спектральной интенсивности *не может быть определена* только на основе знания аналитически продолженного в верхнюю комплексную полуплоскость фурье-образа аномальной функции Грина. Этот факт является, по существу, еще одним примером проявления известной проблемы неоднозначного восстановления спектральной интенсивности корреляционной функции по спектральной теореме. Обсуждение частных примеров из этой сферы содержится, например, в обзоре Ю. Г. Рудого в сборнике [7], а также в оригинальных работах [8, 9]. В практическом отношении учет сингулярной составляющей оказывается необходимым для получения правильных предельных значений корреляторов.

Для доказательства выдвинутого тезиса построим на основе (3) спектральное представление аномальной корреляционной функции $\langle X_f^{\bar{\sigma}0}(t) X_g^{\sigma 0}(t') \rangle$. Воспользовавшись свойством циклической переставимости операторов под знаком шпура, из (3) получаем

$$\begin{aligned} \langle X_f^{\bar{\sigma}0}(t) X_g^{\sigma 0}(t') \rangle &= \\ &= \int d\omega \exp\{-i\omega(t-t')\} \times \\ &\times \left\{ J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) \exp(\beta\omega) - \delta(\omega)\delta_{fg} S_{fg}^{\bar{\sigma}\sigma} \right\}, \end{aligned} \tag{5}$$

где

$$S_{fg}^{\bar{\sigma}\sigma} = \int d\omega_1 J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega_1) \exp(\beta\omega_1) \exp(-i\omega_1\delta), \quad \beta = 1/T, \quad \delta \to +0. \tag{6}$$

Видно, что и в этом случае для $f = g$ и $t \to t' + 0$, как и должно быть, правая часть обращается в нуль и $\langle X_f^{\bar{\sigma}0} X_f^{\sigma 0} \rangle = 0$.

Применяя спектральные представления (3) и (5), находим выражение для среднего значения антикоммутатора, входящего в определение аномальной функции Грина:

$$\langle \{ X_f^{\bar{\sigma}0}(t), X_g^{\sigma 0}(t') \}_+ \rangle = \int d\omega \exp\{-i\omega(t-t')\} \times \\ \times \{ J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) [\exp(\beta\omega)+1] - \delta(\omega)\delta_{fg}\Sigma_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}} \}, \quad (7)$$

где

$$\Sigma_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}} = \int d\omega_1 J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega_1) [\exp(\beta\omega_1)+1] \exp(-i\omega_1\delta), \\ \delta \to +0. \quad (8)$$

Из определения (2) при учете выражения (7), находим фурье-образ аномальной функции Грина:

$$\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0} | X_g^{\sigma 0} \rangle\rangle_\omega = \int \frac{d\omega_1}{\omega - \omega_1 + i\delta} \times \\ \times \{ J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) (\exp(\beta\omega)+1) - \delta(\omega)\delta_{fg}\Sigma_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}} \}. \quad (9)$$

Следовательно, спектральная теорема [6] в данном случае приобретает вид интегрального уравнения относительно $J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$:

$$-\frac{1}{\pi} \frac{Im\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0} | X_g^{\sigma 0} \rangle\rangle_{\omega+i\delta}}{\exp(\beta\omega)+1} = J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) - \frac{\delta(\omega)\delta_{fg}}{\exp(\beta\omega)+1} \\ \times \int d\omega_1 J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega_1) [\exp(\beta\omega_1)+1] \exp(-i\omega_1\delta). \quad (10)$$

Нетрудно убедиться в том, что

$$J_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) = R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) + \delta(\omega)\delta_{fg} \frac{A_{ff}^{\sigma\bar{\sigma}}}{\exp(\beta\omega)+1}, \\ R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\mathrm{Im}\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0} | X_g^{\sigma 0} \rangle\rangle_{\omega+i\delta}}{\exp(\beta\omega)+1}, \quad (11)$$

удовлетворяет интегральному уравнению при произвольном $A_{ff}^{\sigma\bar{\sigma}}$. При этом учтено, что имеет место равенство

$$\int d\omega \exp(-i\omega\delta)\ \mathrm{Im}\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0} | X_g^{\sigma 0} \rangle\rangle_{\omega+i\delta} = 0, \quad (12)$$

являющееся частью более общего очевидного соотношения

$$\langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0}(t) | X_g^{\sigma 0}(t') \rangle\rangle_{(t\to t'+\delta)} = \\ = \int d\omega \exp(-i\omega\delta) \langle\langle X_f^{\bar{\sigma}0} | X_g^{\sigma 0} \rangle\rangle_{\omega+i\delta} = 0, \quad (13) \\ \delta \to +0.$$

Неопределенность $A_{ff}^{\sigma\bar{\sigma}}$ не существенна, поскольку полная спектральная интенсивность $\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$ оказывается не зависящей от $A_{ff}^{\sigma\bar{\sigma}}$. Действительно, подставляя решение (11) в определение (4), получаем

$$\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) = R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega) - \\ - \delta(\omega)\delta_{fg} \int d\omega_1 R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega_1) \exp(-i\omega_1\delta). \quad (14)$$

Таким образом, видно, что аналитически продолженный фурье-образ аномальной функции Грина определяет только регулярную часть $R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$ полной спектральной интенсивности $\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$. Через $R_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$, в свою очередь, однозначно выражается и сингулярная составляющая полной спектральной интенсивности $\tilde{J}_{gf}^{\sigma\bar{\sigma}}(\omega)$, обеспечивая правильные значения корреляторов в предельных случаях.

Проведенный анализ показывает, что происхождение отмеченного выше запрета на существование сверхпроводящей фазы с S-типом симметрии параметра порядка обусловлено исключительно потерей сингулярной составляющей корреляционной функции, а не каким-либо принципом, имеющим под собой реальное физическое содержание. Последовательное введение сингулярной добавки снимает отмеченный запрет, не изменяя при этом вида всех полученных ранее уравнений теории сверхпроводящего состояния для сильно коррелированных систем.

Для подтверждения тезиса о неизменности уравнений самосогласования заметим, что представление (3) приводит к следующему выражению для одновременных корреляторов:

$$\langle X_f^{0\sigma} X_g^{0\bar{\sigma}} \rangle = S_{gf}^{\bar{\sigma}\sigma} - \delta_{fg} S_{gf}^{\bar{\sigma}\sigma} = \\ = \frac{1}{N} \sum_q \exp\{iq(f-g)\} \left\{ S_q^{\bar{\sigma}\sigma} - \frac{1}{N} \sum_k S_k^{\bar{\sigma}\sigma} \right\}. \quad (15)$$

Это означает, что в квазиимпульсном представлении

$$\langle X_{q\sigma} X_{-q\bar{\sigma}} \rangle = \sum_{(f-g)} \exp\{-iq(f-g)\} \langle X_f^{0\sigma} X_g^{0\bar{\sigma}} \rangle = \\ = S_q^{\bar{\sigma}\sigma} - \frac{1}{N} \sum_k S_k^{\bar{\sigma}\sigma}.$$

Отсюда следует, что уравнение для сверхпроводящего параметра порядка $t - J^*-$ модели (учтены трехцентровые взаимодействия) [10, 11]

$$\Delta_\mathbf{k} = \frac{1}{N} \sum_\mathbf{q} \left\{ 2t_\mathbf{q} + \frac{n}{2} (J_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + J_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) + \right. \\ \left. + 4\left(1 - \frac{n}{2}\right) \frac{t_\mathbf{k} t_\mathbf{q}}{U} - n\left(\frac{t_\mathbf{q}^2}{U} - \frac{J_0}{2}\right) \right\} \langle X_{q\sigma} X_{-q\bar{\sigma}} \rangle \quad (16)$$

не изменяется при учете сингулярной составляющей спектральной интенсивности корреляционной функции, так как

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\left\{\left[2t_{\mathbf{q}}+\frac{n}{2}\left(J_{\mathbf{k+q}}+J_{\mathbf{k-q}}\right)+4\left(1-\frac{n}{2}\right)\frac{t_{\mathbf{k}}t_{\mathbf{q}}}{U}-\right.\right.$$
$$\left.\left.-n\left(\frac{t_{\mathbf{q}}^2}{U}-\frac{J_0}{2}\right)\right]\left[\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{p}}S_p^{\bar\sigma\sigma}\right]\right\}\equiv 0.$$

Рассмотрим решение уравнения (16) для параметра порядка с S-типом симметрии. При выходе за рамки приближения ближайших соседей, когда отличны от нуля три параметра перескока

$$\begin{gathered} t_{\mathbf{k}}=t_1S_1(\mathbf{k})+t_2S_2(\mathbf{k})+t_3S_3(\mathbf{k}),\\ J_{\mathbf{k}}=J_1S_1(\mathbf{k})+J_2S_2(\mathbf{k})+J_3S_3(\mathbf{k}),\\ J_i=2t_i^2/U. \end{gathered} \tag{17}$$

Здесь $S_i(\mathbf{k})$ – инварианты квадратной решетки:

$$\begin{gathered} S_1(\mathbf{k})=\left(\cos k_xa+\cos k_ya\right)/2,\\ S_2(\mathbf{k})=\cos(k_xa)\cos(k_ya),\\ S_3(\mathbf{k})=\left(\cos 2k_xa+\cos 2k_ya\right)/2. \end{gathered}$$

Принимая во внимание соотношение

$$\langle X_{q\sigma}X_{-q\bar\sigma}\rangle=\left(\frac{\Delta_{\mathbf{q}}}{2E_{\mathbf{q}}}\right)\mathrm{th}\left(\frac{E_{\mathbf{q}}}{2T}\right),$$

получаем, что в S-фазе зависимость сверхпроводящего параметра порядка от квазиимпульса имеет вид

$$\Delta_{\mathbf{k}}=\Delta_0+\Delta_1S_1(\mathbf{k})+\Delta_2S_2(\mathbf{k})+\Delta_3S_3(\mathbf{k}). \tag{18}$$

При этом коэффициенты Δ_i $(i=0,1,2,3)$ находятся из решения системы четырех уравнений:

$$\Delta_0=\sum_{l=0}^{3}\left\{\sum_{j=1}^{3}2G_{lj}T_j+\frac{n}{2}J_0G_l-\frac{n}{U}\sum_{i,j=1}^{3}G_{lij}T_iT_j\right\}\Delta_l$$

$$(T_j=-4t_j,\quad j=1,2,3), \tag{19}$$

$$\Delta_m=4\sum_{l=0}^{3}\left\{nJ_mG_{ml}+(1-n/2)\,T_m\sum_{i=1}^{3}G_{li}T_i/U\right\}\Delta_l,$$
$$m=1,2,3,$$

где

$$G_i=G_{i00},\quad G_{ij}=G_{ij0},$$
$$G_{ijl}=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}S_i(\mathbf{q})S_j(\mathbf{q})S_l(\mathbf{q})\Psi_{\mathbf{q}},$$

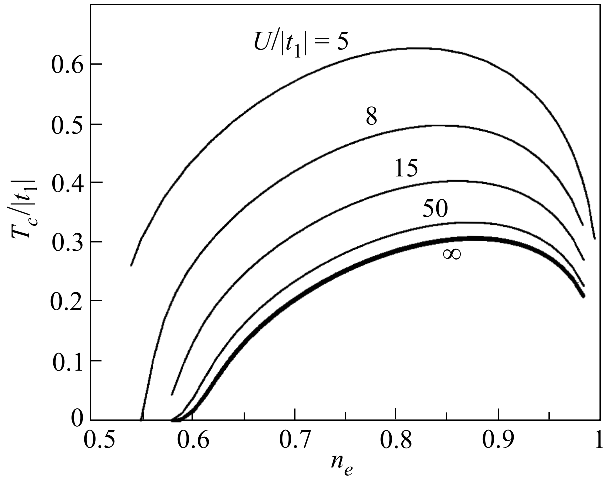

Рис.1. Концентрационная зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящую S-фазу при учете трех интегралов перескока

$$\Psi_{\mathbf{q}}=\frac{\mathrm{th}(E_{\mathbf{q}}/2T)}{2E_{\mathbf{q}}},\ S_0(\mathbf{k})=1.$$

На рис.1 показаны результаты численного анализа для зависимости температуры сверхпроводящего перехода от концентрации электронов при различных величинах параметра кулоновского отталкивания U. При конечных U сверхпроводящее состояние формируется как за счет кинематического механизма Зайцева [3, 1], так и за счет магнитного механизма спаривания. Увеличение U приводит к понижению области реализации сверхпроводящего состояния (подавляется магнитный механизм спаривания). В пределе большого U остается только кинематический механизм (жирная кривая). При расчетах выбирались следующие значения интегралов перескоков: $t_2/|t_1|=-0.35$, $t_3/|t_1|=-0.05$.

Температурная эволюция параметров Δ_i $(i==0,1,2,3)$ при тех же значениях интегралов перескоков и $U/|t_1|=5$, $n_e=0.82$ показана на рис.2. Концентрация электронов выбиралась такой, чтобы она соответствовала оптимально допированному случаю, при этом $T_c/|t_1|=0.64$. Видно, что абсолютные значения Δ_0 и Δ_1 оказываются близкими и примерно компенсируют друг друга ($\Delta_0<0$). В данной ситуации существенную роль играет третье слагаемое в $\Delta_{\mathbf{k}}$. Отметим также, что сложная квазиимпульсная зависимость $\Delta_{\mathbf{k}}$ и близкие абсолютные значения параметров Δ_i $(i=0,1,2,3)$ приводят к обращению в нуль $\Delta_{\mathbf{k}}$ на определенных линиях зоны Бриллюэна. Это обстоятельство представляется интересным в том отношении, что открывается возможность получения спектра элементарных возбуждений в сверхпроводящей фазе с S-типом симметрии параметра по-

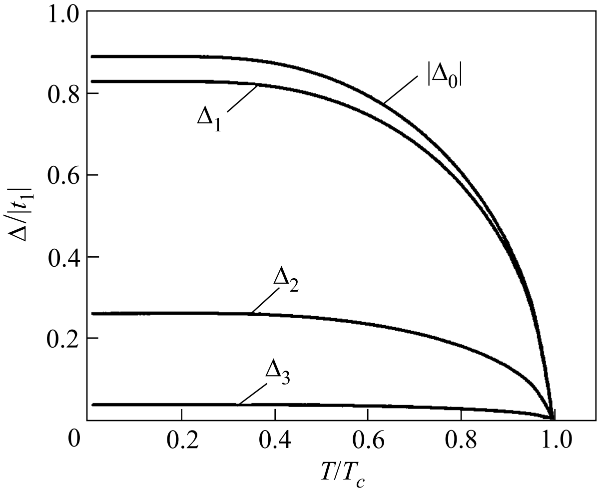

Рис.2. Температурная эволюция амплитуд Δ_i ($i = 0, 1, 2, 3$) S-симметричного параметра порядка $\Delta(\mathbf{k})$

рядка, имеющим низкую энергетическую щель или даже вообще равную нулю. Предварительные расчеты эту точку зрения подтверждают, однако изложение соответствующих результатов из-за ограниченности места будет осуществлено в другой статье.

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук, профессору В. А. Игнатченко за полезное обсуждение работы и ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН "Квантовая макрофизика", Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-16124), РФФИ+ККФН "Енисей" (грант # 02-02-97705), а также Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН. Один из авторов (Д.М.Д.) признателен Благотворительному фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку исследований.

1. Р. О. Зайцев, В. А. Иванов, Письма в ЖЭТФ **46**, 140 (1987).
2. J. C. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
3. Р. О. Зайцев, ЖЭТФ **70**, 1100 (1976).
4. Р. О. Зайцев, В. А. Иванов, Ю. В. Михайлова, ФММ **68**, 1108 (1989).
5. Ю. А. Изюмов, УФН **167**, 465 (1997).
6. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, М.: Наука, 1971.
7. *Статистическая физика и квантовая теория поля*, под. ред. Н.Н.Боголюбова, М.: Наука, 1973.
8. H. Callen, R. H. Swendsen, and R. Tahir-Kheli, Phys. Lett. **25A**, 505 (1967).
9. P. E. Bloomfield and N. Nafari, Phys. Rev. **A5**, 806 (1972).
10. V. Yu. Yushankhay, G. M. Vujicic, and R. B. Zakula, Phys. Lett. **A151**, 254 (1990).
11. В. В. Вальков, Т. А. Валькова, Д. М. Дзебисашвили, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **75**, 450 (2002).