

การปลูกและกำหนดลักษณะเฉพาะของผลึกแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต และผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตที่เจือด้วยแอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์

Growth and characterization of L-lysine hydrochloride doped ammonium dihydrogen phosphate and potassium dihydrogen phosphate crystals

พรชัย สุขเจริญ^{1*} และ นครินทร์ พัฒนบุญมี¹

Pornchai Sookjareon^{1*} and Nakarin Pattanaboonmee¹

บทคัดย่อ

ผลึกของ ADP และ KDP ซึ่งมีสมบัติเป็นวัสดุทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้น (nonlinear optics) ถูกเจือด้วยแอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ถูกปลูกขึ้นโดยเทคนิคการระเหยอย่างช้าๆ ผลึกที่ปลูกได้นี้ถูกนำไป ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis ศึกษาโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ (XRD) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR และศึกษาสมบัติทางกลโดยการวัดความแข็งระดับไมโคร (microhardness) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าผลึก ADP และ KDP ที่เจือด้วยแอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์ยังสามารถประยุกต์ใช้ งานในด้านทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้นได้เป็นอย่างดี

คำสำคัญ: การตกผลึกแสง ความแข็ง ทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้น การเลี้ยวเบน

Abstract

ADP and KDP crystals, which have nonlinear optical properties, doped with L-lysine hydrochloride (0.1, 1.0 and 5.0% weight) were grown by the slow evaporation method. The thermal properties of the grown doped ADP and KDP crystals were studied by using thermogravimetric analysis (TGA). Optical properties were also studied by using UV-vis spectrophotometry. The grown crystals were subjected to powder X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) in order to examine the structures and functional groups, respectively. The mechanical properties of the grown crystals were studied by using micro-hardness test. The results of this study showed that the grown of ADP and KDP crystals with proper L-lysine hydrochloride dopant could be used as the nonlinear optical materials.

Keywords: absorption, hardness, nonlinear optics, X-ray diffraction

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10140

¹ Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

* Corresponding author. E-mail: pek_kmitnb@hotmail.com

บทนำ

ในปัจจุบันนี้มีผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ พัฒนาขึ้นและมีการพัฒนาวัสดุเพื่อให้มีความสอดคล้องกับการประยุกต์ใช้งานซึ่งต้องมีคุณสมบัติมีการตอบสนองต่อความต้องการต่างๆ ได้ เช่น หน่วยความจำคอมพิวเตอร์ ชิ้นส่วนรถยนต์ยานพาหนะสมัยใหม่ การสื่อสารด้วยสัญญาณแสงและอุปกรณ์ทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้น ผลึกทัศนศาสตร์แบบไม่เชิงเส้น (Balamurugan *et al.*, 2009) มีสมบัติในการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของแสงที่มีความเข้มสูงเมื่อแสงผ่านวัสดุดังกล่าว ทำให้ความยาวคลื่นของแสงที่ผ่านเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นสองเท่าได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มความสามารถในการทำงานของเลเซอร์ ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาผลึกชนิดแอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (ADP) (Chaki *et al.*, 2012) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ มีโครงสร้างผลึกเป็นรูปทรงสี่มุม (tetragonal) มีความสามารถในการละลายน้ำ มีสมบัติพิเศษคือเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้น และผลึกโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต หรือ KDP (Kayalvizhi and Meenakshi, 2013) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล KH_2PO_4 มีโครงสร้างผลึกที่เป็นรูปทรงสี่มุม มีความเป็นเบส สามารถละลายในน้ำ เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้นถูกนำมาประยุกต์อย่างแพร่หลาย แต่ยังมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนัก จึงนำมาเจือสารที่มีสมบัติทางด้านไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่ต้องการลงไป เช่น แอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์ ซึ่งเป็นกรดอะมิโน มีคุณสมบัติในการดูดกลืนรังสี UV รวมทั้งทำให้ผิวหน้าของวัสดุมีความราบเรียบแข็งแรง โดยได้มุ่งหวังเพื่อการพัฒนาสมบัติทางด้านทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้นต่างๆ ให้ดีขึ้น

วิธีการศึกษา

ในงานวิจัยนี้ใช้ ADP และ KDP เป็นสารตั้งต้นในการปลูกผลึกโดยมีอุปกรณ์ดังนี้ 1) เตาให้ความร้อนพร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสาร (hot plate with magnetic stirrer) 2) น้ำปราศจากไอออน (DI-water) 3) สารเคมีที่เป็นสารตั้งต้นสำหรับการปลูกผลึก (AR grade) 4) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) 5) อุปกรณ์ต่างๆ สำหรับเตรียมสารเคมีทำการทดลองโดยการเตรียมสารตั้งต้น ADP 100 กรัม ด้วยเครื่องชั่งน้ำหนัก และสารแอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักสารตั้งต้น นำสารละลายตั้งต้นมาละลายด้วยน้ำ DI ปริมาณ 400 มิลลิลิตร เติมสารเจือคือสารแอลโลซีนไฮโดรคลอไรด์ลงในสารละลายตั้งต้นในสัดส่วนที่กำหนดโดยแยกบีกเกอร์เป็นจำนวน 3 บีกเกอร์ จากนั้นทำการกวนสารด้วยเครื่อง hot plate with magnetic stirrer จนสารตั้งต้นและสารเจือละลายหมด แล้วนำสารละลายในแต่ละบีกเกอร์ไปควบคุมในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เพื่อให้มีการตกผลึกจากการระเหยของสารละลายอย่างช้าๆ เป็นระยะเวลา 60 วัน สำหรับการปลูกผลึก KDP มีขั้นตอนเช่นเดียวกันผลึกที่ปลูกได้ถูกนำไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis ศึกษาโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FTIR) และศึกษาสมบัติทางกลโดยการวัดความแข็งระดับไมโคร (microhardness) ตามลำดับ

ผลการศึกษา

จากการปลูกผลึกโดยเทคนิคการระเหยอย่างช้าๆ ทำให้ได้ผลึกของ KDP และ ADP ที่ถูกเจือด้วยแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ในปริมาณ 0.1, 1.0 และ 5.0

โดยน้ำหนัก มีลักษณะผลึก (morphology) ดัง (Figure 1) เห็นว่าผลึกมีลักษณะผิวน้ำเรียบ โปร่งใสและมีความสมบูรณ์ของผลึก ผลึกที่ได้มีลักษณะยาวขึ้นในทิศ $[0\ 0\ 1]$ โดยใช้ระยะเวลาในการปลูก 60 วัน

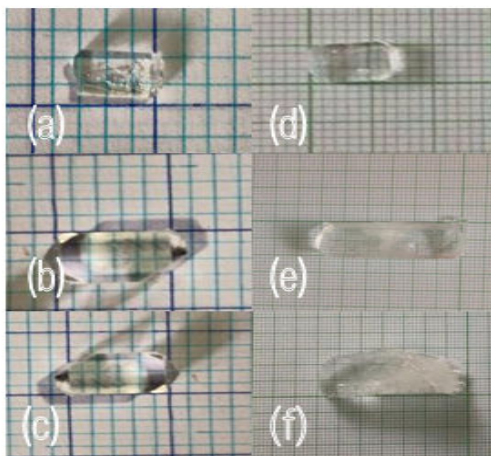


Figure 1 The crystals ADP and KDP with L-lysine hydrochloride.

ลักษณะผลึกที่ปลูกได้ (Figure 1a) ผลึก ADP ที่เจือด้วยแอลไลซีน 0.1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผลึกมีลักษณะผิวน้ำเรียบ โปร่งใส มีความสมบูรณ์ของผลึก (Figure 1b) ผลึก ADP ที่เจือด้วยแอลไลซีน 1.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผลึกมีลักษณะผิวน้ำเรียบ โปร่งใส มีความสมบูรณ์ของผลึก (Figure 1c) ผลึก ADP ที่เจือด้วยแอลไลซีน 5.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผลึกมีลักษณะผิวน้ำเรียบ โปร่งใส มีความสมบูรณ์ของผลึก (Figure 1d) ผลึก KDP ที่เจือด้วยแอลไลซีน 0.1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผลึกมีลักษณะผิวน้ำเรียบ โปร่งใส มีความสมบูรณ์ของผลึก (Figure 1e) ผลึก KDP ที่เจือด้วยแอลไลซีน 1.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นแท่งความโปร่งใสไม่สม่ำเสมอ เกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก และ (Figure 1f) ผลึก KDP ที่เจือด้วยแอลไลซีน

5.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก มีลักษณะเป็นแท่งความโปร่งใสไม่สม่ำเสมอ เกิดจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก

การวิเคราะห์ผลึก ADP จาก (Figure 2) เจือด้วยกรดแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ ด้วยวิธีการ X-ray diffraction จากกราฟจะเห็นว่ายอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบสอดคล้องกันแสดงว่าผลึก ADP ที่เจือด้วยกรดแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ อยู่ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน (Miyazaki *et al.*, 2007) และเมื่อพิจารณาถึง Intensity ที่ลดลงของระนาบ (101) และ (200) ซึ่งเป็นระนาบเด่นของผลึก ADP และ Intensity ที่เพิ่มขึ้นของระนาบ (112) และ (312) เกิดจากการเจือสารละลายที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสารละลายแอลไลซีนได้แทรกตัวเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึก เพราะฉะนั้น

จึงสามารถสรุปได้ว่า การตรวจสอบโครงสร้างของ ADP เมื่อเจือด้วยด้วยกรดแอลไคซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ไม่ทำให้โครงสร้างของผลึกเกิด

การเปลี่ยนแปลง เพราะยังมียอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่สำคัญครบถ้วน

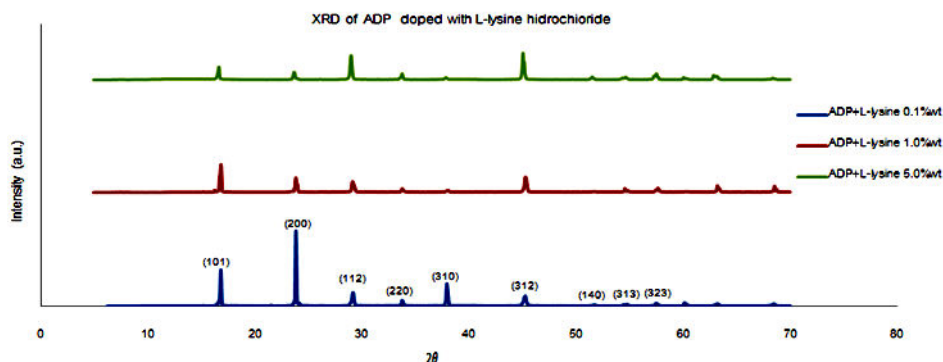


Figure 2 X-ray diffraction of ADP with L-lysine hydrochloride.

การวิเคราะห์ผลึก KDP จาก (Figure 3) เจือด้วยกรดแอลไคซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ ด้วยวิธีการ X-ray diffraction จากกราฟจะเห็นว่ายอดสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของระนาบสอดคล้องกันแสดงว่าผลึก KDP ที่เจือด้วยกรดแอลไคซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ อยู่ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน (Chaki *et al.*, 2012) และเมื่อพิจารณาถึง intensity ที่ลดลงของระนาบ (200) ซึ่งเป็น

ระนาบเด่นของ KDP และ intensity ที่เพิ่มขึ้นของระนาบ (312) เกิดจากการเจือสารละลายที่มีความเข้มข้นมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสารละลายแอลไคซีนได้เข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก เพราะฉะนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การตรวจสอบโครงสร้างของ KDP เมื่อเจือด้วยด้วยกรดแอลไคซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ไม่ทำให้โครงสร้างของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง

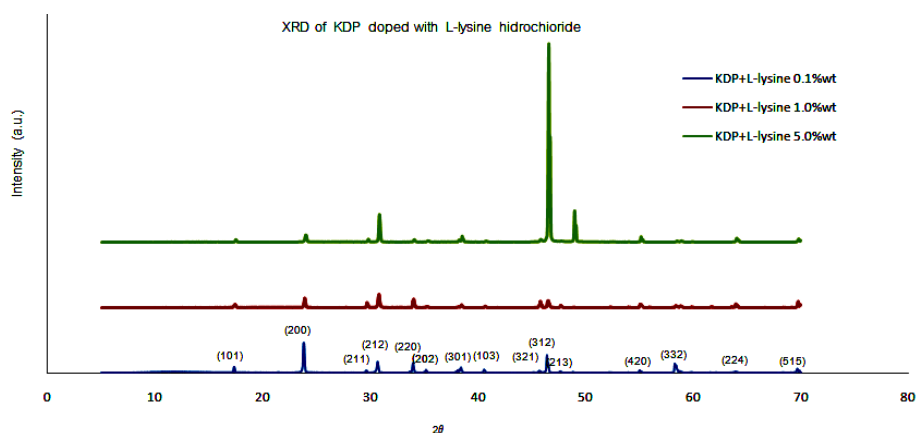


Figure 3 X-ray diffraction of KDP with L-lysine hydrochloride.

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR จาก (Figure 4) สำหรับผลึก ADP ที่เจือด้วยแอลโลซีน ไฮโดรคลอไรด์พบว่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ แตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1} โดยเส้น สเปกตรัมในช่วง 800-1500 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของผลึก ADP ได้แก่หมู่ฟังก์ชันของ P-O-H

ที่มียอดสเปกตรัม และพบหมู่ OH ช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 3200-4000 cm^{-1} จากการเจือสารแอลโลซีน ส่งผลให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ ผลึก ADP มีเลขคลื่นเพิ่มขึ้นในช่วง 800-1500 cm^{-1} แสดงว่าการเจือแอลโลซีนทำให้ความถี่ของการสั่น ของพันธะเพิ่มมากขึ้น

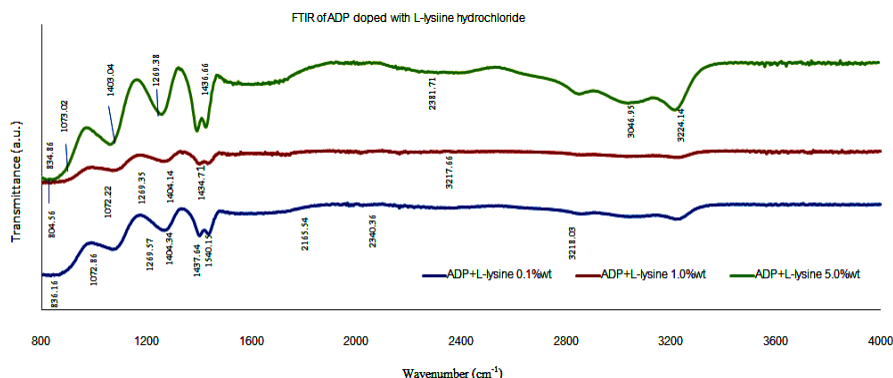


Figure 4 Infrared spectroscopy of ADP with L-lysine hydrochloride.

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR จาก (Figure 5) ของผลึก KDP ที่เจือด้วยแอลโลซีนไฮโดร คลอไรด์ พบว่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ แตกต่างกันในช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1} โดยเส้น สเปกตรัมในช่วง 800-1500 cm^{-1} แสดงหมู่ฟังก์ชัน

ต่างๆ ของผลึก KDP ได้แก่หมู่ฟังก์ชัน OH-P-OH ซึ่ง จะมียอดสเปกตรัม 853.05 cm^{-1} หมู่ฟังก์ชันของ P-O-H ที่มียอดสเปกตรัม 1065.38 cm^{-1} และพบหมู่ OH ช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 3200-4000 cm^{-1}

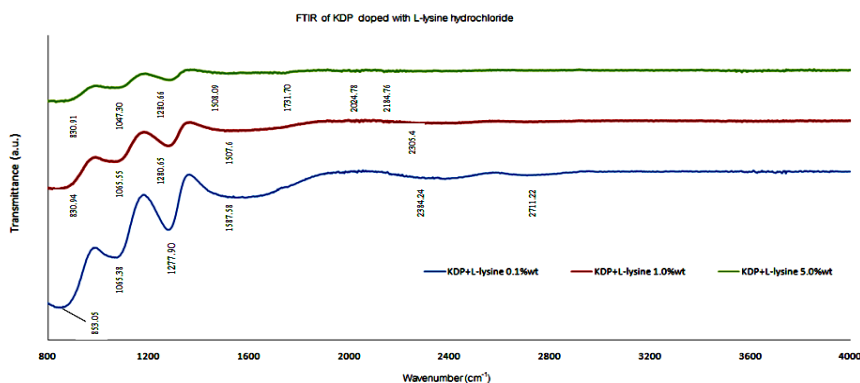


Figure 5 Infrared spectroscopy of KDP with L-lysine hydrochloride.

ผลการวิเคราะห์ผลึก ADP ที่เจือด้วยแอลไ
ซีนไฮโดรคลอไรด์ด้วยเทคนิค thermogravimetric
analysis แสดงให้เห็นว่าผลึกสามารถทนความร้อนได้

สูงสุด 250 องศาเซลเซียส และการเจือแอลไซีน
ไฮโดรคลอไรด์ลงไปในการผลึกไม่ทำให้สมบัติทางความ
ร้อนของผลึกเปลี่ยนแปลงไป (Chaki *et al.*, 2012)

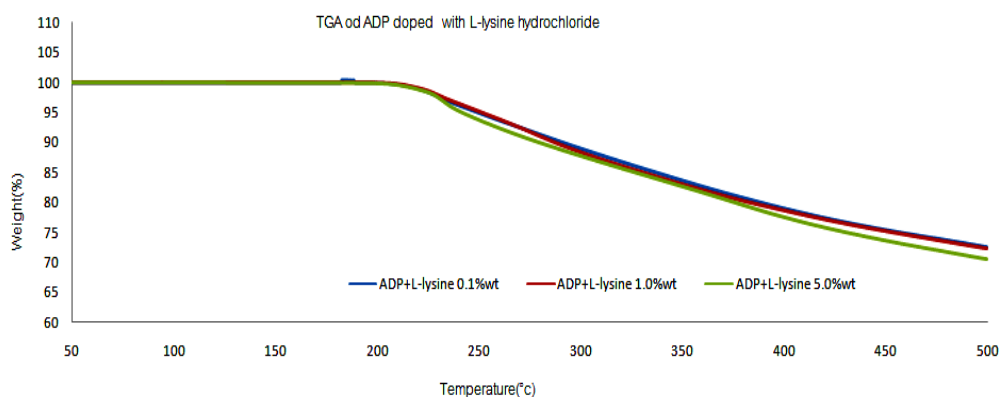


Figure 6 The relationship of weight and temperature of ADP with L-lysine hydrochloride.

และในทำนองเดียวกันจากการวิเคราะห์ผลึก
KDP ที่เจือด้วยแอลไซีนไฮโดรคลอไรด์ด้วยเทคนิค
thermogravimetric analysis แสดงให้เห็นว่าผลึก
สามารถทนความร้อนได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส

และการเจือแอลไซีนไฮโดรคลอไรด์ลงไปในการผลึกไม่
ทำให้สมบัติทางความร้อนของผลึกเปลี่ยนแปลงไป
(Kayalvizhi and Meenakshi, 2013)

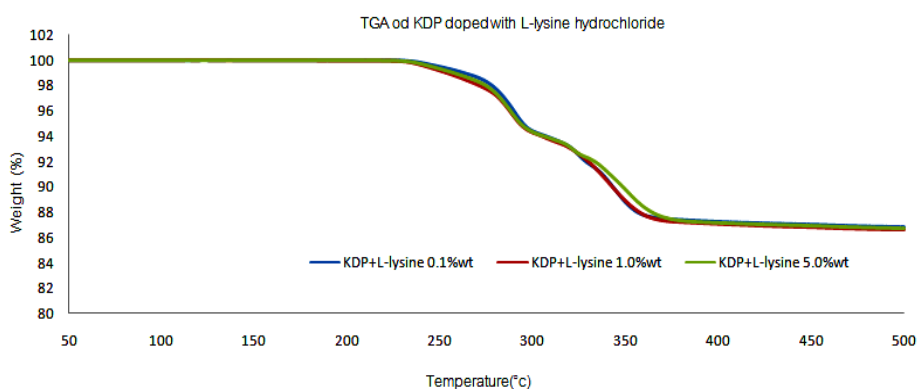


Figure 7 The relationship of weight and temperature of KDP with L-lysine hydrochloride.

(Figure 8) แสดงผลการศึกษาดูดกลืนแสงของผลึก ADP (Prakash and Lawrence, 2010) ที่เจือด้วยแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ พบว่ากราฟมีค่า UV cut off

อยู่ที่ประมาณ 320 นาโนเมตร และมีช่วงการส่องผ่านที่กว้างนอกจากนั้นพบว่าที่ความเข้มข้น 5.0 เปอร์เซ็นต์ จะมีค่า UV cut off ต่ำที่สุด

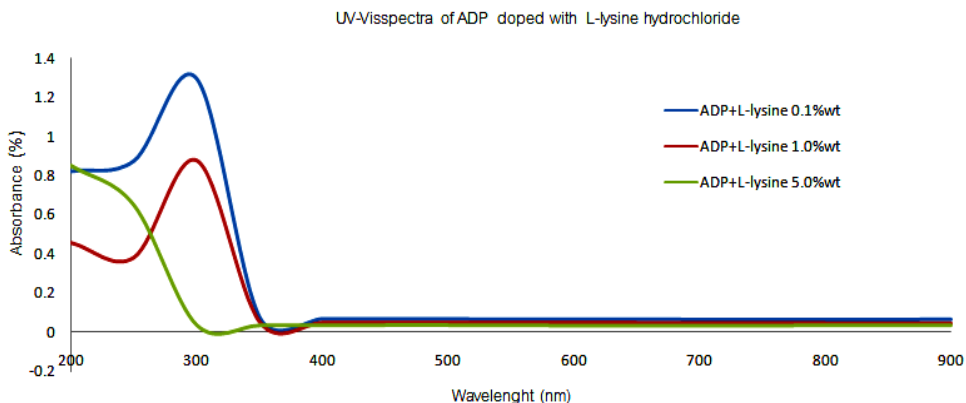


Figure 8 Spectrophotometer of ADP with L-lysine hydrochloride.

(Figure 9) แสดงผลการศึกษาดูดกลืนแสงของผลึก KDP ที่เจือด้วยแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ พบว่ากราฟ

มีค่า UV cut off อยู่ที่ประมาณ 300 นาโนเมตร และมีช่วงการส่องผ่านที่กว้างนอกจากนั้นพบว่าที่ความเข้มข้น 5.0 เปอร์เซ็นต์ จะมีค่า UV cut off ต่ำที่สุด

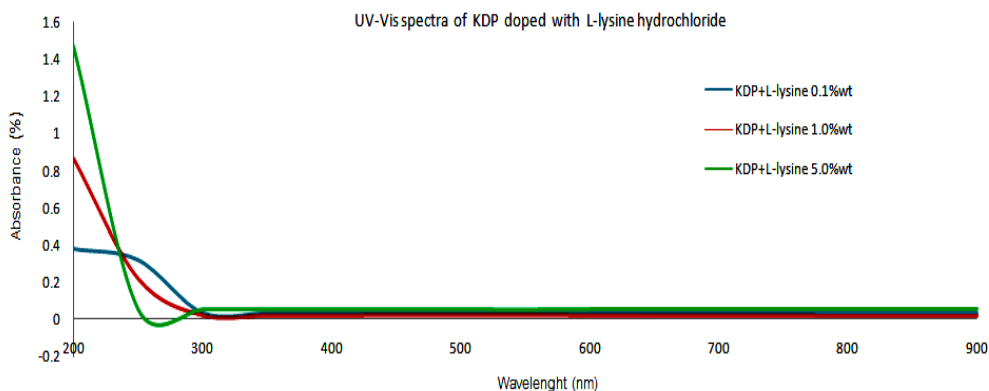


Figure 9 Spectrophotometer of KDP with L-lysine hydrochloride.

ศึกษาสสมบัติทางกลโดยการวัดความแข็งระดับไมโคร (microhardness) (Parikh *et al.*, 2013) ของผลึกดัง (Table 1) พบว่าในผลึก ADP ที่เข้มข้น

5.0 เปอร์เซ็นต์ ทนน้ำหนักรีดได้น้อยที่สุด ดังนั้นเมื่อเจือสารมากไปความแข็งแรงลดลง แต่ผลึก KDP ความแข็งแรงมากขึ้นแต่เปราะ

Table 1 Mechanical properties of ADP and KDP with L-lysine hydrochloride.

sample	hardness viker (HV)							average	S.D.
	1	2	3	4	5	6	7		
ADP+L-lysine 0.1%wt (L=100g)	84.1	70.3	71.0	70.2	62.7	69.7	64.6	70.4	10
ADP+L-lysine 1.0%wt (L=100g)	65.9	71.3	71.0	64.1	66.7	45.6	64.6	64.2	9
ADP+L-lysine 5.0%wt (L=100g)	60.1	61.7	58.3	62.7	67.7	58.6	65.0	62.0	3
KDP+L-lysine 0.1%wt (L=100g)	62.3	71.0	80.7	60.7	64.2	66.0	56.0	65.8	8
KDP+L-lysine 1.0%wt (L=100g)	133.4	151.8	149.8	143.6	149.7	146.1	147.6	146.0	6
KDP+L-lysine 5.0%wt (L=50g)	147.2	107.6	132.5	147.8	149.4	155.3	137.6	139.6	16

สรุป

งานวิจัยนี้สามารถปลูกผลึก KDP และ ADP ที่ถูกเจือด้วยแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1, 1.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักได้โดยวิธีการระเหยตัวทำละลายอย่างช้าๆ ผลึก KDP และ ADP ที่ได้มีลักษณะ ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นตามระนาบ [0 0 1] จากการศึกษาโครงสร้างผลึกและหมู่ฟังก์ชันพบว่า เมื่อเจือแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ในผลึก ADP และ KDP ในปริมาณที่เหมาะสมจะไม่ทำให้โครงสร้างของผลึกและหมู่ฟังก์ชันเปลี่ยนไป สมบัติทางกลของผลึกพบว่าในผลึก KDP จะมีความแข็งแรงมากขึ้นแต่เปราะ แต่ผลึก ADP เมื่อเจือสารมากไปความแข็งแรงลดลง การดูดกลืนแสงลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง UV และมีค่า UV cut off ที่ค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้สมบัติทางความร้อนไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึก ADP และ KDP ที่เจือด้วยแอลไลซีนไฮโดรคลอไรด์ยังสามารถประยุกต์ใช้งานในด้านทัศนศาสตร์ไม่เชิงเส้นได้เป็นอย่างดี เช่น ด้านทางแสง เนื่องจากผลึกมีค่า UV cut off ที่มีค่าต่ำ เมื่อเจือแอลไลซีนที่มีความเข้มข้น 5.0 เปอร์เซ็นต์ ด้านทางความร้อนสามารถทนความร้อน

ได้สูง ซึ่งต้องใช้งานกับเลเซอร์ที่ความเข้มสูงเพราะมีความร้อนเกิดขึ้นในการใช้งาน

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ทุนอุดหนุนการวิจัย ว.1 งบประมาณประจำปี 2559 และเครือข่ายโรงเรียนมารีวิทย ทุนอุดหนุนพัฒนาบุคลากรด้านวิชาการ

เอกสารอ้างอิง

- Balamurugan, S., P. Ramasamy, I. Yutthapong and M. Prapun. 2009. Effect of KCl on the bulk growth KDP crystals by Sankarayanan-Ramasamy method. *Mater Chem Phys.* 113: 622-625.
- Chaki, S., M.P. Deshpande, J.P. Tallor, M.D. Chaudhary, and K. Mahato. 2012. Growth and characterization of ADP single crystal. *American Journal of Condensed Matter Physics* 2(1): 22-26.

- Kayalvizhi, R. and G. Meenakshi. 2013. Growth and characterization of pure and neem leaves extract doped potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal. *International Journal of Innovative Technology and Exploring* 3: 73-77.
- Miyazaki, H., H. Seue, N. Adachi, T. Ota, M. Mizutani. 2007. KDP-ADP crystal growth by the solution-dropping method. *J. Am. Ceram. Soc.* 90: 4023-4025.
- Parikh, K.D., B.B. Parekh, D.J. Dave and M.J. Joshi. 2013. Nucleation kinetics of L-arginine, L-lysine and L-alanine doped potassium dihydrogen phosphate crystals. *J Cryst Process Technol.* 3(3): 92-96.
- Prakash, J.T.J. and M. Lawrence. 2010. Growth and characterization of pure and L-lysine doped zinc thiourea sulphate crystals. *International Journal of Computer Applications* 8(3): 36-39.