

# Төмөр агуулсан наносоронзон материалын дулаан ялгаруулах чадамжийн судалгаа

Б.Энхмэнд<sup>1,\*</sup>, И.Хишигдэмбэрэл<sup>1</sup>, Б.Хонгорзул<sup>1</sup>, Э.Уянга<sup>1</sup>, Н.Жаргалан<sup>1</sup>, Д.Сангаа<sup>1</sup>,  
Э.Дамдинсүрэн<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ШУА, Физик Технологийн Хүрээлэн, Материал судлалын салбар

<sup>2</sup> МУИС, Хэрэглээний шинжлэх ухаан, инженерчлэлийн сургууль

Энэхүү ажилд золь-гелийн аргаар синтезлэн гарган авсан магнийн болон зэсийн феррит ( $MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ) нэгдлүүдийн хувьсах соронзон оронд дулаан ялгаруулах чадамжийг дээжний хэмжээнээс хамааруулан өөрсдийн угсарч усан хөргүүр бүхий соронзон орон үүсгэх төхөөрөмжийг ашиглан гүйцэтгэсэн судалгааны үр дүнгээс тусгалаа. Дээжний хэмжээ 50, 75, 100 мг байхад дулаан ялгаруулалтын температур 32 - 45 °C хооронд байсан, харин Чадлын Хувийн Шингээлт харгалзан  $MgFe_2O_4$  дээжийн хувьд 5.46 Вт/гр, 5.13 Вт/гр, 4.9 Вт/гр гарсан бол  $CuFe_2O_4$  дээжүүдийн хувьд 1.61 Вт/гр, 1.4 Вт/гр, 1.3 Вт/гр байв.

## 1. ОРШИЛ

Соронзон шинж чанартай нано материалыг анагаах ухаанд дараах чиглэлээр ашиглаж байна: Хавдрын халуун эмчилгээ, соронзон резонанс зураг (MRI) оношлогоо, эмийн эмчилгээ, Дезоксирибонуклейны хүчил (ДНХ) болон эсийн нарийвчилсан ялгах шинжилгээ [1]. Анагаах ухааны салбарт өргөн хэрэглэж байгаа нано соронзон материалын төрөлд ферритүүд:  $MFe_2O_4$   $M = Mn, Ni, Co, Cu, Mg, Zn, Fe$  болон төмрийн исэл  $\gamma-Fe_2O_3$ , зарим хайлшууд багтана.  $Fe_3O_4$  нэгдэлд  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  зэрэг ионуудыг дангаар болон хольж нэмснээр соронзон шинж чанарыг нь өөрчилж, удирдаж болдог учир био-анагаах ухаанд, тухайлбал хавдрын халуун эмчилгээ (hyperthermia)-д өргөн хэрэглэх боломж нээгдэж байна [2].

Феррит төрлийн материалын хувьсах соронзон оронд дулаан ялгаруулах үзэгдлийн физик мөн чанар нь кристаллын фазын шилжилт, кристалл торын атомуудын түгэлт, соронзон моментын түгэлт, нано бөөмийн соронзон моментын релаксаци зэрэг хатуу биеийн физикийн суурь ойлголтуудтай холбоотой.

Энэ ажилд чадлын хувийн шингээлтийн тоон утгыг  $MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  нэгдлүүдийн хувьд тооцоолох зорилт тавилаа.

### 1.1. Феррит нано материалд дулаан ялгарах үзэгдэл

Дулаан ялгарах үзэгдэл нь бага хэмжээтэй соронзон бөөм доторх соронзон моментын

чиглэл өөрчлөгдөж эргэн сэргэх Неель (Néel relaxation) процесс болон уг бөөм өөрийн тэнхлэгээ тойрон эргэх Броун (Brownian relaxation) процесстой уялдан үүснэ. Хувьсах соронзон оронд байгаа соронзон бөөмийн хувьд гадны соронзон орон, мөн өөрийн дотоод соронзон орны харилцан үйлчлэлийн үр дүнд энерги (дулаан) ялгарна[3]. Гадны хувьсах орны өөрчлөгдөх хугацаа нь давтамжаар тодорхойлогдох ба соронзон бөөмийн дотоод орны эргэн сэргэх хугацаа (relaxation time)-аас бага байна. Нано бөөмийн соронзон релаксийн Неель-ийн ( $\tau_N$ ) болон Броуны ( $\tau_B$ ) эффе́ктив ( $\tau_{eff}$ ) хугацаа дараах тэгшитгэлүүдээр тодорхойлогдоно [3]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV_M/k_B T) \quad (1)$$

$$\tau_B = \frac{3V_{hyd}}{k_B T} \eta \quad (2)$$

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (3)$$

Энд,  $\tau_0$  - тогтмол хэмжигдэхүүн, ойролцоогоор  $10^{-9}$  сек,  $K$  – анизотроп тогтмол,  $V_M$  - бөөмийн эзлэхүүн,  $k_B$  - Больцманы тогтмол,  $T$  – температур,  $\eta$  - зуурамтгайн коэффициент,  $V_{hyd}$  - бөөмийн гидродинамик эзлэхүүн.

Хувьсах соронзон оронд феррит нано бөөмийг оруулахад ялгарах чадал (дулааны хэмжээ)  $P$  дараах илэрхийллээр тодорхойлогдоно[4]:

\* Electronic address: enkhmendb@mas.ac.mn

$$P = \frac{(mH\omega\tau_{eff})^2}{[2\tau_{eff}k_B T \rho V (1 + \omega^2 \tau_{eff}^2)]} \quad (4)$$

Энд,  $m$ - бөөмийн соронзон момент,  $H$ - соронзон орны хүчлэг,  $\omega$ - орны өнцөг давтамж,  $\rho$ - нано материалын нягт.

Туршлагын аргаар температурын градиентийн харьцаа ( $dT/dt = K \cdot s^{-1}$ ) –г ашиглан хэмжилтийн эхний 5 минутын хугацаанд чадлын хувийн шингээлт ( $W \cdot g^{-1}$ ) –ийг дараах харьцаагаар тооцоолдог [5]:

$$W \cdot g^{-1} = c \frac{dT}{dt} / M \quad (5)$$

Энд  $M$  – дээжийн масс (г),  $c$  – дээжийн нийт дулаан багтаамж.

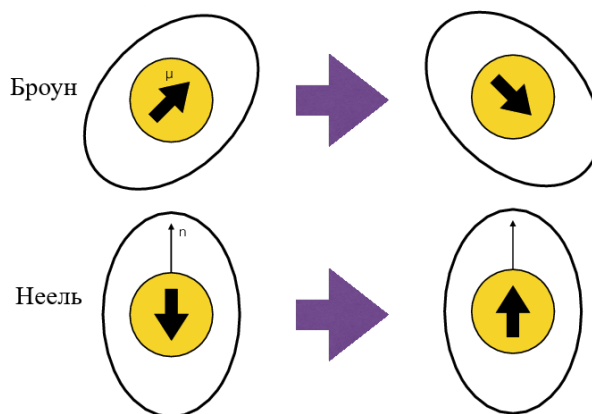
## 2. НАНО МАТЕРИАЛД ДУЛААН ЯЛГАРАХ ПРОЦЕССЫН ЗАГВАР

### 2.1. Неель-ийн релаксацид тулгуурласан дулаан ялгаруулалтын загвар

Соронзон орны өөрчлөлтөөс үүдэлтэй соронзон бөөмийн халалт нь хэд хэдэн механизмаар үүснэ. Хамгийн түгээмэл гэгдэх механизм нь цул материалд бий болдог эдди гүйдлийн (Eddy currents) улмаас үүсэх дулааны алдагдал юм. Эдди гүйдлийг цахилгаан соронзон индукцийн үзэгдлийн онолоор тайлбарлавал хуйларсан (Фукогийн гүйдэл) гүйдэл гэж үзэж болно. Нано хэмжээст материалын хувьд маш цахилгаан дамжуулах чадвар маш бага байдаг учир соронзон нанобөөмүүд мэдрэгдэхүйц хэмжээний индукцийн халалт үүсгэх боломжгүй, иймээс эдди гүйдлийн халалт маш бага байдаг [6]. Харин микро болон нано хэмжээтэй бөөмүүдийн хувьд халалтын өөр нэг хэлбэр болох гистерезисийн алдагдалтай холбоотой халалт давамгайлдаг. Ферросоронзон материал дахь соронзон мужын эргэлтийн процессоос үүсэх дулааны энергийн сарнилтаас дулаан ялгардаг. Ялангуяа суперпарасоронзон критик диаметрээсээ бага хэмжээтэй нанобөөмүүдийн хувьд энергийн алдагдал Неель болон Броуны релаксациар тодорхойлогдоно. Неель релаксацийн хувьд соронзон моментууд бөөм дотроо эргэх эргэлтээс үүсэх энергийн алдагдлаас дулаан ялгардаг.

### 2.2. Броуны релаксацид тулгуурласан дулаан ялгаруулалтын загвар

Броуны релаксацийн хувьд соронзон моментууд гадны соронзон орны чигт эгнэхэд бөөм бүхлээрээ эргэх физик эргэлтээс дулаан үүсдэг. Соронзон материалд соронзон орны үйлчлэлээр явагдах процессыг зураг 1-т үзүүлэв [6].



Зураг 1. Хувьсах соронзон орон дахь соронзон нанобөөмийн дулаан ялгаруулах механизмүүд. Цагаан нь гидродинамик эзэдхүүн, шар нь цөмийн эзэлхүүн ,хар сумаар соронзон моментыг чиглэлийг үзүүлэв.

### 2.3. Чадлын хувийн шингээлт

Соронзон материалын хувьсах соронзон оронд дулаан ялгаруулах чадамжыг Чадлын Хувийн Шингээлт (ЧХШ) –ээр тодорхойлдог. Энэ нь дээжийн нэгж масс дахь шингээсэн энерги (Вт/гр). ЧХШ-г дараах үндсэн 3 аргаар тодорхойлдог. Үүнд

1. Дулаан хэмжилтийн арга
2. Соронзон хэмжилтийн арга
3. Аналитик арга

Эхний аргад соронзон материалаа хувьсах соронзон орноор үйлчлэн ялгарах дулааныг олсноор ялгарах дулаан болон температурын өсөлт хоорондын хамааралаар ЧХШ-г тооцдог [7]. Харин хоёр дахь аргад соронзон хэмжилтээс дээжийн соронзон ханалтын утга болон гистерезисийн алдагдлыг тооцоолж олдог [7]. Сүүлийн аргад ЧХШ-г тооцоолохдоо соронзон орны хүч, давтамж мөн тухайн материалын цөмийн хэмжээ, гидродинамик хэмжээ, анизотропи тогтмол зэрэг шинж чанаруудаар нь тодорхойлдог [7]. Мөн орчны динамик зуурамтгай чанар Броуны хөдөлгөөний халалтанд нөлөөлдөг тул эдгээр соронзон орны болон материалын факторуудыг удирдсанаар хамгийн их дулааныг олж авч болно. Эдгээр шинж чанаруудаас ЧХШ-г тооцоолох томъёонуудыг хүснэгт 1-т үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Дулааны чадлыг тодорхойлох томъёонууд.

Параметр	томъёо	нэгж
Неель-ийн релаксацийн хугацаа	$\tau_N = \tau_0 \exp(KV_M/k_B T)$	K – анизотроп тогтмол $V_M$ - сорозон эзэлхүүн $k_B$ - Больцманны тогтмол $\tau_0$ - хугацааны тогтмол
Броуны релаксацийн хугацаа	$\tau_B = \frac{3V_{hyd}}{k_B T} \eta$	$V_{hyd}$ - гидродинамик эзэлхүүн $\eta$ – усны зуурамтгайн коэффициент
Эффектив релаксацийн хугацаа	$\tau_{eff} = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N}$	
Эзэлхүүн дэх чадлын алдагдал	$P = \mu_0 \pi \chi_0 f H_0^2 \frac{2\pi \cdot f \cdot \tau_{eff}}{1 + (2\pi \cdot f \cdot \tau_{eff})^2}$	H - соронзон орны эрчим $\mu_0$ - вакум дахь соронзон нэвтрэх чадвар $\chi_0$ - дээжийн мэдрэмтгий чанар f – давтамж
Дээжийн мэдрэмтгий чадвар	$\chi_0 = \chi_i \frac{3}{\xi} \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right)$	$\chi_i$ - эхэн үеийн мэдрэмтгий чадвар $\xi$ – Ланжевен параметр
Эхэн үеийн мэдрэмтгий чадвар	$\chi_i = \frac{\mu_0 \varphi M_d^2 V_M}{3k_B T}$	$M_d$ - бөөмийн соронзон домайны соронзжилт
Ланжевен параметр	$\xi = \frac{\mu_0 M_d H_0 V_M}{k_B T}$	$V_M$ - сорозон эзэлхүүн $H_0$ - соронзон орны эрчим
Соронзон ханалт	$M_S = \varphi M_d$	$\varphi$ – эзэлхүүний хувь
Чадлын хувийн шингээлт	$\text{ЧХШ} = \frac{P}{\rho \varphi}$	$\rho$ – бөөмийн нягт

### 3. СУДАЛГАА БА ТҮРШИЛТ

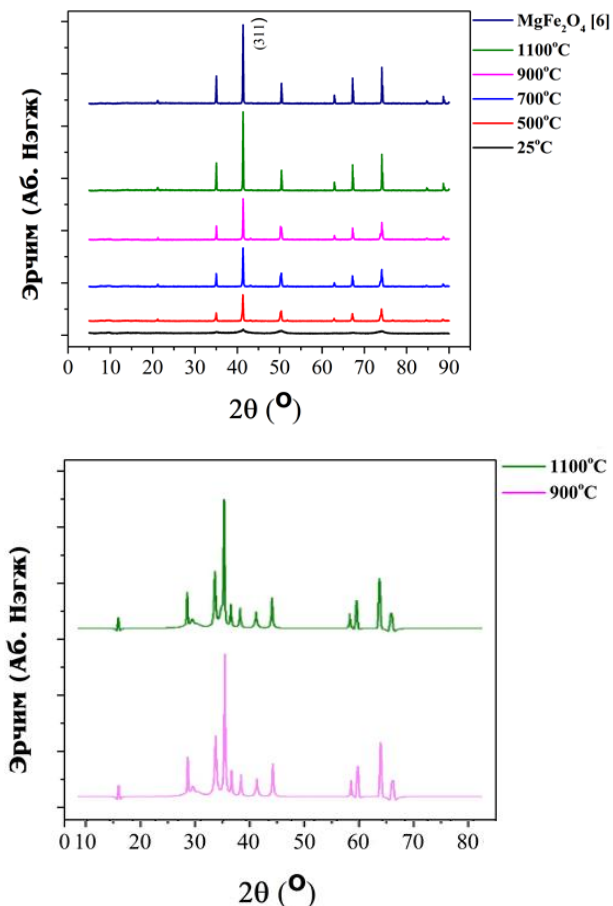
#### 3.1. Дээж гарган авалт

$MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  нано-соронзон материалуудыг тундасжуулах арга, хатуу төлвийн урвалын арга, золь-гелийн арга, биосинтезийн арга гэсэн үндсэн химийн синтезийн аргуудаар гарган авч болдог [8]. Эдгээр аргуудаас Золь-гелийн арга нь манай лабораторийн нөхцөлд илүү тохиромжтой, хялбар аргуудын нэг юм.

$MgFe_2O_4$  болон  $CuFe_2O_4$  нано-соронзон материалуудыг золь-гелийн аргаар синтезлэн гарган авахдаа магнийн ферритийн хувьд магни нитрат  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (>99.0%), төмрийн нитрат  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (>98.5%), нимбэгний

хүчил  $C_6H_8O_7$  (>99,5%)–үүдийн молийн харьцааг 1:2:6 байхаар сонгон авсан бол зэсийн ферритийг гарган авахдаа зэсийн нитрат  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (99.0%) төмрийн нитрат  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (>98.5%), нимбэгний хүчил  $C_6H_8O_7$  (>99,5%)–үүдийн молийн харьцааг 1:2:4 байхаар сонгон авч нэрмэл усанд уусгасаны дараагаар аммоны гидроксид  $NH_4OH(H_3NO)$  (>99,5%)–ийг уусмалын рН–ийг 7 болтол нэмж өгсөн. Гарган авсан уусмалыг 60 °C–д 8 цагийн турш гель хэлбэртэй болтол нь соронзон хутгуураар холин ууршуулна. Үүссэн гелийг 100 °C–д 12 цагийн турш хатаана. Үүний дараа харгалзан 500 °C, 700 °C, 900 °C, 1100 °C –д 3 цаг шатааж нунтаг дээжүүдийг гарган авсан.

Уг нано-соронзон материалуудын кристалл бүтэц болон фазын анализыг рентген туяаны диффрактометр (XRD)-ээр тодорхойлов (Зураг 2).



Зураг 2. а.  $MgFe_2O_4$  дээжийн рентген дифракцын үр дүн, б.  $CuFe_2O_4$  дээжийн рентген дифракцын үр дүн.

Рентген дифракцын үр дүнгээс шатаалтын температур ихсэж байхад пикийн өргөн нарийсаж байсан бөгөөд энэ нь илүү сайн кристалжилт явагдаж байгааг илэрхийлж байна.

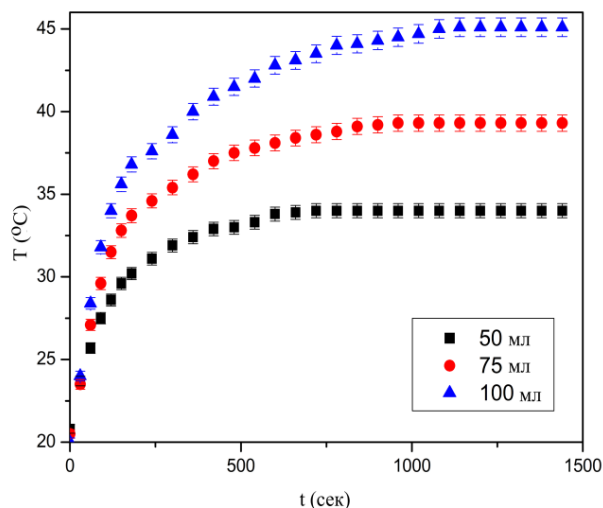
### 3.2. Хувьсах соронзон оронд дулаан ялгаруулах туршилт

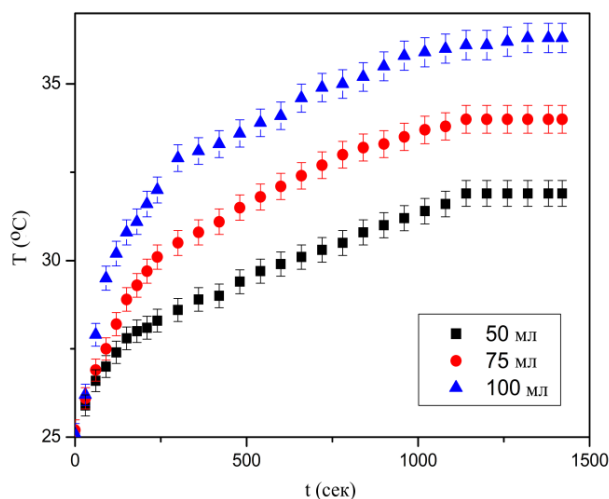
Нано-соронзон материалаас дулаан ялгарах үзэгдлийг судлах зорилгоор хувьсах соронзон орон үүсгэх төхөөрөмжийг угсаран суурилуулсан. Бидний угсарсан төхөөрөмж нь 71 кГц-ийн давтамжтай хувьсах соронзон орон үүсгэж байсан бөгөөд төмөр агуулсан нано соронзон бодисын дулаан ялгаруулах хэмжилтийг усан орчинд тасалгааны температурт хийж гүйцэтгэсэн. Энэхүү хувьсах соронзон орон үүсгэх төхөөрөмж, хэмжилтийн ерөнхий бүдүүвчийг зураг 3-д үзүүлэв.



Зураг 3. а – Хувьсах соронзон орон үүсгэх төхөөрөмж, б – төхөөрөмжийн бүдүүвч зураг.

$MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  дээжүүдийг 50, 75, 100 мг хэмжээтэйгээр 1 мл нэрмэл усанд хийж дулаан ялгаруулалтын хэмжилтийг гүйцэтгэлээ [9]. Дээжүүдийн хувьд 17-20 минутанд температур тогтворжиж, ханалтын утга үзүүлж байв. Уг туршилтын үр дүнг зураг 4-т үзүүлэв.





Зураг 4. а)  $MgFe_2O_4$ , б)  $CuFe_2O_4$  соронзон материалуудын хувьсах соронзон орон дахь дулаан ялгаруулалт.

Хэмжилтийн үр дүнгээс харахад дулаан ялгаруулалт  $MgFe_2O_4$  материалын хувьд ойролцоогоор 18 минутын дараа дулаан ялгаруулалт хамгийн их утганд ( $45.1\text{ }^\circ\text{C}$ ) хүрсэн бол  $CuFe_2O_4$  материалын хувьд 16 минутын дараа дулаан ялгаруулалт хамгийн их утганд ( $36.3\text{ }^\circ\text{C}$ ) хүрч байв. Хэмжилтээс үзэхэд дээжийн хэмжээг ихэсгэж, багасгаснаар ялгаруулах дулааныг удирдах боломжтой бөгөөд ялгарах дулаан дээжийн концентрациас пропорциональ хамааралтай нь харагдаж байна.

### 3.3. Хувийн дулаан шингээлтийн тооцоо

Энэ ажлаар бид ЧХШ-ийг дулаан хэмжилтийн аргаар тодорхойлосон. Хувьсах соронзон орон дахь соронзон нано-бөөмөөс ялгарах дулаанаар дээжийн температур өсөх бөгөөд энэхүү ялгарах дулаан болон температурын өсөлт хоорондын хамаарал дараах томъёогоор илэрхийлэгдэнэ.

$$\Delta Q = m_W c_W \Delta T + m_{Mg} c_{Mg} \Delta T / m_{Cu} c_{Cu} \Delta T + m_{Fe} c_{Fe} \Delta T \quad (6)$$

Хүснэгт 2. Чадлын хувийн шингээлтийн үр дүн.

Дээжийн төрөл	Чадал	Дээжийн хэмжээ 50 мг/мл	Дээжийн хэмжээ 75 мг/мл	Дээжийн хэмжээ 100 мг/мл
$MgFe_2O_4$	Ялгарах чадал (Вт/гр):	5.46	5.13	4.9
$CuFe_2O_4$	Ялгарах чадал (Вт/гр):	1.61	1.4	1.3

Энд:  $\Delta T$  – дээжийн температурын өөрчлөлт,  $c_W$ ,  $c_{Mg}$ ,  $c_{Cu}$ ,  $c_{Fe}$  – ус, магни, зэс, төмрийн хувийн дулаан багтаамж,  $m_W$ ,  $m_{Mg}$ ,  $m_{Cu}$ ,  $m_{Fe}$  – ус (1мл), магни, зэс, төмрийн масс.

Соронзон дээжний нэгж массаас ялгарч байгаа дулааныг чадлын хувийн шингээлт (ЧХШ) – ээр тодорхойлодог.

$$\begin{aligned} \text{ЧХШ} &= \frac{\Delta Q / \Delta T}{m_{Mg} / m_{Cu} + m_{Fe}} \\ &= \frac{\Delta T / \Delta t}{m_{Mg} + m_{Cu} + m_{Fe}} [m_W c_W \\ &+ m_{Cu} c_{Cu} / m_{Mg} c_{Mg} \\ &+ m_{Fe} c_{Fe}] \quad (7) \end{aligned}$$

Усны масс (1 мл) бусад бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн массаас (ойролцоогоор 30 мг) их, мөн усны хувийн дулаан багтаамж ( $c_W = 4.2\text{ Ж/гр}^\circ\text{C}$ ) бусад бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн хувийн дулаан багтаамжаас ( $c_{Mg} = 1.02\text{ Ж/гр}^\circ\text{C}$ ,  $c_{Fe} = 0.45\text{ Ж/гр}^\circ\text{C}$ ,  $c_{Cu} = 0.39\text{ Ж/гр}^\circ\text{C}$ ) өндөр учир нано-бөөмийн температурыг өсгөхөд шаардагдах дулаан усны температурыг өсгөхөд шаардагдах дулаанаас харьцангуй бага тул дээрхи тэгшитгэлийг дараах байдлаар хялбарчилж болно.

$$\text{ЧХШ} \cong \frac{m_W c_W}{m_{Mg} / m_{Cu} + m_{Fe}} \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (8)$$

Энд:  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  – температурын өсөлтийн эхэн үеийн хурд.

Судалгаанд ашигласан дээжүүд болох  $MgFe_2O_4$  болон  $CuFe_2O_4$  дээжүүдийн хувьд ЧХШ-г тооцоолж гаргасан үр дүнг хүснэгт 2-д үзүүлэв.

Дээжийн хэмжээ ихсэхэд ЧХШ–н утга багасаж байгаа зүй тогтол ажиглагддаг бөгөөд энэ нь диполь соронзон момент нь дээжийн хэмжээнээс хамааран өссөнтэй холбоотой бөгөөд халах процессыг удаашруулдаг [10].

## ДҮГНЭЛТ

1. Золь-гелийн аргаар синтезлэн гарган авсан төмөр агуулсан наносоронзон материал  $MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$  дээжүүдийн дулаан ялгарах процессын судалгааг зорилгоор хувьсах соронзон орон үүсгэх төхөөрөмжийг угсарсан болно.
2. Хувьсах соронзон орон дахь хэмжилтүүдийг дээжийн концентрациас хамааруулан гүйцэтгэв.
3. Дээж тус бүрийн хувьд тооцоолж бодсон үр дүн нь дээжний нэгж массаас ялгарч байгаа дулаан буюу чадлын хувийн шингээлтийг судалсан бусад судалгааны ажлын үр дүнтэй тохирч байна.
4. Дээжний ялгаруулах дулаан соронзон орны эрчим давтамж хоёроос ихээхэн хамаардаг тул илүү өргөн хүрээний судалгаа хийхийн тулд төхөөрөмжийн давтамжийг өөрчлөх нэмэлт судалгаа хийх шаардлагатай гэж үзэж байна.

## НОМ ЗҮЙ

- [1] Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, “Ferrite-based magnetic nano fluids used in hyperthermia applications”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 903–915.
- [2] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee. *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications.*, *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 7, No. 1, March 2010, pp. 1-37.
- [3] M. Suto, Y. Hirota, H. Mamiya, A. Fujita, R. Kasuya, K. Tohji, B. Jeyadevan, Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), 1493–1496.
- [4] D.H. Kim, D.E. Nikles, C.S. Brazel, “Synthesis and characterization of multi-functional chitosan– $MnFe_2O_4$  nanoparticles for magnetic hyperthermia and drug delivery”, *Materials* 3 (2010) 4051–4065.

- [5] Dutz S, Hergt R. Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy? *Nanotechnology*. 2014;25(45):452001
- [6] Suriyanto et al. *BioMed Eng OnLine* 16:36, (2017)
- [7] Eneko Garaio, Olivier Sandre, Juan-Mari Collantes, *Nanotechnology* 26 (2015) 015704 (18pp)
- [8] M. Rashad, R.M. Mohamed, M.A. Ibrahim, *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 315-323
- [9] R R Wildeboer, P. Southern, Q.A. Pankhurst, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47, pp. 495003, (2014)
- [10] Yousaf Iqbal, Hongsub Bae, Iisu Rhee, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 68, No. 4, February 2016, pp. 587~592.