



بررسی فرایند ایجاد نظم با الکترودهای تماسی در لایه های نازک پلیمری دوپه شده با رنگینه Disperse Red 1

عزالدین مهاجرانی*، محمد هاشم رضوانی، راضیه محزون

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، کدپستی ۱۹۸۳۵/۶۳۱۱۳

دریافت: ۸۵/۱۷۲۸، پذیرش: ۸۶/۵۲۸

چکیده

به منظور انجام این مطالعه، لایه های نازک پلیمری دوپه شده با رنگینه آلی غیرخطی Disperse Red 1 با ضخامت ۱ تا ۲ μm تهیه شد. برای برهم زدن تقارن محیط و ایجاد آرایش منظم در راستا و به جهت قرارگیری گشتاور دوقطبی مولکول های رنگینه در میان رشته های پلیمری و مشاهده آثار غیرخطی درجه دوم، از روش اعمال میدان الکتریکی به وسیله الکترودهای تماسی بهره گرفته شد. روشی مبتنی بر طیف سنجی برای مطالعه ساز و کار فرایند ایجاد نظم و اندازه گیری پارامترهای مرتبط با میزان نظم یافتگی استفاده شد. بعضی از عوامل موثر در این فرایندها همچون اثر دما، کیفیت سطوح، اثر حلال باقی مانده، همچنین وابستگی زمانی و مکانی برای کاربردهای آینده بررسی، تحلیل و بهینه سازی شدند.

واژه های کلیدی

نظم یافتگی، طیف سنجی،
لایه نازک پلیمری،
رنگینه آلی غیر خطی،
پوشش دهی

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

e_mohajerani@sbu.ac.ir

Investigation of Contact Poling Process in Thin Films of Polymer Doped with Disperse Red 1 Dye

E. Mohajerani*, M.H. Rezvani and R. Mahzoon
Shahid Beheshti University, Tehran-19835/63113, Iran

Abstract

Thin films of polymer doped with nonlinear optical organic dye, Disperse Red 1, at thickness of 1 to 2 micrometers, were prepared and studied. In order to induce an axial and orientational alignment of dye molecules within polymer matrix, a contact electric field poling was used. By this process the inherent inversion symmetry in the polymer matrix was eliminated to achieve the desired macroscopic second order nonlinear optical response. With a method based on spectroscopy, poling process and parameters related to orientation were studied. Different parameters such as temperature and residual solvent effects and also temporal and spatial dependencies were investigated and analyzed.

Key Words

poling, spectroscopy,
polymer thin film,
nonlinear organic dye,
coating

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: e_mohajerani@sbu.ac.ir

مقدمه

(PMMA) محصول Aldrich با T_g حدود 125°C به عنوان محیط میزبان و از دی کلرومتان (DCM) تهیه شده از Merck به عنوان حلال استفاده شده است (شکل ۱).

دستگاه‌ها و روش‌ها

ابتدا محلولی از DR1 در دی کلرومتان تهیه و پس از صاف کردن آن، PMMA به این محلول اضافه شد. بعد از یکنواخت سازی، نمونه‌ها با پوشش دهی به روش غوطه ورسازی لایه نازک روی زیرلایه شیشه‌ای دارای رسانای شفاف ایندیم قلع اکسید (ITO) تهیه شدند. زیرلایه‌ها قبلاً طی مراحل تمیز شده بودند. غلظت رنگینه نسبت به پلیمر ۵ درصد وزنی انتخاب شد.

ضخامت سنجی نمونه‌ها به دقت انجام شد و کیفیت سطح نمونه‌ها نیز بررسی و حالت بهینه معین شد. برای انجام این کار به روش غیرنوری، از ضخامت سنج مکانیکی ۸۰۰۰ Dektak استفاده شد. ضخامت نمونه‌ها از $1\ \mu\text{m}$ تا $2/1\ \mu\text{m}$ بود. سپس نمونه‌ها به مدت $60\ \text{min}$ در دمای 60°C در گرم خانه قرار گرفتند تا حلال باقی مانده، از آنها خارج شود. برای بررسی اثر این فرایند نمونه کنترل در همان شرایط بدون قرار گرفتن در گرم خانه آماده شد.

پس از این مرحله لایه نیمه شفاف از طلا به ضخامت $100\ \text{\AA}$ به روش کند و پاش روی سطح پلیمر نشانده شد. این کار با بهره گیری از سامانه کند و پاش ATC1300 انجام شد. در این روش پوشش دهی فیزیکی در فاز بخار، توده جامد طلا با اعمال میدانی الکتریکی به حالت اتمی در آمده و داخل محفظه‌ای که زیرلایه‌ها در آن قرار گرفته‌اند، منتقل می‌شود. به علت عدم تعادل ترمودینامیکی این اتم‌ها، پس از اندک زمانی لایه‌ای از طلا روی تمام سطوح داخل محفظه قرار گرفت. ضخامت لایه به کمک تنظیم زمان با اختلاف پتانسیل اعمالی مشخص که قبلاً مقیاس بندی گردیده است، معین شد. این ضخامت پس از پوشش دهی به وسیله

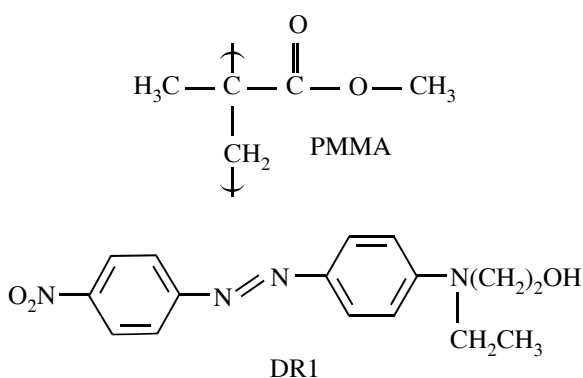
امروزه مطالعات در حوزه اپتیک غیرخطی توجه زیادی به لایه‌های نازک پلیمری دارد. این امر با توجه به ظرفیت‌های بالقوه فراوان این مواد قابل درک است. پلیمرها با توجه به خواص ویژه و مفیدشان همچون شفافیت، قابلیت طراحی، فرایندپذیری، هزینه مناسب و قابلیت تولید انبوه، تناسب با مواد آلی و امکان تهیه به شکل لایه نازک و همچنین خواص متنوع شیمیایی، فیزیکی، اپتیکی و الکتریکی در فناوری‌های نوین به ویژه فوتونیک به شدت مورد توجه هستند [۱، ۲]. از سوی دیگر، ویژگی‌های غیرخطی منحصر به فرد رنگینه‌های آلی به ویژه گروه آزوبنزن‌ها، آنها را در کانون توجه پژوهشگران این عرصه قرار داده و انتظار می‌رود در آینده بیش از پیش نیز مورد استفاده قرار بگیرند. از این میان پلیمرهای دوپه شده با رنگینه‌های آلی، گروه مهمی از مواد مورد استفاده در اپتیک به ویژه اپتیک غیرخطی هستند [۳، ۴]. در کاربردهای گوناگون به ویژه برای مشاهده پدیده‌های غیرخطی درجه دوم و ایجاد محیطی بدون تقارن مرکزی، از روش‌های مختلفی از جمله اعمال میدان الکتریکی خارجی برای ایجاد آرایش منظم جهت گیری‌های مولکولی استفاده می‌شود [۵]. بررسی این نظم‌یافتگی برای درک ساز و کار ایجاد نظم، همچنین به دست آوردن اطلاعاتی درباره ماده و به علاوه تعیین شرایط بهینه فرایندها مفید است. بر اساس آثاری که این آرایش منظم در خواص ماده ایجاد می‌کند، روش‌های مختلفی برای بررسی آن مطرح شده است. تولید هماهنگ نوری دوم، تغییرات طیفی و عوض شدن پاسخ محیط به نور با قطبش‌های مختلف از جمله این آثار هستند [۶-۸]. به هر حال این نظم دائمی نیست و در طول زمان بسته به خواص نمونه واهلش (relaxation) می‌کند.

در این مطالعه با روشی مبتنی بر طیف سنجی در نمونه میهمان - میزبان با غلظت کم، آثار طیفی برای بررسی فرایند ایجاد نظم یاد شده با استفاده از اعمال میدان با الکترودهای مسطح به کار گرفته شد. دما، کیفیت سطوح و حلال باقی مانده عوامل مؤثری هستند که در این مقاله مطالعه شدند. تغییرات پاسخ‌های به دست آمده بر حسب تغییر محل بررسی روی نمونه (وابستگی مکانی) و همچنین گذشت زمان (وابستگی زمانی فرایند پویای مورد نظر) نیز به طور خاص مورد توجه بوده‌اند.

تجربی

مواد

ماده فعال غیرخطی مورد استفاده رنگینه آلی Disperse Red 1 یا DR1 تهیه شده از Aldrich بود. از پلیمر همسانگرد پلی متیل متاکریلات



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر PMMA و رنگینه DR1.

آنهاست [۸]. حال اگر نوری به طور عمود بر سطح وارد نمونه شود، جذب کمتری خواهد داشت. هر چه این نظم راستایی و جهتی بیشتر باشد، تغییر در جذب بیشتر است و اگر آرایش منظم کاملی پدید آید، در حالت ایده آل جذب در این راستا بسیار ناچیز می‌شود. البته این امر با فرض عبور دسته پرتو نور در طول ماده کاملاً عمود بر سطح و بدون واگرایی و همچنین صرف نظر از پراکندگی حاصل از جدایی فازها (رنگینه - پلیمر) و ناخالصی احتمالی است. مبتنی بر نظریه الکتروکرومیک برای بیان میزان نظم ایجاد شده پارامتر نظم‌یافتگی به شکل زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$\phi = -\Delta A / A \quad (1)$$

که A در این معادله نشان دهنده جذب است. از سوی دیگر:

$$\phi = 1 - (3/x) \coth(x) + 3/x^2 \quad (2)$$

که وقتی $x = \mu E_p / KT$ کوچک تر از یک است، $\phi \approx x^2/15$ می‌شود. در این معادله‌ها x نسبت انرژی الکتروستاتیک به انرژی گرمایی، μ گشتاور دوقطبی، E_p میدان موضعی مؤثر، K ثابت بولتزمن و T دماست. بنابراین، با محاسبه β قطبش پذیری مرتبه دوم از مدل دو ترازوی و طیف ماده و همچنین E_p از روی ϕ و اندازه‌گیری ضریب شکست می‌توان ضریب غیرخطی d_{33} تولید هماهنگ نوری دوم را نیز با توجه به تقارن ماده به دست آورد:

$$d_{33} = N F_{\omega}^2 F_{2\omega} E_p \mu \beta / 10KT \quad (3)$$

$$F_{\omega} = (n_{\omega}^2 + 2) / 3 \quad (4)$$

در این معادله‌ها، N چگالی عددی مولکول‌های غیرخطی، F_{ω} ضرایب میدان لورنتسی - لورنتسی برای بسامد یاد شده، E_p میدان موضعی مؤثر، μ گشتاور دوقطبی، β قطبش پذیری مرتبه دوم، K ثابت بولتزمن، T دما و n_{ω} ضریب شکست محیط برای بسامد یاد شده است [۴، ۱۰]. به هر حال اگر برای توصیف دقیق تر نظم ایجاد شده از تابع توزیع جهت‌گیری مولکول‌های غیرخطی در محیط پلیمری استفاده شود و برحسب چند جمله‌ای لژاندر بسط داده شود، A_2 معیاری از نظم راستایی است و با ملاحظاتی با ϕ برابر می‌شود [۸]. در حالی که تابع توزیع شبیه تابع توزیع بولتزمن فرض شود، انتظار می‌رود افزایش A_2 به افزایش d_{33} نیز منجر شود [۱۱].

مطالعات طیفی نشان داد که حتی بدون اعمال میدان، افزایش دما

ضخامت سنجی نیز مورد تأیید قرار گرفت. پیش از استفاده، لایه نازک پلیمری پشت نمونه‌ها پاک شد تا اختلالی در آزمایش‌ها ایجاد نکند. بررسی‌های ضخامت سنجی و کیفیت سطوح پس از خشک کردن نمونه‌ها در گرم‌خانه و همچنین پس از فرایند اعمال میدان الکتریکی نیز انجام شد.

ایجاد نظم در جهت‌گیری مولکول‌ها

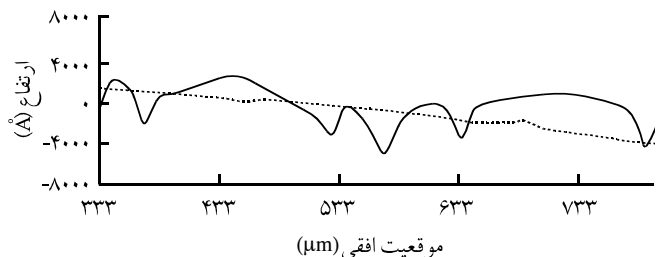
پس از قرار دادن نمونه در محفظه گرمایی، الکترودها (طلا) به قطب مثبت و الکترودها (ITO) به قطب منفی (زمین) متصل شد. مقدار اختلاف پتانسیل اعمالی منبع تغذیه جریان مستقیم مورد استفاده (Leybold) روی ۵۰۰ V تنظیم شد و جریان عبوری از نمونه حین اعمال میدان به دقت زیر نظر گرفته شد. ابتدا دمای نمونه از دمای محیط به نزدیکی T_g آن افزایش یافت. دمای $115/5^{\circ}C$ به عنوان دمای مطلوب انتخاب و پس از پایدار شدن دما، میدان به مدت ۶۰ min اعمال شد. سپس، در حالی که میدان هم‌چنان برقرار بود، دمای نمونه به تدریج به دمای محیط کاهش یافت و سپس میدان قطع شد.

طیف سنجی

با بهره‌گیری از طیف سنج Ocean Optics HR۴۰۰۰ و منبع نوری با طیف گسترده غیرقطبیده، طیف جذبی و عبوری نمونه‌ها ثبت شد. نور از سمت زیرلایه شیشه‌ای به طور عمود بر سطح وارد نمونه می‌شود. طیف سنجی مراحل مختلف: پیش از اعمال میدان و طی فرایند گرم کردن محفظه به فواصل دمایی $10^{\circ}C$ ، فرایند اعمال میدان در دمای تقریبی T_g ، بازگشت دمای نمونه به دمای محیط به فواصل دمایی $10^{\circ}C$ و نیز به تناوب پس از قطع میدان تکرار شد. همچنین، به منظور بررسی وابستگی مکانی، طیف بخش‌های مختلف نمونه با حرکت دادن آن ثبت شد.

نتایج و بحث

پس از طیف سنجی مشخص شد که قله جذبی نمونه‌ها به طور عمده در طول موج‌های حدود ۴۶۰ nm قرار دارد. اغلب رنگینه‌های آلی غیرخطی نیز چنین هستند و کمترین تراز تک مولکولی که عامل گذار انتقال بار مولکولی است، منشأ آن است [۹]. با اعمال میدان، گشتاور دو قطبی دائمی مولکول‌ها با میدان برهم‌کنش کرده و با آن هم‌جهت می‌شود. چون مولکول‌های رنگینه مورد استفاده میله‌ای شکل هستند، گشتاور دوقطبی گذار آنها نیز تقریباً موازی با گشتاور دو قطبی دائمی

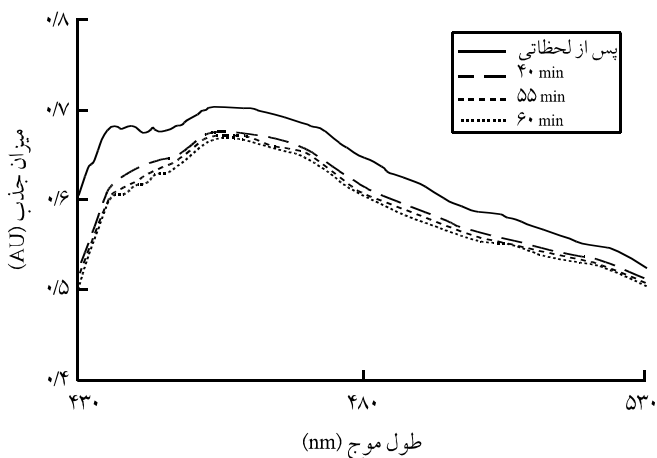


شکل ۳- سطح نمونه کنترل: (.....) پیش و (—) پس از فرایند ایجاد نظم.

شد. جهت گیری مولکول‌ها در جهت میدان فرایندی پویاست و با افزایش زمان اعمال میدان، اثر بیشتری از آن حاصل می‌شود. پس از گذشت حدود ۳۰ min از اعمال میدان، تغییرات ایجاد شده در طیف جذبی نمونه کاهش یافت و تقریباً حالتی سیر شده ایجاد شد (شکل ۴). این سیرشدگی ناشی از به تعادل رسیدن نیروی ناشی از میدان برای چرخاندن مولکول‌ها در راستای میدان و دمای نمونه است که موجب تحرک تصادفی مولکول‌ها می‌شود. کاهش تدریجی دما عمده کاهش جذب ناشی از افزایش دما را حذف کرده و اثر نظم‌یافتگی را مشخص تر می‌کند (شکل ۵).

مقایسه طیف نمونه در دمای محیط با طیف آن پیش از اعمال میدان در همین دما η را مشخص می‌کند. مقدار آن با اندازه گیری در قله جذبی حدود ۰/۲ بود. همچنین، مشاهده شد که وابستگی دمایی این کمیت کم است (شکل ۶).

همان‌طور که ثبت طیف در زمان‌های متوالی نیز به خوبی نشان می‌دهد، نظم یاد شده در حال کاهش است. فاصله دمای نمونه از T_g (در این جا بیش از 115°C)، چسبندگی پلیمر، فضای خالی موجود در پلیمر و تنوع اندازه آنها، وجود عوامل پلاستیکی کننده (رنگینه در سامانه میهمان

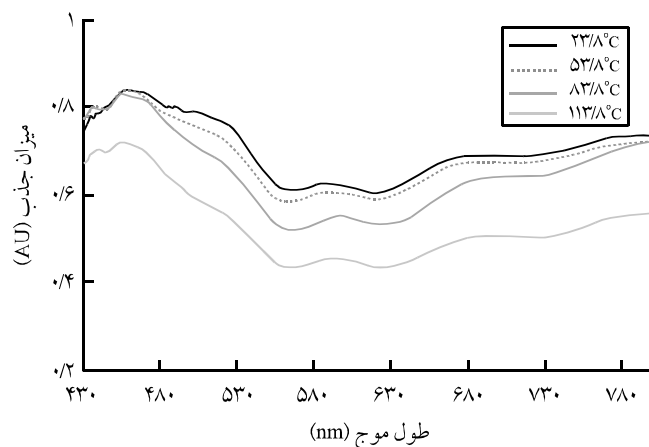


شکل ۴- طیف جذبی نمونه حین اعمال میدان و تغییر آن با گذشت زمان.

موجب کاهش جذب نمونه می‌شود. این تغییرات در گستره طیفی مورد نظر تقریباً به طور یکسان دیده می‌شوند (شکل ۲). کاهش جذب ناشی از نظم‌یافتگی چنین نیست و نباید این دو را با یکدیگر اشتباه کرد.

به منظور ایجاد فرصت برای فرایند جهت گیری گشتاور دو قطبی دائمی مولکول‌ها در راستای میدان اعمالی، باید چسبندگی محیط پلیمری کاهش یافته به رنگینه‌ها امکان حرکت داده شود. برای رسیدن به این هدف دمای نمونه تا نزدیکی دمای گذار شیشه‌ای آن افزایش می‌یابد. اگر چه در دمای بیشتر فرصت تحرک بیشتری به مولکول‌ها داده شده است، اما، نظم دادن آنها نیز به دلیل تحرک گرمایی مشکل می‌شود (برای نمونه افزایش دمای اعمال میدان بیشتر از مقدار اشاره شده اثر محسوسی در افزایش نظم‌یافتگی نداشت). همچنین، ممکن است با افزایش دما در ساختار شیمیایی اجزای نمونه و شکل و کیفیت سطح پلیمر میزبان اختلال ایجاد شود یا رنگینه‌ها با حرکت پخشی به سطح لایه پلیمری تصعید شوند [۴]. البته با حذف باقی مانده حلال در مرحله ساخت نمونه‌ها به وسیله گرمادهی طولانی مدت آنها در گرم‌خانه، این مشکلات کمتر شده است. همچنین، با این کار مقدار کاهش T_g کم شده است. به هم خوردن کیفیت سطح نمونه کنترل پس از اعمال میدان و تصعید رنگینه از سطح لایه کاملاً مشهود بود (شکل ۳). بنابراین، باید دمایی بهینه برای اعمال میدان در نظر گرفته شود. با وجود این که دمای گذار شیشه‌ای پلیمر مورد استفاده حدود 125°C است، با در نظر گرفتن اثر بسزای دوپه شدن با رنگینه در کاهش T_g و به اصطلاح پلاستیکی شدن [۴] و لحاظ کردن نکات پیش گفته، به منظور اعمال میدان دمای $115/5^\circ\text{C}$ انتخاب شد.

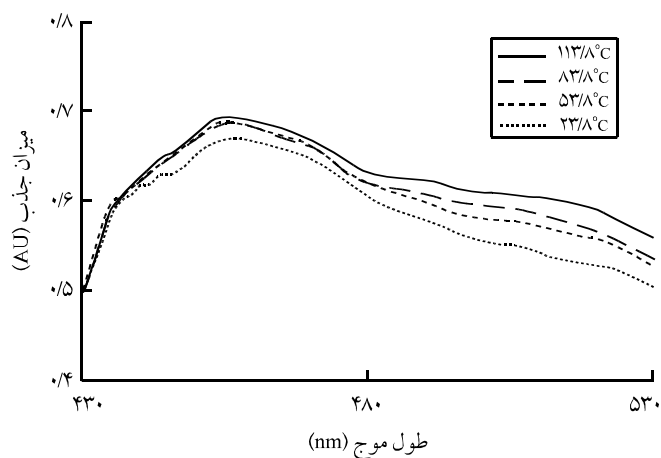
اعمال میدان به تدریج موجب ایجاد تغییرات مشهودی عمدتاً در طول موج‌های پایین شد. کاهش مقدار جذب و اندکی تغییر مکان قله مشاهده



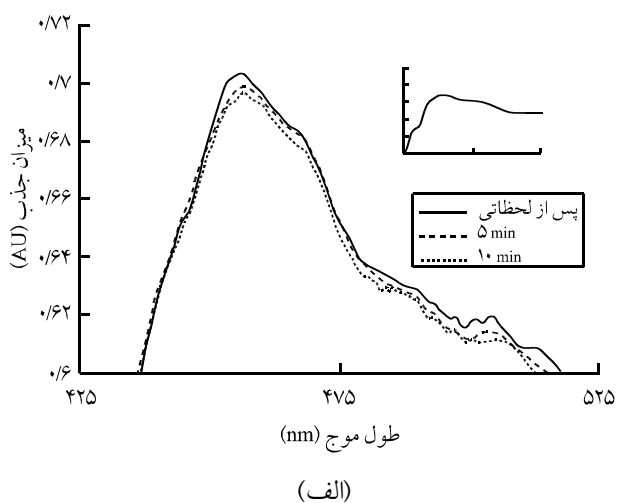
شکل ۲- تغییرات طیف جذبی نمونه با افزایش دما.

- میزبان)، نوع حلال و باقی ماندن آن در نمونه برخی عوامل مؤثر در واهلش نظم ایجاد شده هستند [۱۲]. همچنین افت شدید نظم یافتگی پس از گذشت حدود یک هفته از فرایند اعمال میدان به خوبی مشاهده می‌شود (شکل ۷).

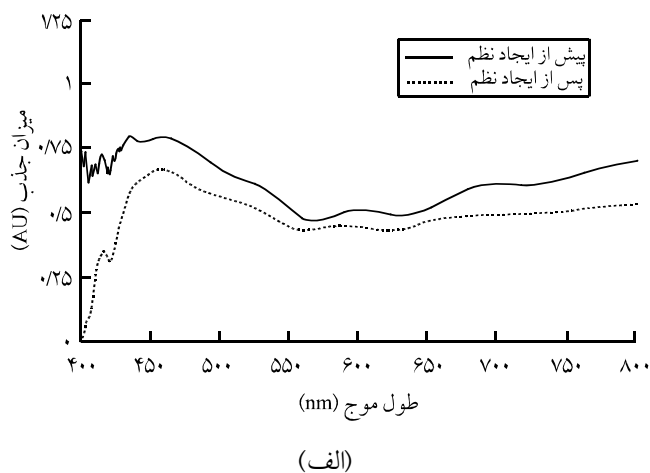
عامل دیگر قابل توجه در فرایند اعمال میدان، شیوه و ساز و کار آن است. روش استفاده از الکترودهای تماسی که در اینجا مورد استفاده واقع شده است، علاوه بر باقی نگذاشتن بار الکتریکی اضافی در سطح ماده (که خود موجب تغییرات طیفی واهلش کننده در نمونه می‌شود و در نمونه ما مشاهده نشد) دارای اثری یکنواخت تر نیز است (شکل ۸). افزون بر این، میدان الکتریکی کوچکتری نیز استفاده می‌شود (در این جا ۷۰۰ V) [۱۳].



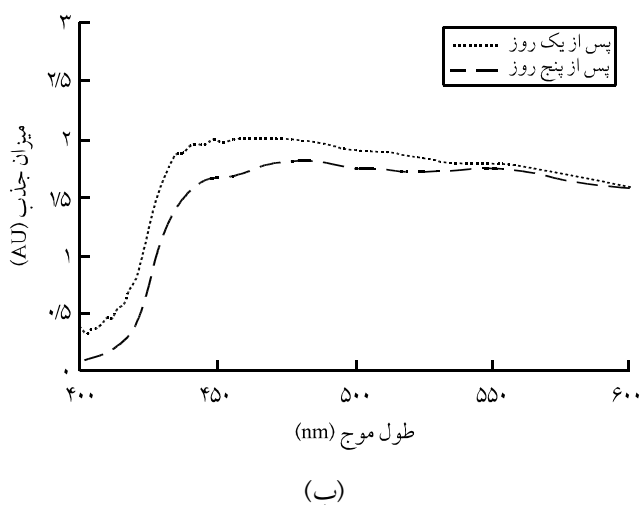
شکل ۵- طیف جذبی نمونه حین اعمال میدان و تغییر آن با کاهش دما.



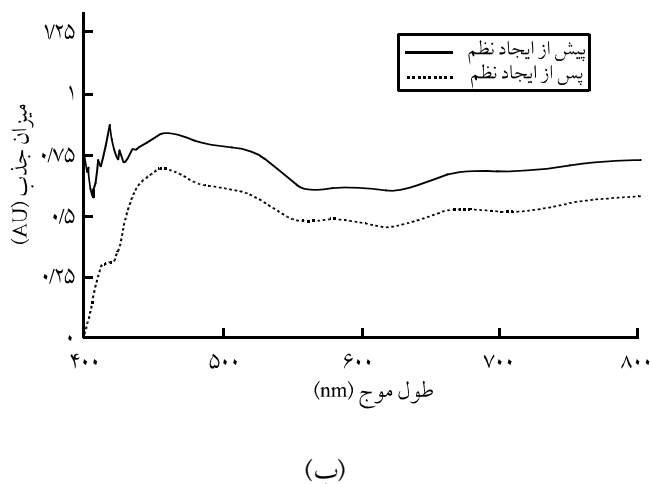
(الف)



(الف)



(ب)



(ب)

شکل ۷- واهلش زمانی نظم ایجاد شده: (الف) کوتاه مدت و تند و (ب) بلند مدت و کند.

شکل ۶- طیف جذبی نمونه و تغییر آن بر اثر اعمال میدان در دمای: (الف) محیط و (ب) نزدیک به T_g .

رشته‌های پلیمری و به دست آوردن پاسخ ماکروسکوپی مطلوب، از روش اعمال میدان الکتریکی به وسیله الکترودهای تماسی استفاده شد. راه‌های بیان مقدار نظم یافتگی راستایی و جهتی رنگینه‌ها بررسی شدند. روشی مبتنی بر طیف‌نگاری برای مطالعه ساز و کار فرایند ایجاد نظم و اندازه‌گیری پارامترهای مرتبط با میزان نظم یافتگی به کار گرفته شد. همچنین، برخی عوامل مؤثر در این فرایندها همچون آثار دما، کیفیت سطوح، اثر حلال باقی‌مانده و البته وابستگی به زمان و مکان بررسی، تحلیل و بهینه‌سازی شدند.

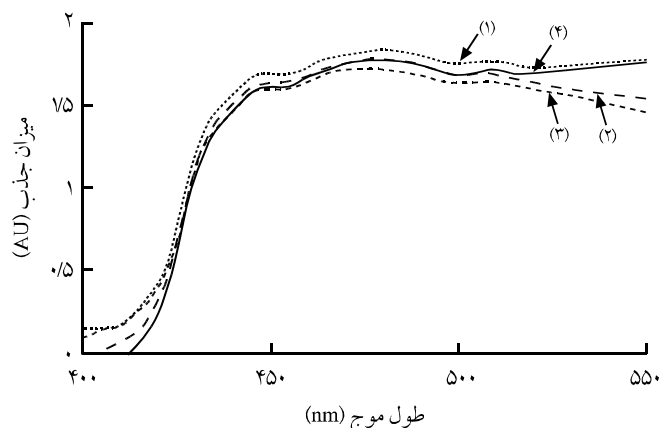
به علاوه مشخص شد که خشک کردن نمونه‌ها در گرم‌خانه پس از تهیه آنها، ضروری است. همچنین، دما اثر قابل توجهی در تغییرات طیفی ثبت شده دارد. افزون بر این، در روش ایجاد نظم به وسیله اعمال میدان الکتریکی با الکترودهای تماسی، یکنواختی مکانی محسوسی در نظم یافتگی حاصل می‌شود. افزون بر این، استفاده از این روش طیفی برای بررسی فرایند ایجاد نظم هم زمان با ایجاد آن، مفید بوده و به انتخاب شرایط بهینه و مشاهده بهتر فرایندهای مرتبط کمک می‌کند.

تشکر و قدردانی

از حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی برای انجام این طرح تشکر می‌شود.

مراجع

- Lee K.S., *Advances in Polymer Sciences: Polymers for Photonics Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, Chap. 1-3, 2002.
- Schnabel W., *Polymers and Light*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Chap. 1, 2007.
- Moliton A., *Optoelectronics of Molecules and Polymers*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, Chap. 1, 2006.
- Yesodha S.K., Pillai C.K.S. and Tsutsumi N., Stable Polymeric Materials for Nonlinear Optics: A Review Based on Azobenzene Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 45-74, 2004.
- Burland Donald M., Miller Robert D. and Walsh Cecilia A., Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems, *Chem. Rev.*, **94**, 31-75, 1994.
- Lagugne-Labarthe F., Bruneel J.L., Rodriguez V. and Sourisseau C., Chromophore Orientations in Surface Relief Gratings with Second-Order Nonlinearity as Studied by Confocal Polarized Raman Microspectrometry, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1267-1278, 2004.
- Mortazavi M.A., Knoesen A., Kowel S.T., Higgins B.G. and Dienes A., Second-harmonic Generation and Absorption Studies of Polymer-dye Films Oriented by Corona-onset Poling at Elevated Temperatures, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 733-741, 1989.
- Graf H.M., Zobel O., East A.J. and Haarer D., The Polarized Absorption Spectroscopy as a Novel Method for Determining the Orientational Order of Poled Nonlinear Optical Polymer Films, *J. Appl. Phys.*, **75**, 3335-3339, 1994.
- Moerne W.E. and Silence Scott M., Polymeric Photorefractive Material, *Chem. Rev.*, **94**, 127-155, 1994.
- Boyd R.W., *Nonlinear Optics*, Academic, New York, USA, Chap. 3-6, 2002.
- Wu J.W., Birefringent and Electro-Optic Effects in Poled Polymer Films: Steady-State and Transient Properties, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 142, 1991.
- Ostroverkhova O. and Moerner W.E., Organic Photorefractives:



شکل ۸- طیف جذبی چهار نقطه مختلف از نمونه پس از اعمال میدان.

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک پلیمری دوپه شده با رنگینه آلی غیرخطی به منظور استفاده در کاربرد های اپتیکی به ویژه اپتیک غیرخطی و مطالعه فرایندهای پویای مولکولی مؤثر در آنها، به ضخامت ۱ تا ۲ μm تهیه شده و مورد بررسی دقیق قرار گرفتند. برای ایجاد آرایشی منظم در راستا و جهت قرارگیری گشتاور دوقطبی مولکول‌های رنگینه در میان

- Mechanisms, Materials, and Applications, *Chem. Rev.*, **104**, 3267-3314, 2004.
13. Innocenzi P., Miorin E., Brusatin G., Abbotto A., Beverina L., Pagani G.A., Casalboni M., Sarcinelli F. and Pizzoferrato R., Incorporation of Zwitterionic Push-Pull Chromophores into Hybrid Organic-Inorganic Matrixes, *Chem. Mater.*, **14**, 3758-3766, 2002.