Optimizacija protuelektrode u električki plutajućem fotokondenzatoru

Katarina Vulić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Ionske struje u elektrolitu koji okružuje stanicu ili živac u organizmu mogu rezultirati tranzijentnim električnim potencijalima u okolini stanice. Oni pak mogu polarizirati membranu stanice i postići izvanstaničnu stimulaciju stanice. Struje mogu biti kapacitivne, faradajske ili miješane, a svaka od njih može potaknuti spomenutu električnu stimulaciju. Međutim, preferira se kapacitivna struja zbog smanjene mogućnosti elektrokemijske interakcije s okolnim tkivom (time i promjene elektrokemijskih svojstava stanice i tkiva). U svrhu toga, kao izvore fotokapacitivne struje koristit ćemo organske elektrolitske fotokapacitore (engl. *organic electrolytic photocapacitors*), skraćeno OEPCs. Idealizirani OEPC potpuno je kapacitivan i u cijelosti možemo očuvati naboj tijekom nabijanja i izbijanja, no u stvarnosti ovakve tvorevine u određenoj mjeri posjeduju faradajski karakter. U ovom radu uspoređujemo kapacitivno, odnosno faradajsko ponašanje OEPC-a koji sadrži protuelektrodu napravljenu od srebra presvučenog slojem srebrova klorida (AgCl) i zlata (Au).

I. UVOD

Uređaji koji se baziraju na izvanstaničnoj stimulaciji živčanog tkiva koriste se u terapeutske svrhe za brojna neurološka stanja. Za razliku od dosadašnjih konvencionalnih metalnih ili poluvodičkih elektroda, svjetlosna stimulacija omogućava bežičnu, vremenski i prostorno definiranu te minimalno invazivnu manipulaicju elektrofiziološkim procesima[1]. Optička kontrola može se uspostaviti izravno upotrebom infracrvene svjetlosti koja zagrijava membranu te sofisticiranijim načinima poput genetske manipulacije tkiva, upotrebe fotosenzitivnih farmaceutika ili optoelektroničkih uređaja. Jedan od takvih bežičnih, fotoosjetljivih uređaja upravo je organski elektrolitski fotokondenzator (OEPC). Nekoliko je razloga zbog kojih se za izradu kvalitetnih pretvornika svjetlosti u kapacitivnu struju koriste upravo organski poluvodiči. Naime, organski formirane molekule vrlo učinkovito upijaju svietlost. Uređaji koji sadrže organske slojeve nanometarskih dimenzija upijaju jednaku količinu svjetlosti kao ~ 100 puta deblji sloj silicija[1]. Ovo omogućava izradu organskih uređaja iznimno malih dimenzija, što ih čini manje mehanički invazivnima. Osim toga, budući da su organskog podrijetla, ovi materijali stabilniji su i netoksični u biološkom tkivu.

I.1. Princip rada OEPC-a

U širem smislu, princip rada OEPC-a sličan je radu solarne ćelije napravljene od organskih materijala. OEPC optimiziran za neuronsku stimulaciju sastoji se od metalnog trosloja debljine oko 80 nm koji se sastoji od protuelektrode i p-n dvosloja poluvodičkih organskih nanokristala. Kada biva uronjen u elektrolit i osvijetljen, na granici poluvodiča i elektrolita formira se dvostruki Helmholtzov sloj. Naime, fotogenerirani ekscitoni razdvajaju se na slobodne nosioce naboja u donor-akceptor području. Elektroni se akumuliraju u n-tip sloju poluvodiča uzrokujući pritom nakupljanje pozitivnog naboja na sučelju poluvodiča i elektrolita. S druge strane, fotogenerirane šupljine u metalu formiraju električni dvosloj s okolnim elektrolitom[2]. Tijekom nabijanja dvostrukog sloja tranzijentne ionske struje dovođe do lokalizirane promjene potencijala u blizini kontaktnog sloja. Ono što ovaj uređaj čini izrazito kapacitivnim, činjenica je da su slojevi pozitivnog i negativnog naboja izrazito blizu, ali bez fizičkog kontakta. Shema ovog spoja prikazana je na Slici 1. Na ovaj način, ovisno o vrsti poluvodiča i metalne protuelektrode te o duljini i intenzitetu svjetlosnog pulsa, generira se različit transduktivni električni potencijal, odnosno struja koju stanica u kontaktu s fotokondenzatorom osjeti. U idealnom slučaju, struja u krugu potpuno je



Slika 1. Shemtaski prikaz fotokondenzatora u kontaktu sa staničnom membranom. Slika preuzeta iz [2].

kapacitivna. Sav naboj koji se pri svjetlosnom pobuđenju nabije u kondenzator, prestankom pobuđenja izbije se iz njega. U najjednostavnijem smislu, pri nabijanju i izbijanju OEPC-a govorimo o idealnom RC krugu te rješavamo diferencijalnu jednadžbu

$$RI_c - \frac{1}{C}\frac{dI_c}{dt} = 0, (1)$$

gdje se R odnosi na otpor u krugu, a C na kapacitet kondenzatora dok I_c označava kapacitivnu struju. Rješenje ove jednadžbe dobro je poznato

$$I_c = I_c^o e^{-\frac{t}{\tau}},\tag{2}$$

gdje je $\tau=RC$ vremenska konstanta kruga. Površina kumulativnog integrala, odnosno integrirani naboj krivulje



Slika 2. Krivulja (kapacitivne) struje u vremenu za idealni OEPC.

II. EKSPERIMENTALNI POSTAV

II.1. Priprema protuelektroda

Na raspolaganju imamo srebrnu žicu promjera $2r = 0.25 \ mm$. Uzimamo 20 cm žice koju ćemo potom odmastiti u izopropilnom alkoholu. Nakon toga žica je dodatno očišćena u ultrazvučnoj kadici na 10 min kako bismo minimizirali nečistoće. Dio žice duljine 15 cm namatamo u spiralu, dok ćemo preostalih 5 cm koristiti za spajanje u strujni krug. Kako bismo na spirali dobili dovoljan sloj AgCl, uranjamo je u 5%-tnu otopinu natrijeva hipoklorita (NaClO), tj. varikinu na 60 min. Reakcija između $OCl^{-}(aq)$ i Ag(s) može biti formulirana uzevši u obzir sljedeće semireduktivne reakcije[5]

$$OCl^{-}(aq) + H_20(l) + 2e^{-} \rightarrow Cl^{-}(aq) + 2OH^{-}(aq)$$
 (3)

$$AgCl(s) + e^- \longleftrightarrow Ag(s) + Cl^-$$
 (4)

opisane ovom jednadžbom prikazane na Slici 2 na kraju procesa iznosi nula. Međutim, u realnom slučaju, integral će imati konačan iznos različit od nule, a ta vrijednost odgovarat će faradajskom naboju, dakle postojat će protok naboja koji zovemo faradajskom strujom. To je pak struja generirana redukcijom ili oksidacijom neke kemijske tvari na elekrodi[4]. U biološkim uvjetima, generirana struja, odnsono trenutna razlika potencijala može biti dovoljno jaka da inducira akcijski potencijal stanične membrane, odnosno da se stimulira rad neurona. U medicinskom je interesu da generirana struja bude u najvećoj mogućoj mjeri kapacitivna, odnosno da se, kao što je ranije spomenuto, iz fotokondenzatora izbije onoliko naboja koliko je na njega došlo, s obzirom da to implicira da u biološkom tkivu nije došlo ni do kakve elektrokemijske reakcije, primjerice povećanja ili pak stvaranja neželjene koncentracije metalnih iona u elektrolitu, odnosno međustančnoj tekućini. Budući da različiti materijali koji čine metalnu protuelektrodu imaju različita elektrokemijska svojstva te na taj način u većoj ili u manjoj mjeri sudjeluju u neželjenim reakcijama redukcije i oksidacije, potrebno je s obzirom na to naći optimalan materijal od kojeg će protuelektroda biti izrađena. U ovom radu koristit ćemo određenu vrstu organskog poluvodiča te usporediti svojstva i efikasnost protuelektroda od dva različita materijala. Naime, upotrijebit ćemo specifični organski poluvodički dvosloj koji se sastoji od nemetalnog ftalocijanina $(H_2Pc; p-tip)$ i N, N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilnog diimida (PTCDI; n-tip) te omogućava rad sa svjetlošću u rasponu 630 - 660 nm.[2] Dvoslojni uzorak koji ćemo koristiti pripremljen je u Laboratoriju za organsku elektroniku na Sveučilištu Linkoping u Švedskoj. Uspoređivat ćemo strujne karakteristike fotokondenzatora čije su protuelektrode napravljene od sloja srebrova klorida (AqCl) te zlata (Au) presvučenih na srebrnu žicu.

Zlatnu elektrodu pak pripremamo galvanotehničkim postupkom elektroprevlačenja. Elektroprevlačenje ili galvanizacija nanošenje je tankog sloja vodljivog materijala na površinu predmeta izrađenog od drugog vodljivog materijala radi zaštite, uljepšavanja, ili u našem slučaju postizanja određenih površinskih svojstava. Nakon što smo srebrnu žicu jednakih dimenzija kao ranije odmastili u izopropilnom alkoholu, savili u spiralu i očistili u ultrazvučnoj kadici, postavljamo je u sustav za elektroprevlačenje. Ovaj sustav sastoji se od kupke s uronjenim elektrodama. U našem slučaju kupka je otopina za elektroprevlačenje zlatom *Flash* koja sadrži 5 grama zlata po litri kalijeva dicijanaurata. Anoda je grafitna, a katoda je naša srebrna spiralna žica. Zatvaranjem strujnog kruga sačinjenog od Source Measure Unit (SMU) uređaja kao izvora stalne istosmjerne struje kojim upravljamo pomoću računala, kontrolnog ampermetra i dvije elektrode, zbivaju se elektrokemijske reakcije u kojima kationi zlata disocirani iz otopine Flash bivaju reducirani na srebrnoj elektrodi. Proces elektroplatiranja odvija se u trajanju od 60 min. Jakost struje u krugu određena je površinom srebrne elektrode i svojstvima otopine Flash, a poznavajući vremensko trajanje elektroprevlačenja, koncentraciju zlata u otopini te katodnu efikasnost, moguće je po potrebi izračunati koliko se iona zlata nataložilo na srebrnoj elektrodi, a time i debljinu sloja. Međutim, važno je uzeti u obzir parazitske reakcije poput elektrolize vode (engl. *water splitting*) do koje dolazi tijekom galvanizacije. Dio naboja stoga stoga ne sudjeluje u redukciji cijanozlatnih kationa, već ode na elektrolizu vode. Također, pri izračunu debljine sloja, potrebno je uzeti u obzir svojstvo koje se zove faradajska učinkovitost. Ona se definira kao omjer naboja koji uzrokuju depoziciju zlata u odnosu na ukupan naboj. Ovaj podatak za cijanozlatni elektrolit može se pronaći u literaturi.

II.2. Sastavljanje mjernog postava

Na Slici 3 prikazan je postav za mjerenje elektrooptičkih svojstava sastavljen u našem laboratoriju. Nakon što smo



Slika 3. Izvor pulsa valne duljine 660nmi OEPC konstruiran u našem laboratoriju

pripremili protuelektrodu, uranjamo je u odrezani vrh šprice i zatvorimo čepom izrađenim 3D printanjem metodom selektivne fotopolimerizaicje. Kroz veći otvor čepa vodi plastična cjevčica koja završava drugom špricom pomoću koje protuelektrodu ispunjavamo elektrolitom, vodenom otopinom kalijeva klorida (KCl) koncentraccije 100mM (masene koncentracije 0, 75%). Kroz manji otvor čepa provučen je ostatak spiralne žice koji spajamo u strujni krug. Budući da sustav mora biti zrakonepropusan, sve spojeve izoliramo crnim voskom (*apezion* w). Naime, osim što potencijalni mjehurići zraka u elektrolitu dieluju kao izolatori, ujedno uzrokuju nestabilnost površine kapljice na uzorku te time narušavaju postojanost eksperimenta. Odrezani vrh šprice s protuelektrodom i elektrolitom pomoću pomičnog držača namješten je na nešto manje od milimetra udaljenosti od ravnog uzorka p-n dvosloja, a prostor između šprice i uzorka ispunjava elektrolit. Uzorak organskog poluvodiča formiran na način da je 50 nm PTCDI-ja u kontaktu s elektrolitom, a slijedi ga jednaka debljina H_2Pc te potom sloj 20 nm zlata koji ima ulogu stražnjeg kontakta. Kao noseći slojevi slijede $30 \ \mu m$ parliena C, 1 mm silikona (PDMS) te 0.5 mm stakla. Tanka folija parilena C zajedno s aktivnim uzorkom može se odlijepiti i funkcionirati kao OEPC bez sloja silikona i stakla koji samo pružaju mehaničku potporu. Perilenska folija sa slojem zlata vodljiva je i spojena na pozitivan pol dok je protuelektroda spojena na negativan pol strujnog pojačala (engl. transimpedance amplifier). Izlaz pojačala vodi na digitalni osciloskop koji je povezan s računalom. Ispod fotokondenzatora nalazi se izvor svjetlosti valne duljine $660 \ nm$ fokusiran na kapljicu vode na uzorku koji na taj način sustavu daje iradijaciju iznosa 35 $mWcm^{-2}$ za jakost struje kroz diodu 700 mA. Pomoću uređaja Cyclops[6] šaljemo pravokutne pulseve i to 15 različitih duljina pulseva u trajanju između 100 μs i 1 s za 4 različite vrijednosti intenziteta svjetlosti diode u rasponu od 10 do 35 $mWcm^{-2}$. Napominjemo da eksperiment neće biti proveden u mraku. Shema strujnog kruga s OEPC-om prikazana je na Slici 4.



Slika 4. Shema strujnog kruga s OEPC-om

III. PODACI I ANALIZA

Podatke o strujnim karakteristikama OEPC-a u vremenu spremamo u .psdatadatoteke i vizualiziramo na računalu pomoću programa Picoscope. Potom u istom programu podatke prevodimo u .csv datoteke kako bismo ih mogli obraditi u programskom jeziku Python. Strujno pojačalo s faktorom konverzije 1/20 konvertira struju (u miliamperima) kroz krug s OEPC-om u napon (u voltima) koji očitava osciloskop. Isto tako struja (u amperima) koja napaja diodu s faktorom konverzije 1 prevodi se u napon (u voltima) koji očitava osciloskop. Na raspolaganju tada imamo 120 .csv datoteka koje sadrže podatke o struji kroz OEPC, struji kroz diodu te vrijeme od početka do kraja mjerenja (15 pulseva različite duljine s razmakom 4 s). Za svaki od ukupno 4 intenziteta svjetlosti (10, 20, 30 i $35 \ mW cm^{-2}$) imamo 15 .csv datoteka (po jedna za svaku duljinu pulsa). Ova mjerenja napravljena su u slučaju Ag/AgCl i Au protuelektrode. Struju u vremenu grafički ćemo prikazati i kumulativno integrirati kako bismo dobili faradajski naboj koji daje mjeru narušenja kapacitivnosti sustava. Također ćemo izračunati RC konstantu za oba slučaja protuelektroda te sve dobivene rezultate međusobno usporediti.

IV. REZULTATI I DISKUSIJA

Na Slici 5, odnosno Slici 6 prikazano je ponašanje struje kroz strujni krug s OEPC-om s Au protuelektrodom u vremenu za prvih 8, odnosno preostalih 7 duljina pravoktunog pulsa najvećeg intenziteta svjetlosti ($35 \ mW cm^{-2}$). Podaci su filtrirani kako bi se uklonio šum i to na način da je napravljen pomični prosjek 10 000 točaka te je od

dobivenog skupa oduzet prosjek prvih 1000 elemenata kako bi se dobio konačan skup točaka.



Slika 5. Struja kroz OEPC s Au u vremenu za prvih 8 duljina pulseva i intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$,



Slika 6. Struja kroz OEPC s Au u vremenu za preostalih 7 duljina pulseva i intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$,

Primjećujemo kako je pri izrazito kratkim pulsevima ponašanje OEPC-a izrazito nekapacitivno, a razlog tome još je nerazjašnjen. Uzrok može biti u adsorpciji iona na površinu elektrode do koje dolazi tijekom uspostavljanja termodinamičke ravnoteže s elektrolitom. Povećanjem duljine trajanja pulsa kapacitivno ponašanje postaje uočljivije. To možemo objasniti činjenicom da se OEPC pri duljem osvjetljenju "stigne" napuniti nabojem do svog maksimalnog kapaciteta te potom isprazniti (eksponencijalno ponašanje krivulje i promjena smjera struje). Kako bismo bolje vizualizirali ponašanje naboja tijekom ovog procesa, na Slici 7 prikazali smo kumulativni integral struje u vremenu, odnosno količinu naboja na kondenzatoru za vrijeme i poslije svjetlosnog pulsa duljine 1 si intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$. Nadalje, na Slici 8 prikazano je ponašanje struje u strujnom krugu s OEPCom s Aq/AqCl u vremenu za 7 najdužih trajanja pulseva. Izdvajamo krivulje za $t = 1 \ s$ sa Slike 6 i Slike 8 i prikazujemo ih na Slici 9. Vidimo kako iznos maksimalne struje nije isti za oba slučaja. Razlog tome može biti



Slika 7. Struja i naboj kroz OEPC s Au u vremenu za duljinu pulsa 1 s i intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$,



Slika 8. Struja kroz OEPC s Ag/AgCl u vremenu za zadnjih 7 duljina pulseva i intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$.



Slika 9. Struja kroz OEPC sAg/AgCliAuu vremenu za duljinu pulsa 1si intenzitet svjetlosti 35 $mWcm^{-2}$.

različita površina kapljice elektrolita na p-n dvosloju za oba slučaja, no ne znamo je li i u kojoj je mjeri taj efekt značajan. S druge strane, ove razlike možemo objasniti i većim doprinosom faradajske struje u krugu s Ag/AgCl koja se superponira na kapacitivnu i daje ukupnu struju prikazanu na Slici 9. To je izrazito uočljivo pri ekspo-

nencijalnom padu krivulje, odnosno u procesu nabijanja kondenzatora. Struja se ne približava vrijednosti nula (kao u slučaju Au) što implicira značajan iznos faradajske struje i izmjenu naboja s elektrolitom putem redoks reakcija tijekom čitavog procesa. Posljedično, možemo zaključiti kako OEPC s Au protuelektrodom ima više kapacitivno ponašanje od onog s Ag/AgCl. Ipak, za adekvatnu usporedbu izračunali smo kumulativne integrale struje u vremenu za najduže trajanje pulsa u slučaju OEPC-a s Au i Ag/AgCl te ih normalizirali na maksimalnu vrijednost integrala. Dobiveni rezultat prikazan je na Slici 10. Ovime potvrđujemo kapacitivnije ponašanje



Slika 10. Usporedba kumulativnih integrala struje u vremenu za OEPC s Au i Ag/AgCl normaliziranih na maksimalnu vrijednost integrala. Duljina pulsa je 1 s i intenzitet svjetlosti $35 \ mW cm^{-2}$.

Au protuelektrode. Naime, OEPC sAu"vrati" veći postotak naboja, dakle manje naboja izmijenjeno je s okolinom u elektrokemijskim reakcijama. Kada bismo osciloskopom dulje vremena bilježili ponašanje nakon izbijanja, krivulja integrala postala bi konstantna, a vrijednost te krivulje dala bi nam iznos faradajskog naboja, odnosno količinu naboja koja se izmijenila s elektrolitom. Time posredno možemo odrediti i promjenu koncentracije iona u elektrolitu, odnosno (u realnoj primjeni) u međustaničnoj tekućini i odrediti točno u kojoj mjeri rad OEPC-a invazivno djeluje na biološko tkivo. Nadalje, smo prilagodbom eksponencijalno padajuće funkcije na padajući dio krivulja sa Slike 9 izračunali iznos RC konstante za oba strujna kruga. Iznosi RC konstanti (τ) i pripadna odstupanja dani su u Tablici 1.

Tablica 1: RC konstante OEPC-a sAuiAgCl protuelektrodom

OEPC	$ au \ [s]$
Au	(0.031 ± 0.006)
AgCl	(0.040 ± 0.007)

Uočavamo kako je OEPC sa zlatnom elektrodom efikasniji u smislu da može primiti više naboja u kraćem vremenskom intervalu, a time i stvoriti pogodnije uvjete za eventualno induciranje akcijskog potencijala stanične membrane. Osim toga, budući da smo mjerili strujne karakteristike OEPC-a za različit intenzitet svjetlosti, zanimljivo bi bilo analizirati ovisnost izintegriranog (faradajskog) naboja o tom intenzitetu. Graf koji prikazuje taj odnos za duljinu svjetlosnog pulsa 1 s prikazan je na Slici 11 za OEPC s Au protuelektrodom, odnosno na Slici 12 za OEPC s Ag/AgCl protuelektrodom.



Slika 11. Ovisnost faradajskog naboja o intenzitetu svjetlosti diode za OEPC sAu protuelektrodom za duljinu pulsa 1 s.



Slika 12. Ovisnost faradajskog naboja o intenzitetu svjetlosti diode za OEPC sAg/AgCl protuelektrodom za duljinu pulsa 1 s.

Uočavamo da su ponašanja vrlo različita za dvije protuelektrode. Iako ima indikacija da postoji trend, trenutno imamo nedovoljno mjerenja za donošenje konkretnih zaključaka i pronalaženje uzroka ovakvog ponašanja.

V. ZAKLJUČAK

U ovom eksperimentu ispitivali smo strujne karakteristike dvaju srebrnih protuelektroda presvučenih slojem AgCl te slojem Au. Uočili smo kako je proces izrazito nekapacitivan za kraće duljine pulseva dok se za duljine veće od 50 ms nazire kapacitivno ponašanje. Uspoređujući normalizirani kumulativni integral struje u vremenu za istu duljinu i intenzitet svjetlosnog pulsa, zaključili smo kako zlatna protuelektroda pokazuje kapacitivnije ponašanje od one od srebrova klorida. Također, usporedbom RC konstanti za ova dva slučaja, također smo potvrdili veću efikasnost Au protuelektrode. Mnogo je prostora za napredak. Potrebno je pripremiti protuelektrode od drugih materijala (primjerice rodija i paladija) te napraviti veći broj mjerenja za više različitih intenziteta svjetlosti te u boljim uvjetima. Naime, planiramo izvoditi eksperiment u mraku, održavati stalnom površinu kapljice, a time i gustoću struje te pokušati nabaviti ili pripremiti nove, neupotrijebljene uzorke organskih p-n dvosloja jer se oni uporabom troše i gube svojstva. U daljnjem radu pokušat ćemo u potpunosti razumjeti fizikalnu pozadinu ovih procesa i ponašanja te posljedično pronaći optimalni materijal koji svoju primjenu može naći eventualno i u živom biološkom tkivu.

VI. LITERATURA

M. Jakešová, M.S. Ejneby, V. Derek, T. Schmidt, M. Gryszel, J. Brask, R. Schindl, D. T. Simon, M. Berggren, F. Elinder, E.D. Głowacki, "Optoelectronic control of single cells using organic photocapacitors", Science

Advances, Vol. 5, no. 4, eaav5265, 2019

[2] D. Rand, M. Jakešová, G. Lubin, I. Vébraité, M. David-Pur, V. Derek, T. Cramer, N. S. Sariciftci. Y. Hanein, E. D. Głowacki, "Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors", Advanced Materials, 1707292, Volume 30, Issue 25, 2018

[3] Peter Fromherz, "Semiconductor chips with ion channels, nerve cells and brain", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 16, Issue 1, 2003

[4] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", Cengage Learning, 2017

[5] R. Barlag, F. Nyasulu, R. Starr, J. Silverman, P. Arthasery, L. McMills, "A Student-Made Silver–Silver Chloride Reference Electrode for the General Chemistry Laboratory: 10 min Preparation", Journal of Chemical Education, 91(5), 2014

[6] J.P. Newman et. al., "Optogenetic feedback control of neutral activity", eLife, 2015

[7] Vedran Derek, Marie Jakešová, Eric Daniel Głowacki Probing the photo-stimulation character: capacitive vs. Faradaic stimulation by organic electrolytic photocapacitors (još neobjavljen)

[8] Willner I., Katz E. - Bioelectronics (2005)