



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



بررسی فسفرسانس وابسته به اکسیژن یک کمپلکس فلزی آلاییده شده در ماتریس پلی دی متیل سایلکسن

زهره باغبانی تهرانی، اسماعیل حیدری، محمدحسین مجلس آرا

e.heydari@khu.ac.ir

چکیده - در این مقاله به بررسی رفتار فوتولومینسانس کمپلکس فلزی اکتاتیل پرفیرین پلاتین آلاییده شده در ماتریس پلی دی متیل سایلکسن در حضور اکسیژن محلول در آب می پردازیم. ماتریس پلی دی متیل سایلکسن یکی از ماتریس های مناسب برای نگهداری این کمپلکس فلزی در محیط های آبی است. افزایش غلظت اکسیژن محلول در آب باعث افت شدت فسفرسانس این ترکیب می شود. افت شدت مشاهده شده ناشی از انتقال غیرتابشی انرژی مولکول های برانگیخته در تراز بالا به مولکول های اکسیژن در اثر برخورد بین آنها است. بدین منظور از طیف سنجی نوری برای بررسی تغییرات شدت ناشی از تغییر غلظت اکسیژن استفاده می شود.

کلید واژه - طیف سنجی، فوتولومینسانس، اکتاتیل پرفیرین پلاتین، پلی دی متیل سایلکسن

Investigation of Oxygen-dependent Phosphorescence of a Metal Complex Doped in the Polydimethylsiloxane Matrix

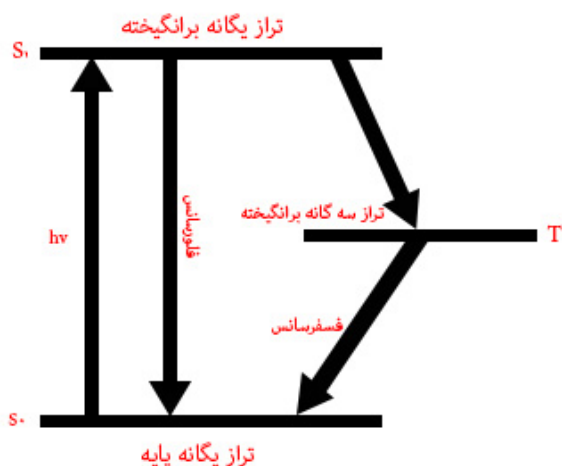
Zahra Baghbani Tehrani, Esmaeil Heydari, Mohammad Hossein Majles Ara

e.heydari@khu.ac.ir

Abstract- In this paper, we investigate the photoluminescence of platinum octaethylporphyrin doped in polydimethylsiloxane in the presence of oxygen. Polydimethylsiloxane is a suitable matrix for platinum porphyrin in aqueous media. An increase in dissolved-oxygen concentration in water leads to depletion of photoluminescence intensity. Quenching is the result of non-radiative energy transfer from excited phosphorescent molecules to the oxygen molecules via direct collision. Thus optical spectroscopy is employed to investigate the impact of dissolved oxygen concentration on the photoluminescence intensity.

Keywords: Oxygen, Photoluminescence, Platinum octaethylporphyrin, Polydimethylsiloxane

مقدمه



شکل ۱- دیاگرام انرژی مولکول پرفیرین تحریک شده از حالت پایه را نشان می‌دهد. S_0 سطح انرژی تراز پایه، S_1 تراز یگانه برانگیخته و T تراز سه گانه برانگیخته است.

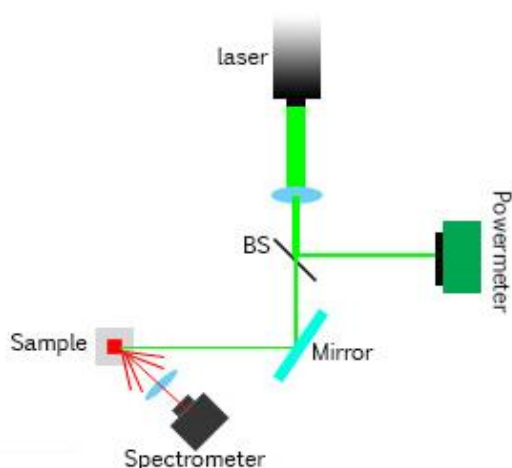
طبق شکل ۱ هنگامی که انرژی نور تابیده شده به کمپلکس فلزی برابر با اختلاف انرژی بین ترازهای S_0 و S_1 باشد، باعث تحریک یک الکترون از تراز S_0 به تراز S_1 می‌شود. این انتقال، سطح انرژی الکترون در تراز یگانه ماده را افزایش می‌دهد. الکترون تحریک شده در تراز یگانه با تابش یک فوتون با انرژی $h\nu$ برای بازگشت به تراز پایه دو مسیر پیش روی دارد. یکی گذار به تراز یگانه پایه و دیگری گذار به حالت سه گانه است. هنگامی که الکترون به حالت سه گانه انتقال می‌یابد اسپین الکترون تغییر می‌کند. در انتقال الکترون از تراز سه گانه تحریک شده به تراز پایه انرژی الکترون به صورت انرژی گرمایی و یا تابش فوتونی معروف به فسفرسانس آزاد می‌شود. بنابراین طول عمر فسفرسانس از فلورسانس در حدود 10^{-5} تا 10^{-10} ثانیه بیشتر است [۷، ۸].

بخش تجربی

به منظور درست کردن نمونه مورد نظر از کمپلکس فلزی که از شرکت لومتک و ماتریس پلیمری پلی دی متیل سایلکسن که از شرکت دوکورنینگ خریداری شده استفاده شد. در ابتدا برای درست کردن یک فیلم از کمپلکس فلزی

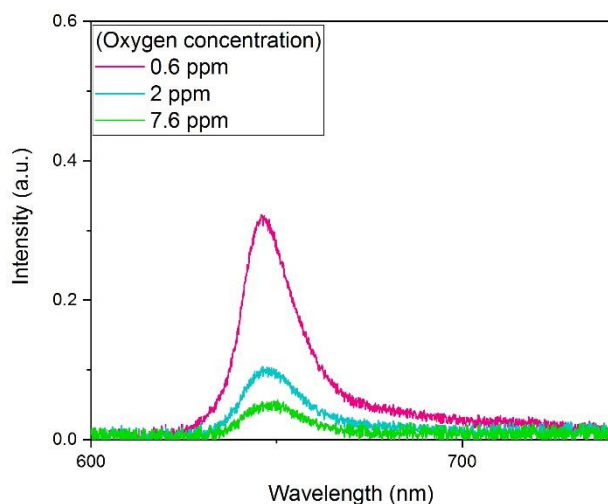
در اوایل قرن ۲۱ کمپلکس های فلزی مورد توجه بسیاری قرار گرفتند. یکی از این ترکیبات پرفیرین است. پرفیرین یکی از ترکیبات آلی با پایداری بالا و قابلیت جذب موثر در محدوده مرئی و مناطق نزدیک به گستره نوری فروسرخ است. بنابراین این مواد کاربرد مناسبی برای ساخت و توسعه قطعات فوتونیکی دارند [۱]. خانواده پرفیرین علاوه بر ترکیب شدن با پلاتین، با روتنیوم و پالادیم هم ترکیب می‌شود [۲]. همه این ترکیبات به گازها حساس هستند و واکنش نشان می‌دهند. این واکنش منجر به تغییر فوتولومینسانس این مواد می‌شود [۳، ۴]. بنابراین اندازه گیری شدت و طول عمر فسفرسانس در گذار از تراز سه گانه به تراز پایه این امکان را به ما می‌دهد که از این تکنیک برای اندازه گیری اثر اکسیژن استفاده کنیم. در این مورد تغییر فسفرسانس کمپلکس فلزی اکتاتیل پرفیرین پلاتین، نتیجه برهمکنش این ماده با اکسیژن است [۵، ۶]. این کمپلکس فلزی می‌تواند با ماتریس های متفاوتی مورد استفاده قرار گیرد، از جمله این ماتریس ها می‌توان به پلی دی متیل سایلکسن، اشاره کرد. در این مقاله به بررسی تابش فسفرسانس این ترکیب در آب و اثر اکسیژن محلول در آب بر این تابش می‌پردازیم.

تابش فوتولومینسانس می‌تواند به صورت فلورسانس و فسفرسانس باشد. تابش این کمپلکس فلزی نیز شامل این دو تابش می‌شود اما زمان تابش فلورسانس آن بسیار کوتاه است و سهم ناچیزی دارد. بنابراین در این پژوهش میزان افت شدت فسفرسانس اندازه گیری می‌شود و حائز اهمیت است.



شکل ۲- شماتیک چیدمان اپتیکی اندازه گیری طیف فسفرسانس را نشان می دهد. از هارمونیک دوم لیزر نئودیمیم یگ با طول موج ۵۳۲ نانومتر برای تحریک و طیف سنجی استفاده شده است.

به منظور بررسی اثر غلظت اکسیژن محلول در آب از سه غلظت متفاوت ۰٫۶، ۲ و ۷٫۶ ppm استفاده می کنیم. در شکل شماره ۳ طیف فوتولومینسانس فیلم مورد نظر در سه غلظت متفاوت نمایش داده شده است.



شکل ۳- شدت فوتولومینسانس کمپلکس پلاتین در سه غلظت متفاوت اکسیژن نشان داده شده است

هنگامی که کمپلکس پلاتین در حضور اکسیژن تحریک می شود و مولکول ها به تراز بالا انتقال می یابند، در اثر برخورد مولکول های اکسیژن با این مولکول ها بخشی از انرژی آنها

اکتاتیل پرفیرین پلاتین آن را با ماتریس پلی دی متیل سایلکسن مخلوط می کنیم. برای تشکیل ماتریس پلیمری، المان جامد کننده و ماده پلی دی متیل سایلکسن را با نسبت وزنی ۱ به ۱۰ با هم ترکیب می کنیم. بدین منظور ۲ mg از کمپلکس فلزی را در ۳۰۰ μ l از تولوئن حل می کنیم. سپس ۱۵۰ μ l از ترکیب کمپلکس فلزی را به ۲ پلی دی متیل سایلکسن و ۰٫۲ g المان جامد کننده اضافه می کنیم. بعد از ترکیب کردن، آن را روی بستر شیشه ای می ریزیم و در آن با دمای ۸۰°C به مدت ۱ ساعت قرار می دهیم. سپس فیلم ساخته شده به این روش را که ابعادی در حدود ۱ cm در ۱ cm دارد را درون محفظه ای که آب در آن پمپاژ می شود قرار می دهیم. علت قرار دادن نمونه در آب بررسی اثر اکسیژن محلول در آب و قابلیت تنظیم میزان اکسیژن است. به منظور بررسی اثر غلظت اکسیژن بر شدت تابش فسفرسانس، فیلم مورد نظر را در چیدمان اپتیکی شکل ۲ قرار می دهیم. در این مقاله از لیزر شرکت کوهرنت با توان ۲۰۰ mW و طول موج ۵۳۲ nm به عنوان منبع نور استفاده می شود. باریکه نور لیزر پس از عبور از عدسی همگرا به تیغه جداکننده باریکه برخورد می کند و به دو پرتو تقسیم می شود. سهم کوچکی از نور تابیده شده بازتاب می شود و به توان سنج می رود. توان سنج، توان دریافتی را در بازه یک ثانیه اندازه گیری می کند. این توان سنج به منظور اطمینان از پایداری لیزر استفاده شده است. قسمتی از نور که از تیغه جداکننده باریکه عبور می کند پس از برخورد به آینه تخت بازتاب شده و سپس به نمونه که درون محفظه آب قرار دارد می تابد. تابش فسفرسانس نمونه توسط یک عدسی همگرا بر روی فیبر طیف سنج CSS100 تورلبر که در فاصله کانونی عدسی قرار گرفته متمرکز شده و طیف تابشی آن را اندازه گیری می کند.

nanocrystalline platinum octaethylporphyrin (PtOEP) thin films, J. Alloys Compd., Vol. 655, pp. 415–422, 2016.

[2] T. Yoshihara, Y. Yamaguchi, M. Hosaka, T. Takeuchi, S. Tobita, "Ratio metric molecular sensor for monitoring oxygen levels in living cells" *Angew. Chemie - Int. Ed.*, Vol. 51, No. 17, pp. 4148–4151, 2012.

[3] Y. Amao, K. Asai and I. Okura "Oxygen sensing based on lifetime of photoexcited triplet state of platinum porphyrin-polystyrene film using time-resolved spectroscopy", J. Porphyr. Phthalocyanines, Vol. 4, No. 3, pp. 292–299, 2000.

[4] T. Okada, T. Abe, M. Kaneko, T. Okada, M. Kaneko - *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, p.300, Springer-Verlag Berli, 2013.

[5] D. B. Papkovsky, A.V. Zhdanov, A. Fercher, R.I. Dmitriev, J. Hynes-Phosphorescent Oxygen-Sensitive Probes, p.9, Springer Basel Heidelberg New York Dordrecht London.2012.

[6] M. Quaranta & S. M. Borisov & I. Klimant, "Indicators for optical oxygen sensors," *Bioanal. Rev.*, Vol. 4, No. 24, pp. 115–157, 2012.

[7] T. Okada, T. Abe, M. Kaneko (auth.), T. Okada, M. Kaneko - *Molecular Catalysts for Energy Conversion*, p.301, Springer-Verlag Berli, 2013.

[8] M. Kautsky, Trans. Faraday V. Online, "Of luminescence by oxygen.", *Luminescence*, No. 216, 1938. Soc. 35, pp.216-219, 1939.

[9] F. Alava-Moreno, M.J. Valencia-Gonzalez, A. Sanz-Medel, ME. Diaz-Garcia *Oxygen sensing based on the room temperature phosphorescence intensity quenching of some lead-8-hydroxyquinoline complexes*. Vol.122, pp.807–810, 1997.

[10] Y. Amao, T. Miyashita, I. Okura, *Optical oxygen sensing based on the luminescence change of metalloporphyrins immobilized in styrene pentafluorostyrene copolymer film*. Vol.125, pp.871–875, 2000.

به مولکول های اکسیژن منتقل می شود. بنابراین بخشی از انرژی مولکول های تحریک شده کمپلکس فلزی بجای تابش به صورت غیر تابشی به مولکول های اکسیژن داده می شود که این موجب کاهش شدت فسفرسانس می گردد [۹، ۱۰]. مطابق با شکل ۳ اگر غلظت اکسیژن محلول در آب از ۰.۶ به ۷.۶ برسد به علت افزایش غلظت مولکول های اکسیژن تعداد برخوردها با کمپلکس فلزی افزایش پیدا می کند که باعث کاهش بیشتر شدت فسفرسانس می گردد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر غلظت اکسیژن محلول در آب بر تابش فسفرسانس فیلم متشکل از کمپلکس فلزی پلاتین در ماتریس پلی دی متیل سایلکسن مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این کار بررسی پتانسیل کاربرد آنها به عنوان حسگر اکسیژن است. با انجام این آزمایش و بررسی طیف فسفرسانس بدست آمده این نتیجه حاصل شد که مولکول های اکسیژن انرژی کمپلکس فلزی تحریک شده را به صورت غیرتابشی دریافت می کنند و موجب کاهش شدت فسفرسانس می شوند. با افزایش غلظت اکسیژن محلول در آب تعداد برخورد این مولکول ها و در نتیجه انتقال غیر تابشی افزایش می یابد که منجر به افت شدت فسفرسانس می شود.

مرجع ها

[1] A. A. Abuelwafa, M. Dongol, M.M. El-Nahass, T. Soga, "Structural and optical properties of