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

زهرا باغبانی تهرانی، اسماعیل حیدری ، محمدحسین مجلس آرا

e.heydari@khu.ac.ir

چکیده – در این مقاله به برر سی رفتار فوتولومینسانس کمپلکس فلزی اکتااتیل پرفیرین پلاتین آلاییده شده در ماتریس پلی دی متیل سایلکسن در حضور اکسیژن محلول درآب می‌پردازیم. ماتریس پلی دی متیل سایلکسن یکی از ماتریس های منا سب برای نگهداری این کمپلکس فلزی در محیط های آبی ا ست. افزایش غلظت اکسیژن محلول در آب باعث افت شدت فسفر سانس این ترکیب می‌شود. افت شدت مشاهده شده ناشی از انتقال غیرتابشی انرژی مولکول های برانگیخته در تراز بالا به مولکول های اکسیژن در اثر برخورد بین آنها ا ست. بدین منظور از طیف سنجی نوری برای برر سی تغییرات شدت نا شی از تغییر غلظت اکسیژن ا ستفاده می‌شود.

کلید واژه– طیف سنجی، فوتولومینسانس، اکتااتیل 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

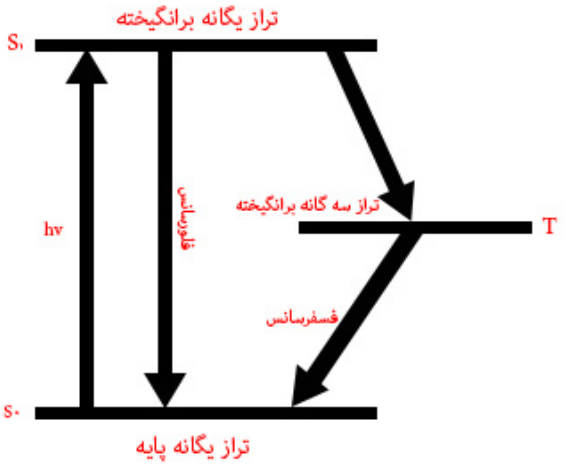
این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-05]

مقدمه

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 می شود[۲]. همه این ترکیبات به گازها حساس هستند و واکنش نشان می دهند. این واکنش منجر به تغییر فوتولومینسانس این مواد می شود[۳،۴]. بنابراین اندازه‌گیری شدت و طول عمر فسفرسانس درگذار از تراز سه گانه به تراز پایه این امکان را به ما می‌دهد که از این تکنیک برای اندازه‌گیری اثر اکسیژن استفاده کنیم. در این مورد تغییر فسفرسانس کمپلکس فلزی اکتااتیل پرفیرین پلاتین، نتیجه برهمکنش این ماده با اکسیژن است[۵،۶]. این کمپلس 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.



شکل۱-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 وS_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 hv 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 می یابد اسپین الکترون تغییر می کند. 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 $۱۰^{-۵}$ تا ۱۰ ثانیه بیشتر است[۷،۸].

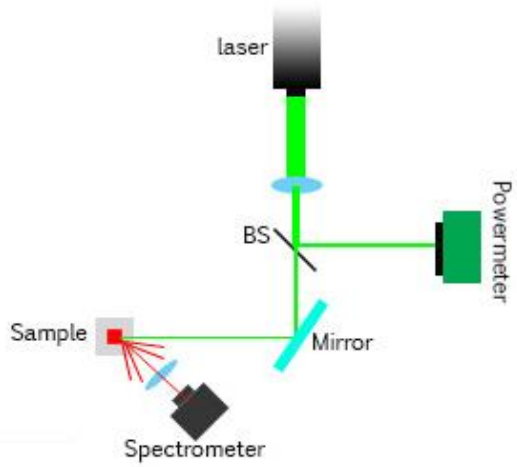
بخش تجربی

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

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

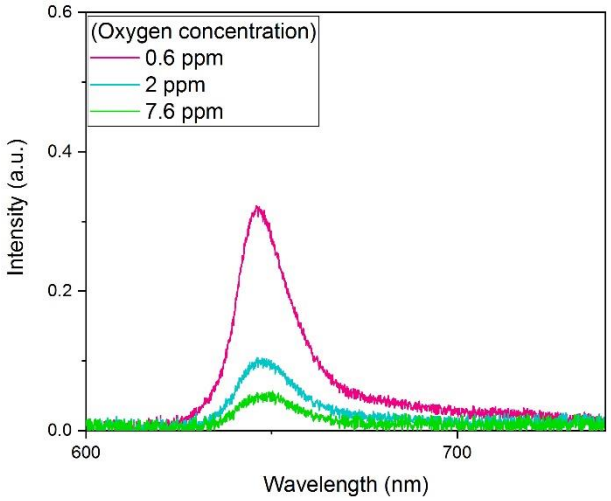
[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-05]

اکتاتیل پرفیرین پلاتین آن را با ماتریس پلی دی متیل سایلکسن مخلوط می‌کنیم. برای تشکیل ماتریس پلیمری، المان جامد کننده و ماده پلی دی متیل سایلکسن را با نسبت وزنی ۱ به ۱۰ با هم ترکیب می‌کنیم. بدین منظور ۲ mg از کمپلکس فلزی را در ۳۰۰ µl از تولوئن حل می‌کنیم. سپس ۱۵۰ µl از ترکیب کمپلکس فلزی را به g ۲ پلی دی متیل سایلکسن و g ۰,۲ المان جامد کننده اضافه می‌کنیم. بعد از ترکیب کردن، آن را روی بستر شیشه ای می‌ریزیم و در آون با دمای ۸۰°C به مدت ۱ ساعت قرار می‌دهیم. 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 می‌شود قرار می‌دهیم. 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 می‌دهیم. در این مقاله از لیزر شرکت کوهرنت با توان ۲۰۰ mW و طول موج ۵۳۲ nm به عنوان منبع نور استفاده می‌شود. باریکه نور لیزر پس از عبور از عدسی همگرا به تیغه جداکننده باریکه برخورد می‌کند و به دو پرتو تقسیم می‌شود. سهم کوچکی از نور تابیده شده بازتاب می‌شود و به توان سنج می‌رود. توان سنج، توان دریافتی را در بازه یک ثانیه اندازه گیری می‌کند. این توان سنج به منظور اطمینان از پایداری لیزر استفاده شده است. قسمتی از نور که از تیغه جداکننده باریکه عبور می‌کند پس از برخورد به آینه تخت بازتاب شده و سپس به نمونه که درون محفظه آب قرار دارد می‌تابد. تابش فسفرسانس نمونه توسط یک عدسی همگرا بر روی فیبر طیف سنج CSS100 تورلبز که در فاصله کانونی عدسی قرار گرفته متمرکز شده و طیف تابشی آن را اندازه گیری می‌کند.



شکل ۲- شماتیک چیدمان اپتیکی اندازه گیری طیف فسفرسانس را نشان می دهد. از هارمونیک دوم لیزر نئودمیم 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 ppm، ۲ و ۷,۶ استفاده می‌کنیم. در شکل شماره ۳ طیف فوتولومینسانس فیلم مورد نظر در سه غلظت متفاوت نمایش داده شده است.



شکل۳-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

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-05]

به مولکول های اکسیژن منتقل می‌شود. بنابراین بخشی از انرژی مولکول های تحریک شده کمپلکس فلزی بجای تابش به صورت غیر تابشی به مولکول های اکسیژن داده می‌شود که این موجب کاهش شدت فسفرسانس می‌گردد[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 می‌کند که باعث کاهش بیشتر شدت فسفرسانس می‌گردد.

نتیجه‌گیری

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 مولکول‌های اکسیژن انرژی کمپلکس فلزی تحریک شده را به صورت غیرتابشی دریافت می‌کنند و موجب کاهش شدت فسفرسانس می‌شوند. 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.

مرجع‌ها

[1] A. A. Abuelwafa, M. Dongol, M.M. El-Nahass, T. Soga, "*Structural and optical properties of 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, MJ. 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 pentafuorostyrene copolymer film*.Vol.125, pp.871–875, 2000.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2026-02-05]