

## سنتز پیگمنت‌های فسفرسان لاتنانیدی جدید از پیش‌ماده (Ln = Dy, Ho, Yb and Er, n = 1-3)

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تثبیت‌شده بر روی بستر Na[Ln(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] Er, n = 1-3

مرضیه دریانورد<sup>۱\*</sup>، معصومه اسدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان

<sup>۲</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۲۶

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۹/۰۳

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۹/۱۴

#### چکیده

کمپلکس‌های Na[Ln(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] (Ln = Dy, Ho, Yb and Er, n = 1-3) با استفاده از نمک‌های لاتنانید مورد نظر و Na<sub>4</sub>(edta) سنتز شدند. کمپلکس‌های لاتنانیدی سنتز شده با روش‌های مختلف تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis)، مادون قرمز (FT-IR) و فلوروسانس شناسایی شدند و همچنین ساختار آن‌ها با روش DFT بهینه شد. سپس نسبت‌های معین از کمپلکس‌های سنتز شده با Al(OH)<sub>3</sub> و H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> مخلوط شده و به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس گردید. مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره کلسینه شد. پودر شیری رنگ حاصل به عنوان یک نمونه جدید پیگمنت فسفرسان در حلال پایه آب و رزین پلی‌اورتان‌اکریلیک به صورت کامل پخش گردید و در نهایت با اضافه کردن درصد‌های مختلف از لاتنانید اکسیدها به پیگمنت اولیه، پیگمنت‌های فسفرسان جدید تهیه شدند. پیگمنت‌های فسفرسان تهیه شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو- X (XRD)، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو- X (XRF) و فسفرسانس در حالت جامد مورد بررسی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: لومینسانس، پیگمنت فسفرسان، کمپلکس‌های لاتنانیدی، رزین پلی‌اورتان‌اکریلیک، آلومینا، بور اکسید.

#### ۱- مقدمه

انجام پژوهش‌های علمی در زمینه فسفرسانس سابقه طولانی دارد. روی سولفید به عنوان یک ماده فسفرسان قدیمی شناخته می‌شود که برای اولین بار توسط تئودور سی‌دات<sup>۱</sup> در سال ۱۸۶۶ بطور تصادفی تهیه شد [۱]. لنارد<sup>۲</sup> و همکارانش مواد فسفرسان گوناگون را بر اساس کالکوژنیدهای قلیایی خاکی و روی سولفید تهیه کردند و ویژگی‌های لومینسانس آن‌ها را بررسی نمودند. ناخالصی‌های فلزی، فعال‌کننده لومینسانس نامیده می‌شوند که در میزان خاصیت لومینسانس ایجاد می‌کنند. لنارد و همکارانش بر روی فلزهای سنگین و یون‌های فلزهای نادر پژوهش نمودند که فسفرهای لنارد نامیده می‌شوند [۲ و ۳].

\* نویسنده مسئول: m.daryanavard@alumni.iut.ac.ir

مرضیه دریانورد، استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان

<sup>۱</sup> Theodor Sidot

<sup>۲</sup> Lenard

دستاوردهای حاصل از فسفرسانس کاربردهای زیادی در علم و فناوری دارند. مهم‌ترین استفاده از فسفرسان‌ها به عنوان منابع نور، دستگاه‌های نمایش و آشکارسازها است. پیگمنت‌های فسفرسان سنتز شده در سال‌های اخیر با توجه به ساختار و پتانسیلی که دارند در موارد متعدد مانند علائم هشداردهنده ترافیکی، منابع جایگزین انرژی نورانی شب در ساختمان‌ها و سایر مکان‌ها مانند فرودگاه‌ها و غیره، همچنین فرآورده‌های سرامیکی، آثار هنری و بسیاری از موارد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. استفاده از چنین ترکیب‌هایی در زمینه‌های نوروبیولوژی، سرطان، زیست‌شناسی سلول‌های بنیادی و بیماری‌های عفونی نیز مورد توجه قرار گرفته است [۵]. پژوهش و بررسی کاربردهای فسفرسان‌ها متعلق به شاخه‌ای از مهندسی فوتونیک، الکترونیک و تصویر است. بنابراین، پژوهش در این زمینه نیاز به ترکیب روش‌ها و علوم مختلف دارد [۶-۸ و ۱].

مواد دارای ویژگی لومینسانس از ۲۰۰۰ سال پیش شناخته شده‌اند [۹]. اساس پدیده لومینسانس همان برانگیختگی الکترون‌ها است. در سال‌های اخیر، استفاده از لومینسانس لانتانیدها برای پدیده‌های بیولوژیکی افزایش یافته است [۱۰]. از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم‌بندی می‌شود. تحریک اولیه لومینسانس معمولاً به وسیله نور، جریان الکتریکی، واکنش شیمیایی و غیره انجام می‌شود. با توجه به اسپین حالت‌های اولیه و نهایی، نشر به دو دسته فلورسانس و فسفرسانس دسته‌بندی می‌شود [۱۱]. نشر لومینسانس پس از قطع تابش نورمنبع، فسفرسانس نامیده می‌شود. برخی از مواد و کانی‌ها برای چند لحظه فسفرسانس دارند در حالی که برخی دیگر برای مدت طولانی‌تر به درخشش خود ادامه می‌دهند [۱۲]. روش‌های مختلفی مانند سل ژل، احتراق محلول، هم رسوبی و واکنش حالت جامد برای تهیه پیگمنت‌های فسفرسان وجود دارند.

فسفرسانس پدیده پساتابش نیز نامیده می‌شود که فرایند لومینسانس را با تأخیر نشر نشان می‌دهد. این پدیده در اثر تله الکترونی یا حفره‌هایی که در نقاط داخلی ذاتی و یا بیرونی برخی مواد وجود دارند، ایجاد می‌شود. برای آزادسازی الکترون‌های به دام افتاده، انرژی گرمایی لازم است که میزان این انرژی بستگی به عمق تله دارد [۱۳]. بنابراین، فسفرسانس یک فرایند ترمو-لومینسانس در دمای اتاق است که می‌توان طول عمر آن را با فرایند دوپه کردن با فلزات نادر افزایش داد. عواملی مانند اندازه ذرات، نوع منبع تحریک کننده و غلظت پیگمنت فسفرسان بر مدت زمان فسفرسانس اثر دارند. نوع رنگ و تفاوت رنگ نشر شده در پدیده فسفرسانس بستگی به نوع فلز نادر حاکی استفاده شده در پیگمنت دارد. این تفاوت به علت اختلاف در تعداد الکترون لایه‌های  $4f-5d$  این یون‌های فعال کننده است. پیگمنت‌های فسفرسان مواد آلی یا معدنی هستند که پس از برانگیخته شدن انرژی را جذب می‌کنند و بخشی از آن را به صورت نور مرئی نشر می‌دهند. یکی از معمولی‌ترین نوع پیگمنت‌ها، آلومینات‌ها با ساختار اسپینل هستند که با عنصرهای نادر دوپه شده‌اند که یکی از موثرترین این عنصرها در نشر فسفرسانس،  $\text{Eu}^{2+}$  است [۹]. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که پیگمنت‌های آلومینات دوپه شده با این یون از نظر مقاومت شیمیایی و فیزیکی، همچنین مدت زمان تابش، مقاومت در برابر اسید و باز، اندازه ذرات یکسان، طیف رنگی خوب و بازده کوانتومی بالا اهمیت دارند. با افزایش غلظت

یون و یا افزودن یک یون دیگر مانند  $Dy^{3+}$  بر شدت نشر فسفرسانس افزوده می‌شود. در سال‌های اخیر پژوهش‌های فراوانی درباره تولید پیگمنت‌هایی با بیشترین زمان بازتابش پس از قطع منبع برانگیختگی و با پایداری شیمیایی مناسب انجام شده است. از جمله این پیگمنت‌ها، استرانسیوم آلومینات ( $SrAl_2O_3$ ) به همراه یون‌های  $Eu^{2+}$  و  $Dy^{3+}$  هستند. این نوع ترکیب‌ها دارای زمان بازتابش مناسب و پایداری شیمیایی بالایی هستند [۱۶-۱۴]. استفاده از لاتنانیدها در این ترکیب‌ها به علت وجود الکترون‌ها در لایه‌های  $d$  و  $f$  است که برانگیختگی این الکترون‌ها سرانجام منجر به پدیده فسفرسانس می‌شود. این پیگمنت‌ها به روش احتراق تهیه می‌شوند. دسته دیگری از این پیگمنت‌ها، پیگمنت‌های حساس به گرما هستند که در برخی از الیاف کاربرد دارند. نمونه مورد توجه در سال‌های اخیر، پیگمنت‌های فسفرسان سرامیکی هستند که با دو یون  $Eu^{2+}$  و  $Dy^{3+}$  دوپه شده‌اند و به روش پیچینی<sup>۳</sup> ساخته می‌شوند [۱۷]. بعضی لاتنانیدها به عنوان حسگر در تشخیص پزشکی و در تصویربرداری سلول استفاده می‌شوند. کمپلکس‌های لاتنانیدهای سه ظرفیتی دارای سه نوع انتقال هستند: ۱- انتقال  $LMCT^f$  و  $MLCT^d$  ۲- انتقال  $4f-5d$ ، ۳- انتقال  $f-f$  که هر یک از این انتقال‌ها بستگی به نوع لاتنانید و لیگاند متصل به آن دارد.

با توجه به نقش رو به رشد پیگمنت‌های فسفرسان در بخش‌های مختلف صنعت و حتی مصارف خانگی، امروزه سنتز و بهبود کیفیت این مواد اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. سنتز پیگمنت‌هایی که دارای پایداری بیشتر، قیمت کمتر و تنوع رنگ باشند، از اهداف مهم صنایع شیمیایی است. بنابراین، در این مقاله برای اولین بار از ترکیب لاتنانیدهای مختلف در بستری از  $Al_2O_3/B_2O_3$  پیگمنت‌های فسفرسان جدید تهیه شده‌اند و ویژگی‌های متفاوت این پیگمنت‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و حلال‌ها

نمک‌های  $DyCl_3 \cdot 4H_2O$ ،  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ ،  $HoCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $Yb(OAc)_3 \cdot 6H_2O$ ، ترکیب  $Na_4(edta)$  و همچنین حلال DMSO از شرکت مرک تهیه شدند. رزین پلی‌اورتان اکریلیک از شرکت DEFT<sup>R</sup> آمریکا خریداری شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها و روش‌ها

تجزیه عنصری کمپلکس‌های سنتز شده با دستگاه Leco CHNS-932 انجام شد. طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه FT-IR JASCO 680-PLUS و با قرص KBr ثبت شدند. طیف‌های جذبی با دستگاه طیف‌سنج دوپرتویی UV-Vis-NIR Philips X-7580 ثبت شدند. مطالعات پراش پرتو-X (XRD) جهت تعیین فاز بلوری، با دستگاه پراش سنج مدل Philips X-7580 ثبت شدند. طیف‌های فلورسانس و فسفرسانس کمپلکس‌ها با دستگاه (VARIAN (CARY ECLIPSE) ثبت شدند.

<sup>3</sup> Pechini

<sup>4</sup> Metal to Ligand Charge Transfer

<sup>5</sup> Ligand to Metal Charge Transfer

شدند. همچنین pH محلول‌ها با استفاده از یک pH متر دیجیتالی، Metrohm model 710، اندازه‌گیری شد. بهینه‌سازی ساختار کمپلکس‌های سنتز شده با نرم‌افزار گوسین 09 و با روش تابع دانسیته (DFT) و با استفاده از LANL2DZ برای اتم فلزی و مجموعه پایه 6-31+g(d,p) برای اتم‌های غیرفلزی انجام شد. برای بهینه‌سازی ساختارها از بین روش‌های DFT ارائه شده در نرم‌افزار گوسین، از روش B3LYP استفاده شد.

### ۳-۲- روش کلی سنتز کمپلکس‌های $\text{Na}[\text{Ln}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (Ln = Dy, Ho, Yb and Er)

در یک بالن یک‌دهانه ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۱/۰ میلی‌مول از نمک (Ln = Dy, Ho, Er)  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  یا  $\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۶ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۱/۰ میلی‌مول  $\text{Na}_4(\text{edta})$  حل شده در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد همراه با هم زدن به محلول نمک فوق افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلکس گردید. سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۰ ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و رسوب کمپلکس لانتانیدی مربوطه بدست آمد. کمپلکس‌های سفیدرنگ  $\text{Na}[\text{Dy}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ،  $\text{Na}[\text{Ho}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$  و  $\text{Na}[\text{Yb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]$  و همچنین کمپلکس صورتی کم‌رنگ  $\text{Na}[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$  به ترتیب با بازده ۷۵، ۷۰، ۷۵ و ۶۵٪ تشکیل شدند. کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های تجزیه عنصری و طیف‌بینی FT-IR، UV-Vis و فلوتورسانس شناسایی شدند و همچنین ساختار آن‌ها با روش DFT بهینه شد.



شما ۱- روش سنتز کمپلکس‌های لانتانیدی.

### ۴-۲- سنتز پایه $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

۱/۵ گرم NaOH را در کمترین مقدار آب مقطر حل کرده و ۶ گرم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به آن افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت رفلکس گردید. برای اطمینان از کامل شدن واکنش، مقدار اضافی از  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به مخلوط واکنش افزوده شد و آنگاه آنقدر  $\text{H}_3\text{BO}_3$  افزوده شد تا pH آن به ۷ برسد. در اثر افزایش  $\text{H}_3\text{BO}_3$  به محلول قلیایی حاوی رسوب ژلاتینی  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، این اسید با  $\text{OH}^-$  محلول واکنش داده و آنیون بورات  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  ایجاد می‌شود. بنابراین، مخلوط  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

به دست آمد.

### ۵-۲- سنتز پیگمنت فسفرسان اولیه

برای تهیه پیگمنت فسفر سان اولیه، ابتدا مقدار ۰/۲ گرم از هر یک از کمپلکس‌های لانتانید سنتز شده با هم مخلوط شدند. سپس به مخلوط به دست آمده  $Al(OH)_3/Na[B(OH)_4]$  که از قبل با  $pH = 7$  آماده شده بود اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد تا واکنش انجام شود. نمونه آماده شده در یک کوره با سرعت دمایی  $1^\circ C/min$ ، از دمای ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. باقیمانده کرم رنگی به شکل کلوخه‌های کوچک به جا ماند. این کلوخه‌ها با هاون آسیاب شدند که در نتیجه پودر شیری رنگ یکنواختی به دست آمد.

### ۶-۲- تهیه محلول برای بررسی طیف‌های UV-Vis و فلورسانس

برای بررسی طیف‌های UV-Vis و فلورسانس کمپلکس‌های سنتز شده از حلال DMSO استفاده شد. به این منظور ۰/۰۰۵ گرم از هر یک از کمپلکس‌های سنتز شده در ۲ میلی‌لیتر DMSO حل شد و طیف‌های UV-Vis و فلورسانس آن‌ها ثبت شدند.

### ۷-۲- تهیه سایر پیگمنت‌های فسفرسان از پیگمنت اولیه

برای تهیه هر یک از نمونه‌ها، ۱/۵ گرم از پودر جامد آسیاب شده پیگمنت فسفر سان اولیه که شامل Ho, Yb, Dy and  $Al_2O_3/B_2O_3/Ln_2O_3$  (Ln = Er) است به همراه درصد‌های متفاوت از لانتانید اکسیدهای خالص به ۱/۵ میلی‌لیتر از رزین پلی‌اورتان‌اکریلیک با پایه آب (محلول ۳۰٪) افزوده شد و توسط آسیاب مخلوط‌کن (همزن تیغه دار) به مدت ۱ ساعت با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. ترکیب اجزای این نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده‌است. این نمونه‌ها در شیشه‌های شفاف به صورت جداگانه نگهداری شده و برای هر یک، آزمون فسفرسانس انجام شد. نمونه‌ها قبل از آزمون فسفرسانس با لامپ خورشیدی تابش داده شدند.

جدول ۱- ترکیب اجزای نمونه‌های تهیه شده.

پیگمنت اولیه (گرم)	$Er_2O_3$ (گرم) (درصد وزنی)	$Ho_2O_3$ (گرم) (درصد وزنی)	$Yb_2O_3$ (گرم) (درصد وزنی)	$Dy_2O_3$ (گرم) (درصد وزنی)
نمونه ۱	۱/۵ (۱٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)
نمونه ۲	۱/۵ (۲٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)
نمونه ۳	۱/۵ (۳٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)
نمونه ۴	۱/۵ (۳٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۴ (۳٪)
نمونه ۵	۱/۵ (۳٪)	۰/۰۴ (۳٪)	۰/۰۴ (۳٪)	۰/۰۴ (۳٪)
نمونه ۶	۱/۵ (۱٪)	۰/۰۴ (۳٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)	۰/۰۴ (۳٪)
نمونه ۷	۱/۵ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۳ (۲٪)	۰/۰۶ (۴٪)
نمونه ۸	۱/۵ (۱٪)	۰/۰۱۵ (۱٪)	۰/۰۶ (۴٪)	۰/۰۶ (۴٪)

## ۳- نتایج و بحث

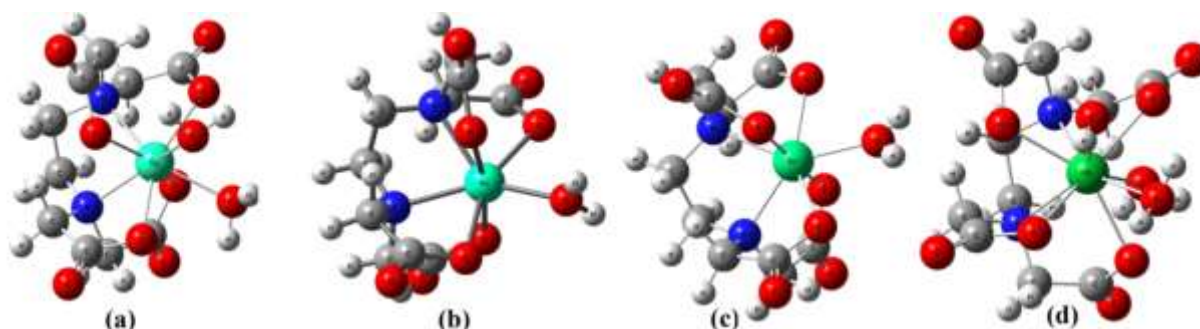
## ۳-۱- شناسایی کمپلکس‌های لانتانیدی سنتز شده

## ۳-۱-۱- تجزیه عنصری کمپلکس‌ها

ترکیب کمپلکس‌های لانتانیدی سنتز شده، ابتدا با روش تجزیه عنصری بررسی شد. بر اساس نتایج تجزیه عنصری (جدول ۲) می‌توان تعداد مولکول آب موجود در فرمول  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_n]$  را با توجه به بهترین ساختار کوئوردیناسیون و با کمترین خطا برای هر یک از ساختارهای کمپلکس‌های لانتانیدی تعیین کرد. بنابراین، زمانی که فلز Dy، Ho، Er و Yb باشد، تعداد مولکول‌های آب (n) به ترتیب ۲، ۱، ۳ و ۱ به دست آمد. همچنین ساختار بهینه این کمپلکس‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۲- نتایج تجزیه عنصری (CHN) کمپلکس‌های سنتز شده.

شماره	نام ترکیب	فرمول بسته	W.M. ( $\text{g mol}^{-1}$ )	C% (نظری)	H% (نظری)	N% (نظری)
۱	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{DyN}_2\text{NaO}_{10}$	۵۰۹/۷۳	۲۲/۹۱ (۲۳/۶۵)	۳/۰۲ (۳/۱۶)	۵/۲۸ (۵/۵۰)
۲	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{YbN}_2\text{NaO}_{11}$	۵۳۸/۳۰	۲۱/۶۷ (۲۲/۳۱)	۳/۲۵ (۳/۳۷)	۵/۰۴ (۵/۲۰)
۳	$\text{Na}[\text{Ho}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{HoN}_2\text{NaO}_9$	۴۹۴/۱۵	۲۳/۸۹ (۲۴/۳۱)	۲/۷۶ (۲/۸۶)	۵/۴۸ (۵/۶۷)
۴	$\text{Na}[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ErN}_2\text{NaO}_9$	۴۹۶/۴۸	۲۳/۵۱ (۲۴/۱۹)	۲/۷۲ (۲/۸۴)	۵/۴۴ (۵/۶۴)

شکل ۱- ساختار بهینه یون  $[\text{Dy}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (a)،  $[\text{Ho}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$  (b)،  $[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$  (c) و  $[\text{Yb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  (d).

## ۳-۱-۲- بررسی طیف ارتعاشی

برای شناسایی کمپلکس‌های سنتز شده، ابتدا طیف FT-IR ترکیب  $\text{Na}_4(\text{edta})$  با استفاده از قرص KBr ثبت شد و سپس با طیف FT-IR هریک از کمپلکس‌ها مقایسه شد. مقایسه طیف FT-IR لیگاند  $\text{edta}^{4-}$  آزاد با کمپلکس‌های سنتز شده نشان

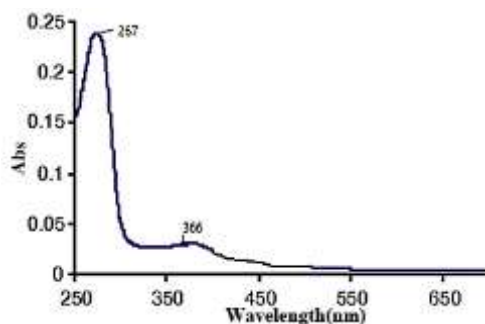
می‌دهد که در اثر کوئوردینا سیون لیگاند  $edta^{4-}$  به یون‌های لانتانیدی الگوی طیف ارتعاشی لیگاند  $edta^{4-}$  دچار تغییر می‌شود. بدیهی است که این تفاوت‌ها ناشی از تغییر ساختار فضایی و الکترونی لیگاند در نتیجه کوئوردینا شدن به فلز است. در جدول ۳ ارتعاش‌های مهم لیگاند  $edta^{4-}$  و کمپلکس‌های لانتانیدی سنتز شده فهرست شده‌اند. تغییر مکان و شدت نوارها بیانگر تشکیل پیوندهای جدید در این کمپلکس‌ها است. تغییر در گروه کاربونیل لیگاند  $edta^{4-}$  کوئوردینا شده نسبت به لیگاند آزاد ( $1587\text{ cm}^{-1}$ ) برای کمپلکس‌ها در محدوده  $27-3\text{ cm}^{-1}$  است. میزان تغییر فرکانس ارتعاشی این گروه به میزان چگالی کل الکترونی موجود در هر کمپلکس بستگی دارد. همچنین، نوار پهن مربوط به فرکانس ارتعاش O-H ناشی از لیگاندهای آب کوئوردینا شده به یون‌های Ln(III) در کمپلکس‌ها به خوبی قابل مشاهده است. به علت اثر جرم کاهش یافته در پیوندهای یون‌های لانتانید با لیگاند  $edta^{4-}$ ، فرکانس ارتعاشی مربوط به پیوند فلز با اتم‌های دهنده لیگاند (Ln-N و Ln-O) در ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است برای این ناحیه حتماً باید از Far-IR استفاده شود، اما با مقایسه طیف‌ها با مراجع می‌توان ارتعاش‌های مورد نظر را تخمین زد [۱۸]. ارتعاش‌های مشاهده شده برای کمپلکس‌های سنتز شده ساختار پیشنهادی برای آن‌ها را تأیید می‌کنند.

جدول ۳- مقایسه ارتعاش‌های مهم لیگاند  $edta^{4-}$  و چهار کمپلکس لانتانیدی سنتز شده.

فرکانس ارتعاشی ( $\text{cm}^{-1}$ )					شیوه ارتعاشی کششی
Na[Er(edta)(H <sub>2</sub> O)]	Na[Yb(edta)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	Na[Ho(edta)(H <sub>2</sub> O)]	Na[Dy(edta)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Na <sub>4</sub> (edta)	
۳۳۷۵	۳۴۴۴	۳۴۲۱	۳۴۴۴	-	O-H
۱۵۹۰	۱۶۰۸	۱۶۰۸	۱۶۱۴	۱۵۸۷	C=O
۱۴۰۷	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۱۲	۱۴۰۵	O=C-O
۱۲۵۸	۱۲۶۲	۱۳۲۷	۱۳۸۴	۱۳۲۸	C-N
۹۳۱	۶۰۷	۴۵۱	۵۰۹	-	Ln-N
۷۱۱	۵۶۸	۵۶۷	۴۵۰	-	Ln-O

### ۳-۱-۳- بررسی طیف UV-Vis

با مقایسه طیف الکترونی کمپلکس‌های سنتز شده با طیف الکترونی لیگاند  $edta^{4-}$  آزاد و یون‌های  $\text{Ln}^{3+}$  می‌توان تشکیل آن‌ها را اثبات نمود. طیف UV-Vis ترکیب  $\text{Na}_4(\text{edta})$  در حلال آب در شکل ۲ مشاهده می‌شود. این لیگاند شش دندانه است و دارای زوج الکترون‌های ناپیوندی در گروه کاربونیلی و گروه آمینی است. همچنین در گروه‌های کاربونیلی این لیگاند پیوند  $\pi$  وجود دارد. بنابراین، در حالت کلی انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  عمدتاً مجازند و شدت جذب بالایی دارند، ولی انتقال‌های  $n \rightarrow \pi^*$  در هنگامی که  $n$  ماهیت  $\sigma$  دارد، غیر مجاز هستند. اندکی از خصلت غیر مجاز بودن این انتقال‌ها در اثر مجاورت با ارتعاش بسیار شدید C=O کاسته می‌شود و می‌توان برای آن‌ها شدت جذب‌های خوبی مشاهده کرد. نوار جذبی مشاهده شده در  $267\text{ nm}$  مربوط به انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  و نوار جذبی مشاهده شده در  $366\text{ nm}$  مربوط به انتقال‌های  $n \rightarrow \pi^*$  است.

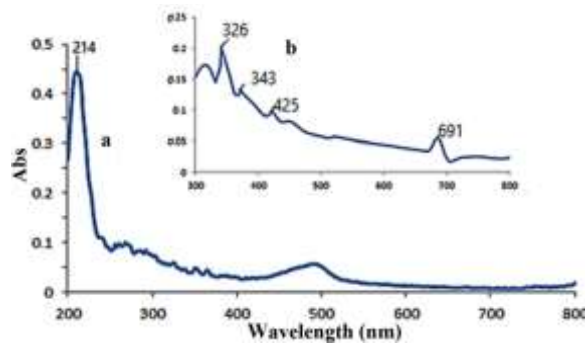


شکل ۲- طیف UV-Vis ترکیب  $\text{Na}_4(\text{edta})$  در حلال آب.

طیف‌های مربوط به لانتانیدها دارای ویژگی خاصی هستند. از آن‌جا که الکترون‌ها در ترازهای  $4f$  مسئول جذب نور هستند. این الکترون‌ها به وسیله سایر الکترون‌های اتم پوشیده شده‌اند و بنابراین از آثار خارجی حفظ می‌شوند. ترم پایه  $\text{Dy}^{3+}$  با آرایش  $4f^9[\text{Xe}]$  از نوع  ${}^6\text{H}_{15/2}$  است. امکان انتقال‌های  $f-f$  و  $4f-5d$  در آن وجود دارد. در لانتانیدها اهمیت شکافتگی حاصل از کوپلاژ اسپین-اوربیت بیشتر از شکافتگی حاصل از میدان بلور است که باعث به وجود آمدن ترازهای مختلف انرژی در یون‌های لانتانیدی و انتقال‌های گوناگون در این یون‌ها می‌گردد. ترم‌های طیفی با چندگانگی اسپین متفاوت و یا شبیه به هم با داشتن  $J$  متفاوت دارای انرژی متفاوتی هستند. برای اوربیتال  $f$  مقدار  $l = 3$  و  $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$  است. به طور کلی در طیف یک یون  $\text{Ln}^{3+}$  حتی با اعمال قواعد انتخاب، انتظار می‌رود که تعداد انتقال‌های الکترونی زیاد باشند. از آن‌جا که الکترون‌های  $4f$  به خوبی پوشیده شده‌اند و تحت تأثیر محیط اطراف یون قرار نمی‌گیرند، نوارهای جذبی مربوط به انتقال‌های  $f-f$  تیز هستند. محل این انتقال‌ها به میزان بسیار جزئی تحت تأثیر محیط کوئوردیناسیون اطراف یون فلز قرار می‌گیرد. شدت این انتقال‌ها اندک است زیرا احتمال وقوع انتقال‌های  $f-f$  به دلیل لاپورت غیر مجاز بودن کم است. جذب‌های ناشی از  $4f-5d$  پهن هستند و تحت تأثیر محیط کوئوردیناسیون ناشی از لیگاندها قرار می‌گیرند. با مقایسه طیف الکترونی لیگاند  $\text{edta}^{4-}$  (شکل ۲) و کمپلکس  $\text{Na}[\text{Dy}(\text{edta})(\text{OH}_2)_2]$  (شکل ۳)، می‌توان نتیجه گرفت که پیک مشاهده شده در  $214 \text{ nm}$  مربوط به انتقال‌های درون لیگاندی  $\pi \rightarrow \pi^*$  است که با توجه به طیف الکترونی لیگاند  $\text{edta}^{4-}$  تأییدی بر کوئوردینه شدن این لیگاند به فلز است. همچنین نوارهای جذبی ظاهر شده در محدوده  $326-366 \text{ nm}$  (طیف b) مربوط به انتقال‌های  $f-f$  یون دیسپرسیوم (III) است. مهم‌ترین انتقال‌های یون آزاد  $\text{Dy}^{3+}$  در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. از مقایسه طیف الکترونی این کمپلکس با انتقال‌های آزاد  $\text{Dy}^{3+}$  می‌توان نتیجه گرفت که انتقال‌های  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}, {}^6\text{P}_{5/2}({}^4\text{P } {}^4\text{D})_{3/2}$  در  $326 \text{ nm}$ ، انتقال‌های  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{3/2}, {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{F}_{7/2}$  در  $343 \text{ nm}$  و انتقال‌های  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{15/2}, {}^4\text{G}_{11/2}$  در  $425 \text{ nm}$  در کمپلکس آن ظاهر شده‌اند. نوار جذبی مشاهده شده در  $691 \text{ nm}$  نیز احتمالاً مربوط به انتقال  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$  است که به ناحیه مرئی جا به جا شده است.

[۱۹].





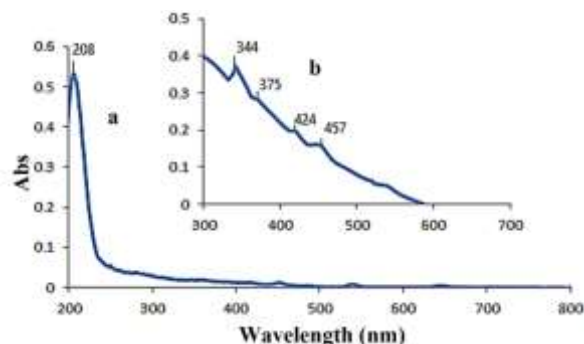
شکل ۳- طیف UV-Vis کمپلکس  $Na[Dy(edta)(H_2O)_2]$  در حلال DMSO با غلظت  $10^{-3} M$  (a) و  $10^{-1} M$  (b).

جدول ۴- انتقال‌های مهم یون آزاد  $Dy^{3+}$  [۱۹].

انتقال	طول موج (nm)	محدوده طیف
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}, {}^6H_{9/2}$	۱۲۸۵	NIR
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}, {}^6H_{7/2}$	۱۰۹۰	NIR
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}, {}^6H_{5/2}$	۹۰۲	NIR
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	۸۰۳	NIR
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}, {}^4G_{11/2}$	۴۲۵	Vis
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{3/2}, {}^4K_{17/2}, {}^4F_{7/2}$	۳۸۰	UV
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}, {}^6P_{5/2}({}^4P\ ^4D)_{3/2}$	۳۶۴	UV

طیف الکترونی کمپلکس  $Na[Ho(edta)(H_2O)]$  در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در  $208\text{ nm}$  برای این کمپلکس، مربوط به انتقال‌های درون لیگاندی  $\pi \rightarrow \pi^*$  است. یون هولمیوم (III) دارای آرایش الکترونی  $f^0[Xe] 1s^2$  است و ترم پایه آن  ${}^5I_8$  است. انتقال‌های مهم یون آزاد  $Ho^{3+}$  در جدول ۵ گزارش شده‌اند که از مقایسه آن‌ها با پیک‌های جذبی کمپلکس  $Na[Ho(edta)(H_2O)]$  می‌توان نتیجه گرفت که انتقال‌های  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6, {}^5F_7$  در  $457\text{ nm}$ ، همچنین انتقال  ${}^5I_8 \rightarrow {}^3G_5$  در  $375\text{ nm}$ ، انتقال‌های  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_3, {}^3L_9$  در طول موج  $344\text{ nm}$  و انتقال‌های  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_5, {}^3H_6, {}^3D_2$  در طول موج  $375\text{ nm}$  در طیف الکترونی این کمپلکس ظاهر شده‌اند [۲۰].

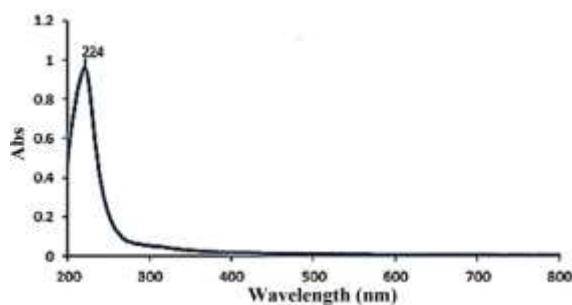
یون  $Yb^{3+}$  یک یون با ترازهای انرژی بسیار ساده و منحصر به فرد است و یکی از مهم‌ترین یون‌های لانتانیدی است که دارای چندین خاصیت نوری مانند عدم جذب در ناحیه مرئی است. یک جذب قوی در ناحیه (NIR)  $980\text{ nm}$  مربوط به انتقال  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  دارد. این یون دو ترم طیفی دارد، به طوری که  ${}^2F_{7/2}$  حالت پایه و  ${}^2F_{5/2}$  حالت برانگیخته آن است. تفاوت میان این دو ترم طیفی  $10150\text{ cm}^{-1}$  است. بنابراین این یون برای نشر فسفر سانس در ناحیه NIR مناسب است. همچنین این یون دارای مدت زمان پساتابش مناسب است. در طیف الکترونی کمپلکس  $Na[Yb(edta)(H_2O)_3]$  (شکل ۵)، نوار جذبی مشاهده شده در  $224\text{ nm}$  مربوط به انتقال درون لیگاندی  $\pi \rightarrow \pi^*$  لیگاند  $edta^{4-}$  است و جذب مربوط به یون  $Yb^{3+}$  در محدوده اندازه‌گیری شده با اسپکتروفتومتر استفاده شده در این کار قرار ندارد.



شکل ۴- طیف UV-Vis کمپلکس [Na[Ho(edta)(H<sub>2</sub>O)] در حلال DMSO با غلظت (a) ۱۰<sup>-۳</sup> M و (b) ۱۰<sup>-۱</sup> M.

جدول ۵- انتقال‌های مهم یون آزاد Ho<sup>3+</sup> [۲۰].

انتقال	طول موج (nm)	محدوده طیف
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	۱۹۷۶	NIR
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> I <sub>6</sub>	۱۱۶۹	NIR
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> I <sub>5</sub>	۸۹۹	NIR
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> F <sub>5</sub>	۶۹۱	Vis
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> F <sub>4</sub> , <sup>5</sup> S <sub>2</sub>	۵۴۶	Vis
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> F <sub>3</sub> , <sup>5</sup> F <sub>2</sub> , <sup>3</sup> K <sub>8</sub>	۴۸۱	Vis
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>6</sub> , <sup>5</sup> F <sub>7</sub>	۴۵۴	Vis
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>3</sup> G <sub>5</sub>	۴۲۱	Vis
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> K <sub>7</sub>	۳۸۸	UV
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>5</sub> , <sup>3</sup> H <sub>6</sub> , <sup>3</sup> D <sub>2</sub>	۳۶۴	UV
<sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>3</sub> , <sup>3</sup> L <sub>9</sub>	۳۴۷	UV



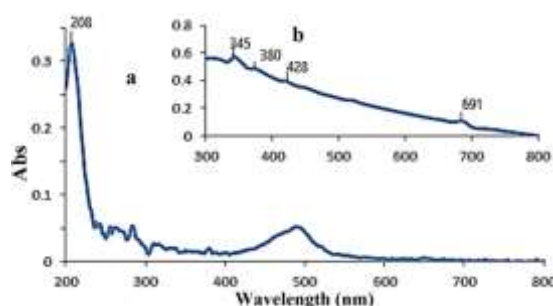
شکل ۵- طیف UV-Vis کمپلکس [Na[Yb(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] با غلظت ۱۰<sup>-۳</sup> M در حلال DMSO.

یون آزاد Er<sup>3+</sup> نیز دارای چندین انتقال در نواحی مختلف تابش الکترومغناطیس است که برخی از مهم‌ترین آن‌ها تا طول موج ۸۰۰ nm در جدول ۶ نشان داده شده‌اند. پیک موجود در ۲۰۸ nm برای کمپلکس [Na[Er(edta)(H<sub>2</sub>O)]] مربوط به انتقال درون لیگاندی  $\pi \rightarrow \pi^*$  لیگاند edta<sup>4-</sup> است (شکل ۶). پیک‌های ضعیف دیده شده در طیف b مربوط به انتقال‌های الکترونی  $4f^1 - 4f^1$  است. از مقایسه طول موج این انتقال‌ها با انتقال‌های یون آزاد Er<sup>3+</sup> می‌توان وجود انتقال‌های  $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{9/2}, 2K_{15/2}, 2G_{7/2}$  در ۳۴۵ nm، انتقال  $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$  در ۳۸۰ nm، انتقال‌های  $(2G, 4F, 2H)_{9/2}$  یا  $4I_{15/2} \rightarrow$  یا

انتقال‌های  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ ,  $4F_{3/2}$  را در ۴۲۸ nm و انتقال  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$  را در ۶۹۱ nm در کمپلکس مورد نظر تأیید کرد [۲۱ و ۲۲].

جدول ۶- انتقال‌های مهم یون  $Er^{3+}$  [۲۲].

انتقال	طول موج (nm)	محدوده طیف
$4I_{15/2} \rightarrow 4G_{9/2}, 2K_{15/2}, 2G_{7/2}$	۳۵۵	UV
$4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$	۳۷۶	UV
$4I_{15/2} \rightarrow (2G, 4F, 2H)_{9/2}$	۴۰۵	Vis
$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}, 4F_{3/2}$	۴۴۹	Vis
$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$	۴۸۶	Vis
$4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$	۵۲۲	Vis
$4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$	۵۴۴	Vis
$4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$	۶۶۰	Vis



شکل ۶- طیف UV-Vis کمپلکس  $Na[Er(edta)(H_2O)]$  در حلال DMSO با غلظت (a)  $1.0 \times 10^{-3} M$  و (b)  $1.0 \times 10^{-4} M$ .

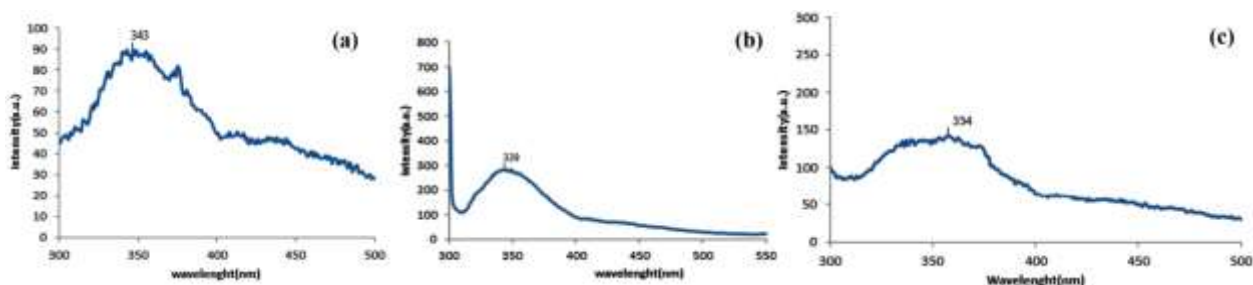
#### ۴-۱-۳- بررسی طیف فلوئورسانس کمپلکس‌ها

در طیف سنجی فلوئورسانس هر دو طیف تحریک (نور جذب شده به وسیله نمونه) و طیف نشر (نور منتشر شده از نمونه) می‌تواند اندازه‌گیری شوند. شدت نشر به طور مستقیم متناسب با غلظت ماده است. پارامترهای متعددی بر شدت و شکل پیک‌ها اثر می‌گذارند، مانند طول موج تحریک، غلظت محلول، طول مسیر نور و خود جذبی نمونه. جدول ۷ مهم‌ترین انتقال‌های مربوط به نشر فلوئورسانس یون‌های  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  و  $Yb^{3+}$  را نشان می‌دهد. طیف‌های فلوئورسانس کمپلکس‌های سنتز شده در حلال DMSO در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. طول موج تحریک برای کمپلکس  $Na[Dy(edta)(H_2O)_2]$  ۲۶۴ nm است. با توجه به انتقال‌های نشان داده شده در جدول ۷ محتمل‌ترین نشر فلوئورسانس یون  $Dy^{3+}$  در ۳۴۳ nm مربوط به انتقال  $6P_{5/2} \rightarrow 6H_{15/2}$  است. طیف فلوئورسانس کمپلکس  $Na[Ho(edta)(H_2O)]$  در شکل ۷b مشاهده می‌شود. طول موج تحریک برای این کمپلکس ۲۹۰ nm است. با توجه به انتقال‌های نشان داده شده در جدول ۷ محتمل‌ترین نشر فلوئورسانس یون  $Ho^{3+}$  در ۳۳۹ nm مربوط به انتقال  $5G_2 \rightarrow 5I_8$  است. طیف فلوئورسانس کمپلکس  $Na[Er(edta)(H_2O)]$  نیز در شکل ۷c نشان داده شده است. طول موج تحریک این

کمپلکس  $270 \text{ nm}$  است. با توجه به جدول ۷ محتمل‌ترین نشر فلئوئورسانس یون  $\text{Er}^{3+}$  در  $354 \text{ nm}$  بوده که مربوط به انتقال  $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{G}_{9/2}$  است. طیف فلئوئورسانس کمپلکس  $\text{Na}[\text{Yb}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]$  در محدوده مرئی نیست. با توجه به داده‌های جدول ۷ مشاهده می‌شود که یون  $\text{Yb}^{3+}$  یک انتقال در  $1013 \text{ nm}$  یعنی در ناحیه NIR دارد که مربوط به نشر فلئوئورسانس این یون است و مربوط به انتقال  $2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$  است که در محدوده اندازه‌گیری طیف سنج نیست [۲۳].

جدول ۷- انتقال‌های مهم مربوط به نشر فلئوئورسانس لانتانیدهای استفاده شده.

مرجع	طول موج (nm)	انتقال‌ها	یون
[۱۹]	۳۵۵	$6\text{P}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$	$\text{Dy}^{3+}$
[۱۹]	۱۰۹۹	$6\text{H}_{7/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$	$\text{Dy}^{3+}$
[۱۹]	۷۶۹	$6\text{F}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$	$\text{Dy}^{3+}$
[۱۹]	۱۱۱۱	$6\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$	$\text{Dy}^{3+}$
[۱۹]	۹۰۹	$4\text{H}_{7/2} \rightarrow 4\text{H}_{15/2}$	$\text{Dy}^{3+}$
[۲۲]	۷۶۹	$4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+}$
[۲۲]	۲۹۴	$4\text{D}_{7/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+}$
[۲۲]	۳۵۶	$4\text{G}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+}$
[۲۲]	۵۰۰	$4\text{F}_{7/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+}$
[۲۲]	۲۸۴	$4\text{D}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$	$\text{Er}^{3+}$
[۲۰]	۴۱۶	$5\text{G}_5 \rightarrow 5\text{I}_8$	$\text{Ho}^{3+}$
[۲۰]	۳۳۹	$5\text{G}_2 \rightarrow 5\text{I}_8$	$\text{Ho}^{3+}$
[۲۳]	۱۰۱۳	$2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2\text{F}_{5/2}$	$\text{Yb}^{3+}$

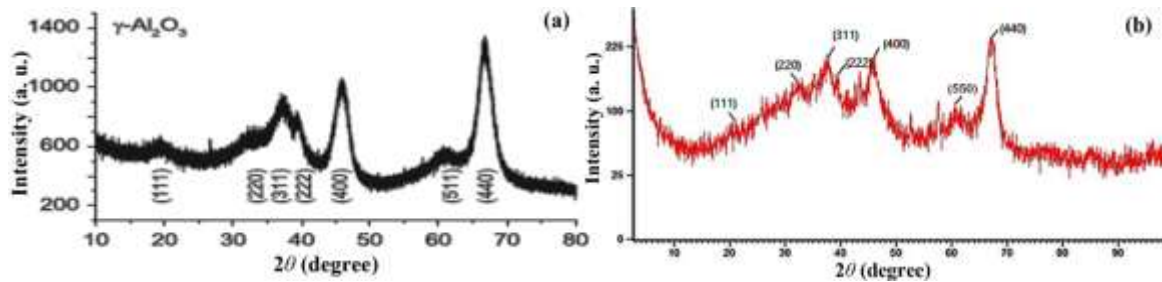


شکل ۷- طیف فلئوئورسانس کمپلکس (a)  $\text{Na}[\text{Dy}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ، (b)  $\text{Na}[\text{Ho}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$  و (c)  $\text{Na}[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$  در حلال DMSO.

### ۵-۱-۳- بررسی الگوی XRD پیگمنت فسفرسان اولیه

آنالیز XRD رایج‌ترین روش برای شناسایی مواد بلوری است. از مقایسه الگوی XRD پیگمنت اولیه سنتز شده با الگوی استاندارد آلومینیوم اکسید و تطابق زاویه‌های این دو الگو با هم می‌توان به این نتیجه رسید که نمونه آلومینیوم اکسید از نوع گاما بوده و می‌توان حضور آن را در بستر پیگمنت اثبات نمود. شکل ۸ الگوی XRD  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  و پیگمنت سنتز شده را نشان می‌دهد. همچنین افزون بر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در بستر پیگمنت، بوراکسید ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) نیز حضور دارد. از آنجا که واکنشگر این اکسید، بوریک اسید ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) است، کلسینه کردن این اسید منجر به تولید  $\text{B}_2\text{O}_3$  آمورف می‌شود که فقط یک پیک بسیار کم شدت

در ناحیه حدود  $\theta = (20-25)^\circ$  دارد که بطور حتم در زیر پیک‌های آلومینیوم اکسید، به‌خصوص پیک (۱۱۱) آن پوشیده شده است. برای داشتن  $B_2O_3$  بلوری باید پودر آمورف آن را در مدت زمان طولانی در حرارت بالا نگهداری کرد که این موضوع در این کار مدنظر نبوده است. به علت تفاوت زیاد درصد جرمی بستر نسبت به اکسیدهای  $Er_2O_3$  و  $Yb_2O_3$ ،  $Ho_2O_3$ ،  $Dy_2O_3$ ، الگوی پراش مشخصی برای این اکسیدها در الگوی XRD پیگمنت سنتز شده مشاهده نمی‌شود.



شکل ۸- الگوی XRD (a) آلومینای استاندارد ( $\gamma-Al_2O_3$ ) [۲۴] و (b) نمونه پیگمنت سنتز شده.

### ۳-۱-۶- بررسی نتایج XRF پیگمنت‌ها

جدول ۸ نتایج XRF پیگمنت فسفر سان اولیه و همچنین سایر نمونه‌ها را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که نتیجه کمی مقدار  $B_2O_3$  در پیگمنت‌ها را نمی‌تواند تعیین کند، بنابراین درصد  $B_2O_3$  پس از جمع درصدهای سایر مؤلفه‌ها و تفریق آن از ۱۰۰ به دست آمده است. ترکیب آلومینیوم اکسید و بور اکسید به عنوان ماده میزبان، بیشترین درصد را به خود اختصاص داده‌اند و لانتانید اکسیدها دارای درصد اندکی هستند.

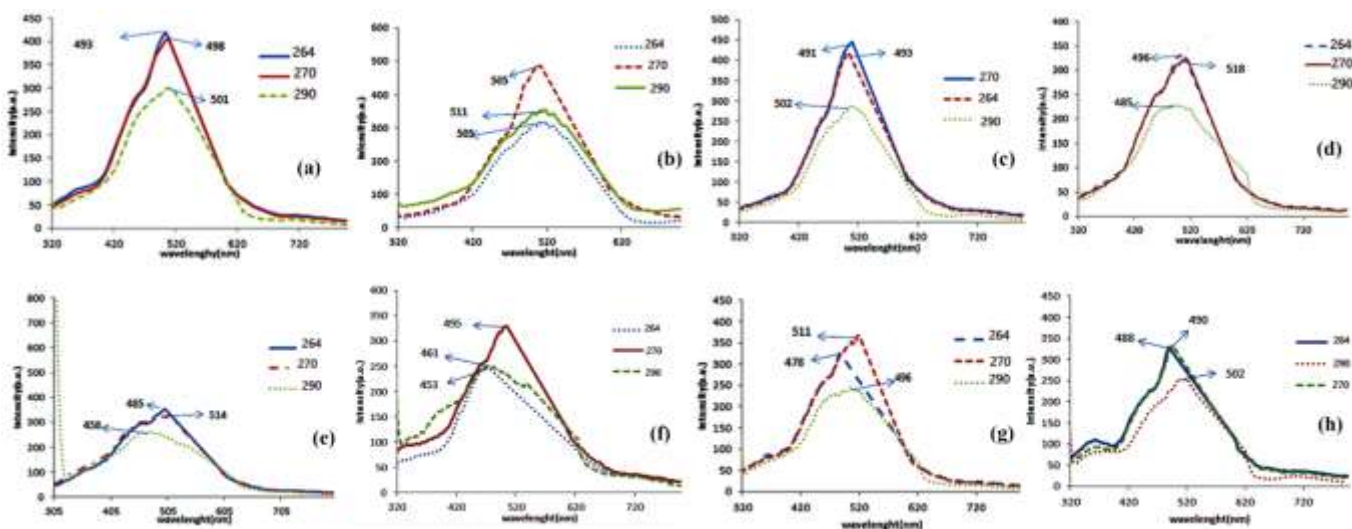
جدول ۸- نتایج XRF مربوط به پیگمنت‌های تهیه شده.

$Al_2O_3$ (%)	$B_2O_3$ (%)	$Dy_2O_3$ (%)	$Yb_2O_3$ (%)	$Ho_2O_3$ (%)	$Er_2O_3$ (%)	اکسید فلز
۸۶/۲	۱۳/۱	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۲۱	پیگمنت اولیه
۸۲/۷	۱۲/۶	۱/۱۶	۱/۱۷	۱/۱۹	۱/۲۱	نمونه ۱
۸۰/۱	۱۲/۲	۲/۱۶	۲/۱۷	۱/۱۹	۲/۲۱	نمونه ۲
۷۹/۳	۱۲	۲/۱۶	۲/۱۷	۲/۱۹	۲/۲۱	نمونه ۳
۷۷/۵	۱۱/۸	۳/۱۶	۲/۱۷	۲/۱۹	۳/۲۱	نمونه ۴
۷۵/۸	۱۱/۵	۳/۱۶	۳/۱۷	۳/۱۹	۳/۲۱	نمونه ۵
۷۹/۳	۱۲	۳/۱۶	۱/۱۷	۳/۱۹	۱/۲۱	نمونه ۶
۷۷/۶	۱۱/۷	۴/۱۶	۲/۱۷	۲/۱۹	۲/۲۱	نمونه ۷
۷۷/۶	۱۱/۷	۴/۱۶	۱/۱۷	۴/۱۹	۱/۲۱	نمونه ۸

### ۷-۱-۳- بررسی طیف فسفرسانس نمونه‌های تهیه شده

طیف فسفرسانس ۸ نمونه تهیه شده از پیگمنت فسفر سان اولیه به همراه درصدهای متفاوت از لانتانید اکسیدهای خالص در شکل ۹ نشان داده شده است. همانگونه که در طیف‌های نشر لانتانیدها در پیگمنت سنتز شده مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار نشر در ناحیه ۴۵۰-۵۱۸ nm بوده است. انتقال‌های مجاز نشر فسفرسانس یون‌های لانتانیدی به کار برده شده در حالت

آزاد، در جدول ۹ آمده است. نشر یون  $\text{Yb}^{3+}$  در محدوده طیف سنج نیست. طول موج برانگیختگی یون  $\text{Ho}^{3+}$ ،  $\text{Er}^{3+}$ ،  $\text{Yb}^{3+}$  و  $\text{Dy}^{3+}$  به ترتیب ۲۹۰، ۲۷۰، ۲۶۴ nm است. با توجه به انتقال‌های نشان داده شده در جدول ۹، در طیف فسفرسانس نمونه ۱ (شکل ۹a) محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Dy}^{3+}$  در ۴۹۳ nm مربوط به انتقال  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ، محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Ho}^{3+}$  در طول موج ۵۰۱ nm مربوط به انتقال  ${}^3\text{K}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  است و محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Er}^{3+}$  در طول موج ۴۹۸ nm مربوط به انتقال  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  است. به طور کلی، با توجه به طیف فسفرسانس هر ۸ نمونه و همچنین جدول ۹، محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Dy}^{3+}$  برای ۸ نمونه در محدوده ۴۵۳-۵۰۵ nm ظاهر شده است که مربوط به انتقال  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  می‌باشد. محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Ho}^{3+}$  در محدوده ۴۵۸-۵۱۱ nm مربوط به انتقال  ${}^3\text{K}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  است و همچنین محتمل‌ترین نشر یون  $\text{Er}^{3+}$  در محدوده ۴۹۰-۵۱۸ nm مشاهده می‌شود که مربوط به انتقال  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  است.



شکل ۹- طیف فسفرسانس مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۸ به ترتیب در a تا h.

جدول ۱۰ مقایسه تعدادی از پیگمنت‌های فسفرسان گزارش شده در مراجع با پیگمنت‌های تهیه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود در این کار برای اولین بار بستر  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  برای ساخت رنگ‌های فسفرسان استفاده شده است و به سبب استفاده از چندین اکسید لانتانیدی در آن‌ها، تنوع طول موج نشر در آن‌ها بیشتر است. به طوری که هر یک از پیگمنت‌های ۸-۱ دو یا سه طول موج نشر فسفرسانس مهم دارند و محدوده رنگ آن‌ها در طیف طول موج‌های زرد-سبز است. همچنین برای نخستین بار از رزین محلول در آب پلی‌اورتان‌اکریلیک برای ساخت رنگ‌های فسفرسان استفاده شده است که می‌تواند نشانگر رعایت اصول شیمی سبز و عدم استفاده از حلال‌های آلی باشد.

جدول ۹- انتقال‌های مهم مربوط به نشر فسفرسانس یون‌های لانتانیدی استفاده شده.

مرجع	طول موج (nm)	انتقال‌ها	یون
[۱۹]	۴۰۰	$4I_{13/2} \rightarrow 6H_{15/2}$	Dy <sup>3+</sup>
[۱۹]	۴۴۰	$4I_{15/2} \rightarrow 6H_{15/2}$	Dy <sup>3+</sup>
[۱۹]	۴۸۰	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$	Dy <sup>3+</sup>
[۱۹]	۵۷۵	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{13/2}$	Dy <sup>3+</sup>
[۱۹]	۶۵۸	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{11/2}$	Dy <sup>3+</sup>
[۲۲]	۵۲۵	$2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>
[۲۲]	۳۰۰	$(2D, 2P)_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>
[۲۲]	۷۱۴	$2G_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>
[۲۲]	۴۰۰	$(2H, 2G)_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>
[۲۲]	۲۹۴	$2D_{5/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	Er <sup>3+</sup>
[۲۰]	۳۱۳	$3D_3 \rightarrow 5I_8$	Ho <sup>3+</sup>
[۲۰]	۴۸۱	$3K_8 \rightarrow 5I_8$	Ho <sup>3+</sup>

جدول ۱۰- مقایسه ترکیب، طول موج نشر فسفرسانس و رنگ تعدادی از پیگمنت‌های فسفرسان گزارش شده با پیگمنت‌های تهیه شده.

مرجع	رنگ	طول موج نشر فسفرسانس (nm)	پیگمنت
[۲۵]	زرد	۵۱۵	EuO, Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۲۶]	سبز - آبی	۴۸۶	EuO, Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Sr <sub>4</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>
[۲۶]	سبز - آبی	۴۹۰	EuO, Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۲۶]	زرد - سبز	۵۱۸	EuO, Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۱۷]	سبز	۵۰۰	EuO, Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / BaAl <sub>1.7</sub> B <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>
کار حاضر	زرد - سبز	۴۹۸-۴۹۳-۵۰۱	نمونه ۱
کار حاضر	زرد - سبز	۵۰۵-۵۱۱	نمونه ۲
کار حاضر	زرد - سبز	۴۹۱-۴۹۳-۵۰۲	نمونه ۳
کار حاضر	زرد - سبز	۴۸۵-۴۹۶-۵۱۸	نمونه ۴
کار حاضر	زرد - سبز	۴۵۸-۴۸۵-۵۱۴	نمونه ۵
کار حاضر	زرد - سبز	۴۵۳-۴۶۱-۴۹۵	نمونه ۶
کار حاضر	زرد - سبز	۴۷۸-۴۹۶-۵۱۱	نمونه ۷
کار حاضر	زرد - سبز	۴۸۸-۵۰۲-۴۹۰	نمونه ۸

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، برای اولین بار با مخلوطی از چهار لانتانید اکسید به عنوان کمک فعال کننده بر روی بستر  $Al_2O_3/B_2O_3$ ، یک پیگمنت با ترکیب بهینه تهیه و با افزودن درصد‌های مختلف از لانتانید اکسیدهای خالص به آن، پیگمنت‌های فسفرسان جدیدی تشکیل شدند که می‌توان در صنایع مختلف از آن‌ها استفاده نمود. استفاده از بستر  $Al_2O_3/B_2O_3$  مزایای بسیار زیادی برای تولید پیگمنت‌های فسفرسان دارد که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: ۱- افزایش پایداری شیمیایی و فیزیکی پیگمنت‌های تولید شده، ۲- کاهش قیمت پیگمنت‌های تولید شده، ۳- کاهش مصرف لانتانیدهای گران قیمت از طریق

رقیق سازی آن‌ها در سطح بستر، ۴- جلوگیری از ایجاد مسیرهایی که بازده فسفر سانس را کاهش می‌دهند، مانند <sup>۶</sup>RISC (گذار بین سیستمی معکوس) و <sup>۷</sup>TTA ( نابودی سه‌گانه-سه‌گانه). پراش پرتو-X نیز نشان داد که فاز اصلی پیگمنت، آلومینیوم اکسید است و لانتانید اکسیدها درصد بسیار ناچیزی را تشکیل داده‌اند. استفاده از کمترین مقدار لانتانید اکسیدها در پیگمنت با توجه به با صرفه بودن تولید پیگمنت از نظر اقتصادی، از جمله اهداف این پروژه بوده است. استفاده از مخلوط لانتانید اکسیدها باعث افزایش مدت زمان پساتابش و افزایش بازده کوانتومی گردیده است. از آنجا که خواص نوری رابطه مستقیم با ساختار بلوری ترکیب دارد، نتایج به دست آمده دلیلی بر تولید پیگمنت‌های فسفرسان مناسب است.

## ۵- تشکر و قدردانی

نگارندگان از مرکز آموزش عالی استهبان و دانشگاه صنعتی اصفهان به لحاظ تأمین هزینه‌های این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] S. K. Zand, S. Baghshahi, M. Rajabi, *J. Mater. Sci.* **27** (2016) 12533.
- [2] E. Karacaoglu, B. Karasu, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 3702.
- [3] S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*. CRC Press (2006).
- [4] A. Siggel, T. Potrawa, H. Langheim, *Patent Application CN19998002369 19990122*.
- [5] K. L. Haas, K. J. Franz, *Chem. Rev.* **109** (2009) 4921.
- [6] E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz, J. P. Riehl, *New J. Chem.* **26** (2002) 1461.
- [7] M. Salehi, R. Abdoos, B. Bahramian, *J. of Applied Chemistry* **12** (2018) 99.
- [8] M. Nazemian, D. Sanavi Khoshnood, R. Sanavi Khoshnood, *J. of Applied Chemistry* **34** (1394) 83, in Persian.
- [9] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*. John Wiley & Sons (2008).
- [10] E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 542.
- [11] R. E. Rojas-Hernandez, M. A. Rodriguez, J. F. Fernandez, *RSC Adv.* **5** (2015) 3104.
- [12] S. K. Yesilay, B. Karasu, E. Karacaoglu, *The Proceeding Book of the 15th International Metallurgy and Materials Congress* (2010) 2140.
- [13] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M. H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, *Solid State Sci.* **9** (2007) 608.
- [14] Z. Wu, M. Gong, J. Shi, Q. Su, *J. Alloys Compd.* **458** (2008) 134.
- [15] Z. Wu, J. Shi, J. Wang, M. Gong, Q. Su, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19** (2008) 339.
- [16] A. Ramezanzade Noshabadi, M. H. Ehsani, *J. of Applied Chemistry* **56** (1399) 313, in Persian.

<sup>6</sup> Reverse Intersystem Crossing

<sup>7</sup> Triplet – Triplet Annihilation



- [17] R. E. G. Frota, A. Spinelli, R. S. da Silva, N. R. da S. Souza, J. A. Junkes, V. P. Della, *Ceram. Int.* **41** (2015) 5005.
- [18] Jr, J. D. Ingle, S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Prentice Hall (1988).
- [19] A. N. Gusev, M. Hasegawa, T. Shimizu, T. Fukawa, S. Sakurai, G. A. Nishchymenko, V. F. Shul'gin, S. B. Meshkova, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 279.
- [20] G. L. Law, T. A. Pham, J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 2371.
- [21] E. F. Kustov, G. A. Bandurkin, E. N. Murav'ev, V. P. Orlovskii, *Electronic Spectra of Compounds of Rare-Earth Elements*. Mocsow (1981).
- [22] P. Martn-Ramos, M. R. Silva, F. Lahoz, I. R. Martn, P. Chamorro-Posada, M. E. S. Eusebio, V. Lavn, J. Martn-Gil, *J. Photochem. Photobiol., A* **292** (2014) 16.
- [23] R. A. Talewar, S. Mahamuda, K. Swapna, A. S. Rao, *J. Alloys Compd.* **771** (2019) 980.
- [24] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D. K. Seo, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **217** (2014) 1.
- [25] S. Y. Kaya, E. Karacaoglu, B. Karasu, *Adv. Appl. Ceram.* **111** (2012) 393.
- [26] S. Y. Kaya, B. Karasu, *Ceram. Int.* **38** (2012) 2757.

