



کد مقاله : ۱-۱-۲۵۰-۱۰-A

بررسی وابستگی دمایی تابش فسفرسانس کمپلکس پلاتین پورفیرین

پویا باقری، اسماعیل حیدری*

آزمایشگاه سنسورهای نانوفوتونیک و اپتوفلوئیدیک، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

*e.heydari@khu.ac.ir

اکسیژن یکی از نیازهای اصلی بدن انسان و جانداران است و میزان اکسیژن در محیط یکی از فاکتورهای اساسی است. مواد کمپلکس فلزی پورفیرین همچون PtOEP به طور متداول برای بررسی اپتیکی میزان اکسیژن محیط مورد استفاده قرار می گیرند. این مواد با جذب نور در طول موجهای خاص تحریک شده و تابش فسفرسانس دارند. در این تحقیق مشاهده می شود که کمپلکس فلزی پورفیرین، مواد حساس به دما هستند و دما یکی از فاکتورهای مهم در تغییر فوتولومینسانس این مواد است. بنابراین تاثیرات دمایی در بازه ۲۳/۲۵ تا ۴۰/۲۵ درجه سانتی گراد بر روی این مواد مورد بررسی قرار می گیرد و با بررسی داده های به دست آمده رفتاری دمایی این ماده به صورت یک تابع نمایی درجه اول به دست می آید.

کلمات کلیدی: دما، پلاتین پورفیرین، فسفرسانس، اکسیژن، طیف سنجی

Investigation of Temperature-dependence of Phosphorescence Emission in Platinum Porphyrin

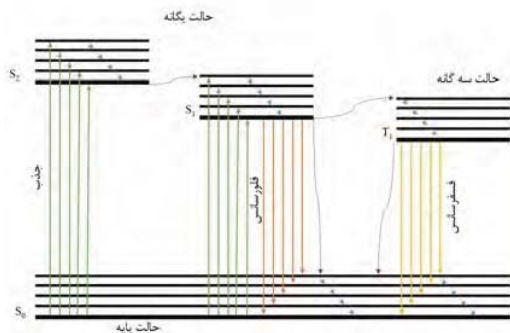
Pooya Bagheri, Esmaeil Heydari

Nanophotonic Sensors and Optofluidics Lab, Faculty of Physics, Kharazmi University

Oxygen is one of the crucial requirements for living creatures, thus measurement of its concentration is important. The metal porphyrin complex of PtOEP is commonly used to investigate the concentration of oxygen. These materials are excited by the absorption of light and exhibit phosphorescence emission. Here, we observe that the platinum porphyrin complex's emission is temperature-dependent, and the temperature is an essential parameter affecting the phosphorescence. Therefore, the impact of temperature in the range of 23.25°C to 40.25°C on these materials is investigated to demonstrate one-term exponential fitting express the metal complex's depletion behavior.

Keywords: Temperature, Platinum Porphyrin, Phosphorescence, Oxygen, Spectroscopy

مقدمه



شکل ۱: نمودار جابلونسکی برای تابش فوتولومینسانس

می‌گیرند به جای این که انرژی حالت برانگیختگی خود را به صورت یک فوتون تابش کنند این انرژی را در برخورد به مولکول‌های اکسیژن منتقل می‌کنند. [۴] این امر باعث می‌شود که میزان فسفرسانس کاهش پیدا کند و از بررسی کاهش فسفرسانس و طول عمر با استفاده از قانون استرن-ولمر می‌توان به غلیظت اکسیژن دست پیدا کرد. [۵] کمپلکس‌های پورفیرین به دما حساس هستند. به این صورت که با افزایش دما میزان برخورد مولکول‌ها افزایش پیدا کرده و این امر باعث کاهش فسفرسانس مواد می‌شود. در این مقاله ما به بررسی این کاهش فسفرسانس نسبت به دما می‌پردازیم.

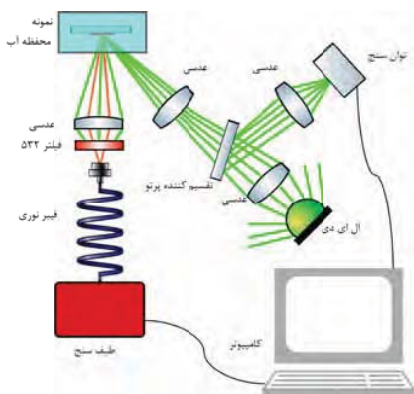
مواد و روش

PtOEP (پلاتین اکتا اتیل پورفیرین) ساخت شرکت Lumtec به عنوان ماده فسفرسانس و پلی استایرن شرکت Sigma Aldrich به عنوان ماتریس میزبان مورد استفاده قرار گرفت. حلال تولوئن از شرکت مجتمع صنایع شیمیایی مجلی خریداری شد.

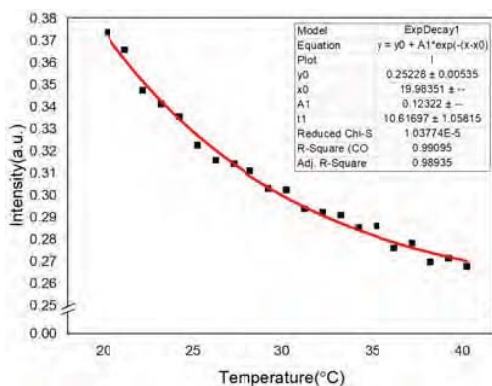
می‌دانیم که اکسیژن یکی از حیاتی‌ترین گازهای مورد نیاز است. اندازه‌گیری غلظت اکسیژن در کاربرد های پزشکی [۱]، زیست‌شناسی و مهندسی بافت [۲] بسیار ضروری است. در سال ۱۹۸۵ روش نوری جدیدی برای اندازه‌گیری اکسیژن بر اساس خاموش شدن فوتولومینسانس ارائه شد. در شکل ۱ که به نمودار جابلونسکی معروف است می‌توان حالت‌های انرژی یک مولکول را مشاهده کرد. هنگامی که الکترون در حالت پایه S_0 یک فوتون را جذب می‌کند تحریک شده و به تراز بالا منتقل می‌شود. زمان بازگشت به تراز پایه در حدود 10^{-10} ثانیه است که به این فرآیند فروافت گفته می‌شود. در فرآیند فروافت یک اتم از حالت برانگیخته S_1 می‌تواند به حالت سه‌گانه T_1 گذار کند. این حالت سه‌گانه سطح انرژی کمتری نسبت به حالت S_1 دارد. این انتقال از حالت T_1 به S_0 ممنوع است و در نتیجه با احتمال کم رخ می‌دهد. به این نوع تابش فسفرسانس گفته می‌شود که دارای طول عمر در بازه 10^{-5} تا 10^0 ثانیه است.

در کاربردهای اولیه برای این سنجش اکسیژن از کمپلکس‌های هیدروکربن پلی‌آروماتیک استفاده میشد و اخیراً با استفاده از روتینیوم و کمپلکس‌های پورفیرین پلاتینیوم و پالادیوم این کار صورت می‌گیرد. که این کمپلکس‌های پورفیرین (Pt, Pd) پرکاربرد هستند و می‌توان آنها را با منبع‌های نوری ارزان قیمت مثل ال‌ای‌دی‌ها تحریک کرد. [۲] این منابع نوری از منابع لیزری دارای پایداری بیشتری هستند. [۳] این کمپلکس‌های پورفیرین زمانی که در مجاورت مولکول‌های اکسیژن قرار

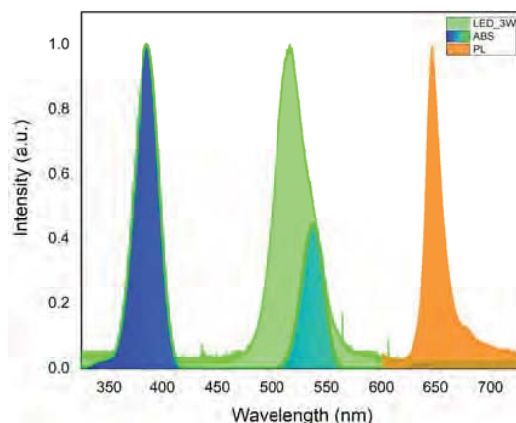
۵۹۰ نانومتر است استفاده شد. طیف این منبع نور دارای هم پوشانی با طیف جذبی این ماده است و برای تحریک آن مناسب می باشد. طیف‌های ال ای دی و تابش فسفر سانس کمپلکس فلزی در شکل ۲ قابل مشاهده است. برای بررسی اثر دما بر تابش فسفر سانس این کمپلکس فلزی آن را در محفظه آب با دمای کنترل شده قرار داد. که دمای آن از ۲۳/۲۵ تا ۴۰/۲۵ درجه سانتی‌گراد تغییر می کند. آزمایشی طراحی شد که چیدمان آن را در شکل ۳ آورده شده است. در این چیدمان ابتدا نور ال ای دی توسط ترکیب دو عدسی همگرا بر روی نمونه متمرکز می شود برای بررسی تغییرات ال ای دی از یک تقسیم کننده پرتو بین این دو عدسی استفاده شد تا بتوان قسمتی از نور ال ای دی را روی توان سنج با استفاده از عدسی که در جلوی توان سنج است کانونی کنیم.



شکل ۳: چیدمان بررسی دما بر تابش فسفر سانس کمپلکس فلزی



شکل ۴: نمودار بررسی دمایی میزان شدت فسفر سانس



شکل ۲: طیف جذبی نمونه به رنگ آبی و سبز و طیف نشری ال ای دی با رنگ سبز کم رنگ و فوتولومینسانس را با رنگ نارنجی مشخص شده است

ابتدا ۱/۰ گرم از پلی استایرن در ۲ میلی لیتر تولوئن حل شد. سپس ۲ میلی گرم PtOEP به ۲ میلی لیتر تولوئن اضافه شد. برای ساخت نمونه مورد آزمایش از ۱۰۰ میکرو لیتر محلول پلی استایرن و ۵۰۰ میکرو لیتر محلول PtOEP با یک دیگر ترکیب شدن. برای درست کردن نمونه مورد آزمایش آن را روی یک لام ریخته و در آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا حلال از ماتریس پلیمری خارج شود. برای اندازه گیری طیف نمونه از طیف سنج تجاری CSS-100 ساخت شرکت Thorlabs و برای اندازه گیری توان از توان سنج Nova II و برای منبع تابش از یک ال ای دی سه وات سبز استفاده شد. برای اندازه گیری اکسیژن مرجع، اکسیژن سنج Hanna مدل ۲۰۴۰ و برای طیف جذبی طیف سنج Analytikjena مدل SPECORD210 به کار گرفته شد.

داده‌ها و نتایج

برای بررسی این ماده ابتدا طیف جذبی آن را با استفاده از دستگاه طیف سنج اندازه گیری شد. که طیف جذبی نمونه در شکل ۲ قابل مشاهده است. این ماده دارای دو بیشینه در طول موج های ۳۸۶ و ۵۳۸ نانومتر است. بنابراین از یک ال ای دی سبز که دارای تابش در بازه طیفی ۴۶۰ تا

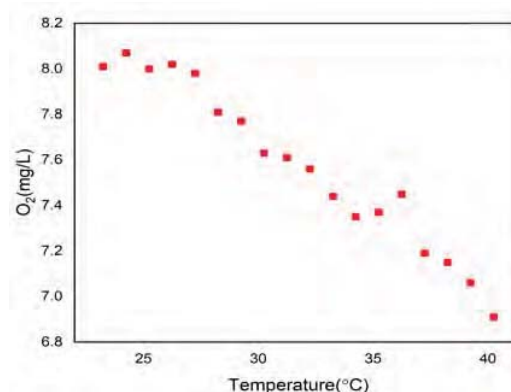
نتیجه گیری

دما اثر مهمی در تابش فوتولومینسانس کمپلکس‌های فلزی دارد که در این آزمایش با تغییر دما در بازه ۲۳/۲۵ تا ۴۰/۲۵ درجه سانتیگراد به بررسی تغییرات آن پرداختیم. مشاهده شد که با افزایش دما شدت لومینسانس به دلیل افزایش جنبش مولکول‌ها و برخورد بین مولکول‌ها اکسیژن و کمپلکس فلزی کاهش می‌یابد و این تغییرات را می‌توان با یک تابع نمایی درجه اول برازش کرد.

مرجع‌ها

- [1] P.M.Gewehr , D.T.Delpy “ Optical oxygen sensor based on phosphorescence lifetime quenching and employing a polymer immobilized metalloporphyrinprobe”, Medical & Biological Engineering & Computing, Vol. , No. 31, pp. 2-10, 1993
- [2] A. P. Vollmer, R. F. Probst, R. Gilbert, T. Thorsen, “Development of an integrated microfluidic platform for dynamic oxygen sensing and delivery in a flowing medium”, Lab Chip, Vol., No. 5, pp. 1059-1066, 2005
- [3] G. Holst, O. Kohls, I. Klimant, B. Konig, M. Kuhl, T. Richter, “A modular luminescence lifetime imaging system for mapping oxygen distribution in biological samples”, Sensors and Actuators B, Vol., No. 51, pp. 163-170, 1998
- [4] S. M. Grist, L. Chrostowski, K. C. Cheung, “Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture”, Sensors, Vol., No. 10, pp. 9286-9316, 2010
- [5] J. Moore, “Development of enhanced performance luminescence-based optical sensor systems for single-analyte and multi-analyte applications”, Dublin City University, 2010

تابش فسفرسانس نمونه تحریک شده توسط عدسی جلوی فیبر بر روی فیبر کانونی می‌شود. یک فیلتر ۵۳۲ نانومتر در مقابل فیبر قرار داده شد تا از ورود نور ال ای دی به آن جلوگیری شود. این نور توسط فیبر نوری به طیف‌سنج می‌رسد و تجزیه تحلیل و اطلاعات این طیف بر روی کامپیوتر نمایش داده می‌شود. توان ال ای دی توسط توان سنج اندازه‌گیری شده و برای ذخیره داده‌ها آن‌ها را



شکل ۵: نمودار تغییرات اکسیژن بر حسب دما

به کامپیوتر منتقل می‌کند. میزان اکسیژن محلول در آب را با استفاده از اکسیژن متر اندازه‌گیری شد. طبق نمودار شکل ۴ با افزایش دما میزان شدت فسفرسانس کاهش می‌یابد که با بررسی داده مشاهده می‌شود که می‌توان این کاهش دمایی را با یک معادله نمایی درجه اول برازش کرد. که این تابع دارای R^2 با مقدار ۰/۹۹ است. این کاهش دمایی ناشی از افزایش برخورد اکسیژن با مولکول کمپلکس فلزی است. نمودار تغییرات اکسیژن بر حسب دما در شکل ۵ نشان داده شده است که نشان می‌دهد با افزایش دما میزان اکسیژن کاهش پیدا می‌کند.