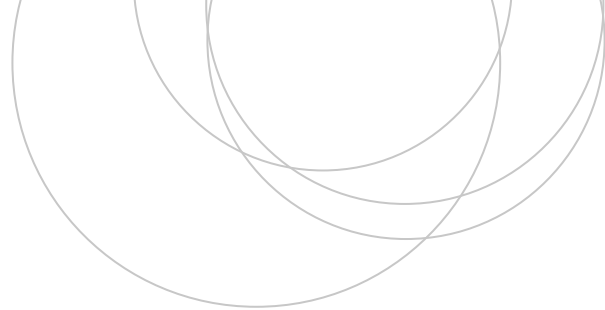




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

Koloratzaile organikoz dopaturiko L zeolita antena-material luminiszente gisa

Egilea:
David Martínez Muñoz

Zuzendariak:
Jorge Bañuelos Prieto
Leire Gartzia Rivero

© 2018, David Martínez Muñoz

Leioa, 2018ko ekainaren 21a

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

KOLORATZAILE ORGANIKOZ DOPATURIKO L ZEOLITA ANTENA-MATERIAL LUMINISZENTE GISA

David Martínez Muñozek AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO-DATA: Leioa, 2018ko ekainaren 21a

ZUZENDARIAK: Jorge Bañuelos Prieto eta Leire Gartzia Rivero

SAILA: Kimika-Fisikoa

AURKIBIDEA

1. SARRERA ETA HELBURUA	1
1.1. FOTOSINTESIA : Antena artifizialen inspirazio iturria	1
1.1.1. Antena sistemak : Fotosintesirako ezinbestekoak.....	1
1.1.2. Förster Resonance Energy Transfer (FRET).....	2
1.2. ANTENA-MATERIAL ARTIFIZIALAREN DISEINUA.	4
1.2.1. Antena sistema naturaletik artifizialera.....	5
1.3. LANAREN HELBURUA	6
2. PROZEDURA ESPERIMENTALA	8
2.1. MATERIALAK	8
2.1.1. L Zeolita (ZL).....	8
2.1.2. Koloratzaileak.....	10
2.2. LAGINEN PRESTAKETA	12
2.2.1. Koloratzaile disoluzioak	12
2.2.2. Energia emaile-hartzaileen arteko nahasketak disoluzioan	12
2.2.3. ZL-koloratzaile material hibridoaren prestaketa	13
2.3. TEKNIKA INSTRUMENTALAK	17
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	22
3.1. KOLORATZAILEEN EZAUGARRI FOTOFISIKOAK DISOLUZIOAN.....	22
3.2. ENERGIA-TRUKEA DISOLUZIOAN	25
3.3. ENERGIA-TRUKEA ZEOLITAREN KANALETAN	27
4. ONDORIOAK	34
5. BIBLIOGRAFIA	35

1. SARRERA ETA HELBURUA

Naturan ematen diren prozesuak, era artifizial batean imitatzea izaten da kimikari askoren erronka, prozesu hauek aurkezten duten perfekzio eta eraginkortasun ezin hobea. ¹ Biomimetizazioan oinarritzean, berrikuntza zientifikoak egiteko aukerak handitu daitezke. ² Honen ondorioz, komunitate zientifikoak, bioprozesuak imitatu ditzaketen material berrien diseinuan eta garapenean dihardu. ³

1.1. FOTOSINTESIA : Antena artifizialen inspirazio iturria

Prozesu naturalen artean, fotosintesiak duen garrantzi biologikoa eztabaida ezina da. ⁴ Fotosintesiaren bidez, eguzki-energia energia kimikoan eraldatzen da, Lurreko bizitza, elikagaiak, oxigenoa eta erregaiak bermatuz. ⁵ Fotosintesi naturala ahalbidetu dezaketen izaki bizidunei organismo fotosintetiko deritze eta hauen artean landareak, algak eta zenbait bakterio aurkitzen dira. ⁶

Gaur egun oraindik fotosintesiaren prozesua guztiz ulertzen ez den arren, jakina da eguzki-argiaren presentzia ezinbestekoa dela prozesua aurrera eramanez izateko. Beraz, fotosintesiaren eraginkortasuna argia biltzeaz arduratzen den gune fotoaktiboaren menpe egongo da.

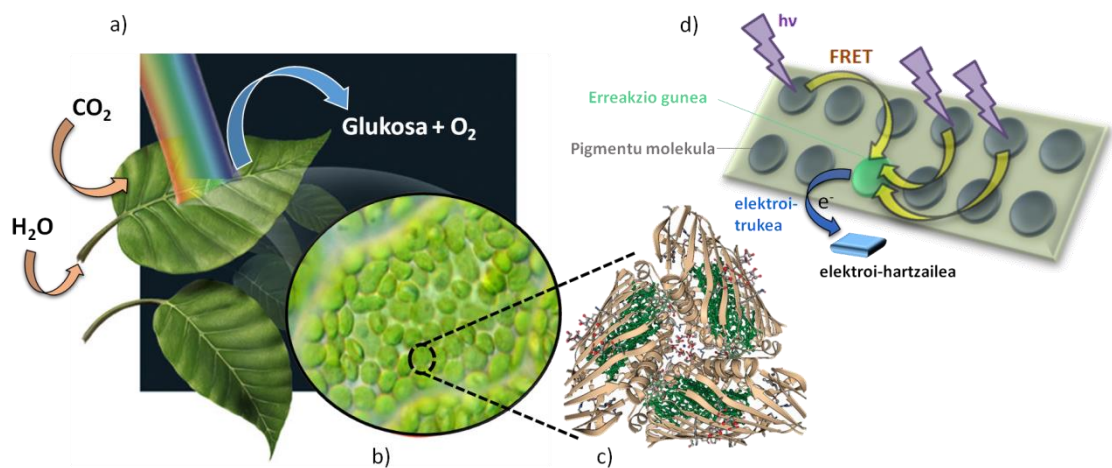
1.1.1. Antena sistemak : Fotosintesisirako ezinbestekoak

Organismo fotosintetikoek antena sistema deritzen sistema fotoaktibo oso sofistikatuak (*light-harvesting complexes*, ⁷ LHCs bezala ere ezagutzen direnak) garatu dituzte eguzki-argia era eraginkor batean bildu eta garraiatzeko.

Antena sistemak ingurune proteiko batez osatuta daude, non milaka klorofila molekula edota beste pigmentu osagarriak, inguru proteikoaren barnean babestuta eta modu antolatuta batean aurkitzen diren (1c.lrudia). ⁸ Pigmentu hauen sistema kromoforikoek argia absorbatzen dute, eta jarraian, prozesu kimikoen (energiaren eraldaketa, eguzki energiatik energia kimikora) hasiera emateko behar den energia, erreakzio gunera garraiatzen da energia transferentziaren bitartez (1d.lrudia).

Antena sistema hauek egon ezean, fotosintesi prozesua ezingo zen burutu, klorofila molekulak segundo batean fotoi gutxi batzuk absorbatzen baitituzte.⁷ Beraz, organismo fotosintetikoentzat antena sistemak, eguzki-argia era eraginkor batean absorbatzeko eta garraiatzeko ezinbestekoak dira.⁷

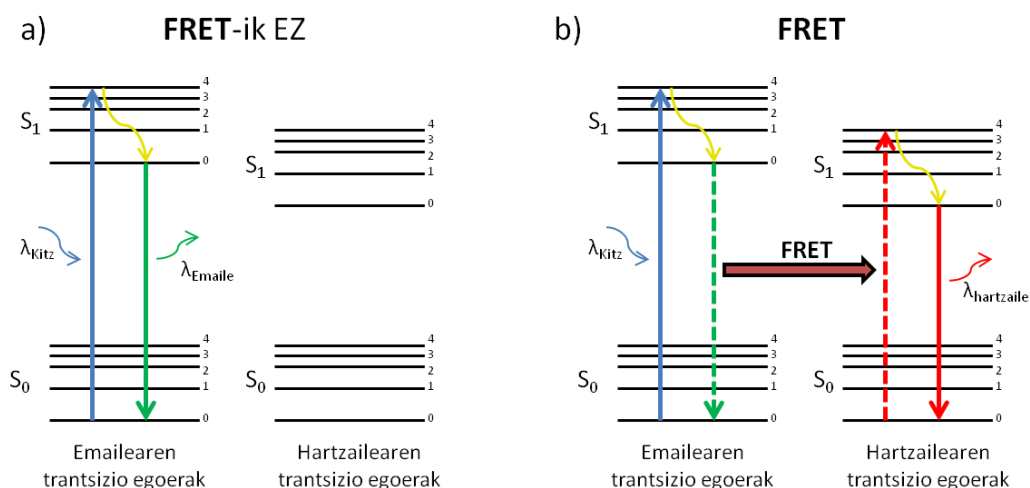
Organismo hauetan, antena sistema kopurua handia izan ohi da, esate baterako, landare baten hosto batean milioika antena sistema aurkitu daitezke(1c.Irudia).³



1.1. Irudia. a) Fotosintesiaren prozesua adierazten duen eskema orokorra. **b)** Landare hostoak kloroplasto zelulez beterik daude, prozesu fotosintetikoaren arduradunak. **c)** Sistema antena natural baten irudia, ehundaka klorofila molekula matrize proteiko baten barneratuta. **d)** Antena efektuaren funtzionamendua deskribatzen duen eskema. Argia xurgatu eta ondoko-ondoko energia transferentzien bitartez energia hartzailearengana garraiatzen da, azkenik erreakzio gunean dagokion elektroi-trukea emateko.

1.1.2. Förster Resonance Energy Transfer (FRET)

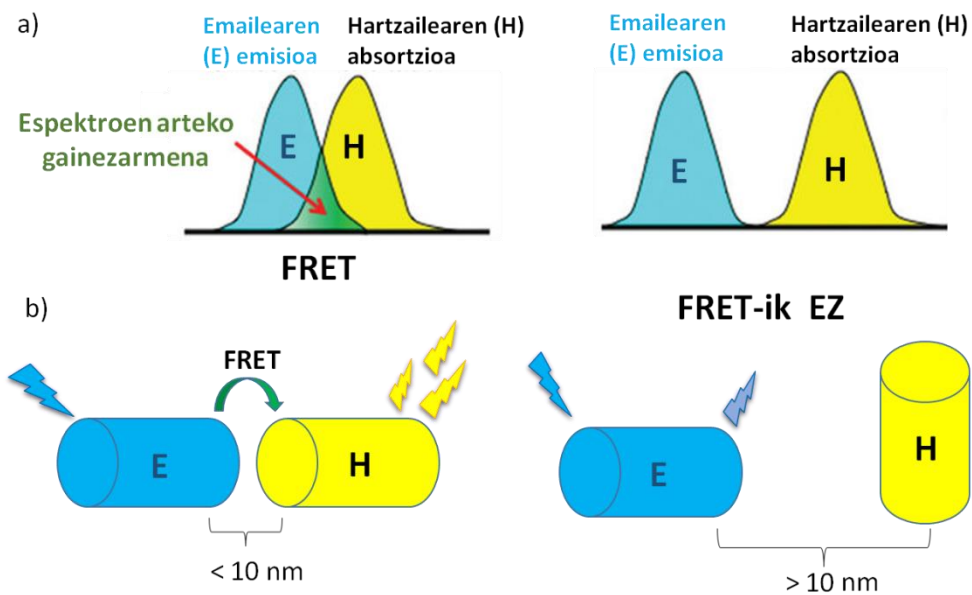
Zientzialariek aztertu dituzten antena sistemetan, kromoforo batek (argia absorbatzen duen espeziea molekula organiko bat izanik) absorbatzen duen kitzikapen energia beste kromoforo bati transferitzen diola ikusi da, nahiz eta hauen artean lotura fisikorik ez egon, “through-space” mekanismoaren bidez. Prozesu fotofisiko honi Förster Resonance Energy Transfer (FRET) deritzo.⁹ Beste modu batean esanda, FRET, kitzikatutako egoera batean dagoen molekula batek (energia emailea, E), ondoko molekula bati (energia hartzaileari, H) energia transferitzen dioenean ematen den prozesua da (1.2.b. Irudia). Dipolo-dipolo interakzioen bidez ematen da, fotoi baten askapenik eman gabe. Hots, prozesu ez-erradiatzailea da.¹⁰



1.2. Irudia. Jablonsky diagrama sinplifikatuak energia emailearen (E) eta energia hartzailearen (H) trantsizio egoeratan gertatzen diren energia aldaketak adieraziz. **a)** Emailearen fluoreszentzia (FRET-ik ez). **b)** FRET (energia transferentzia dago energia emaile eta hartzailearen artean eta azkenik, hartzailea fotoiak igorriaz erlaxatzen da oinarrizko egoerara).

Beraz, organismo fotosintetikoaren antena-sistemetan energia trukea FRET mekanismoaren bidez ematen da, antena osatzen duten osagaiak (pigmentuak eta ingurune proteikoa) era ordenatu batean antolatuta daudelako. Izan ere, ingurune proteikoan barneratuta dauden pigmentuak modu zehatz batean antolatu eta orientatzen dira ingurunearen zurruntasunaren ondorioz. Eta inguruneak inposatzen dien antolamenduari esker, pigmentuak bata bestetik oso hurbil kokatzen dira energia transferentzia ahalbidetuz.

Arrazoi honegatik, energia emaile eta hartzailearen arteko energia trukea emateko baldintza espezifiko batzuk bete behar dira nahitaez.³ Alde batetik, energia emailearen emisio espektroa eta energia hartzailearen absorzio espektroak gainezarrita egon behar dira (1.3.a. Irudia). Gainezarpen hau egon ezean, ez da emango behar den dipoloen arteko akoplamendua FRET prozesua espazioan zehar sortarazteko. Eta bestetik, energia emaile eta energia hartzailearen arteko orientazio egokia izan behar da eta 10 nm-ko baino distantzia laburragoan kokatu behar dira (1.3.b. Irudia).



1.3. Irudia. FRET gertatzeko baldintzak. **a)** Espektroen arteko gainezarpenera egotea. **b)** Energia emaitza (E) eta hartzaileak (H) orientazio eta distantzia egokia izan behar dute energia transferentzia emateko.

1.2. ANTENA-MATERIAL ARTIFIZIALAREN DISEINUA

Fotokimika arloaren gai interesgarrienetako bat, fotosintesi prozesuan bioinspiratutako material artifizialen diseinuan eta garapenean datza. Azken urteotan batez ere, organismo fotosintetikoaren ezaugarriak dituzten sistema artifizial sinplifikatuen diseinua eta garapena sustatu da,² antena sistema naturalek aurkezten duten antolamendu, egitura eta eraginkortasun kimiko paregabeak direla eta.⁷ Komunitate zientifikoak orain arte, antena naturalen ezaugarriak dituzten hainbat sistema artifizial diseinatu eta garatu ditu, besteak beste, konplexu metaliko luminiszentek,¹¹ dendrimeroak,¹² porfirinak,¹³ eta koloratzaile ezberdinez dopaturiko matrize polimerikoak,¹⁴ edo material hibridoak¹⁵

Testuinguru honen aurrean, Gradu Amaierako Lan hau aipatutako azken sisteman oinarritu da, argiaren bilketa eta garraioa era eraginkor batean burutu dezakeen antena-material artifizial berri baten diseinua, garapena eta eraginkortasunaren balioztapena eginez.

1.2.1. Antena sistema naturaletik artifizialera

Antena-material artifizialaren diseinurako, organismo fotosintetiko naturaletan aurkitzen diren antena sistema hartu da oinarri bezala. Sistema hauek eraginkortasunez jarduteko, sistemaren pigmentuek ingurune proteiko batean barneratuta egon behar dute,¹⁶ alde batetik, kokapen eta orientazio finko bat izateko, eta bestetik, babestuta egoteko. Pigmentuen funtzioa eguzki-argia biltzea da. Ingurune proteikoarena, berriz, pigmentu hauei babesa ematea da.¹⁶ Beraz, diseinu egoki bat egiteko, bi osagai nagusi hauen funtzioak beteko dituzten ordezkatzailerik aproposak bilatu behar dira.

Antzeko diseinu bat nanoegitura porotsua duen material bat koloratzaileekin dopatzea izan daiteke.¹⁷ Kasu honetan, pigmentuak erabili ordez, koloratzaile organikoak erabili dira, gune fotoaktiboak izango direnak. Eta, ostalari gisa (ingurune proteikoaren ordez), berriz, L zeolita (ZL) aukeratu da aurkezten duen egituragatik. Izan ere, ZL-ren kristalek unidimentsionalak diren kanaletaz osatutako egitura dute,¹⁸ eta kanal hauen barnean koloratzaileak kontzentrazio handitan ostatzeko aukera ematen dute. Gainera, ZL-k dituen poroen dimentsioa aproposa da koloratzaileak indibidualki barneratzeko, eta agregazioa bezalako fenomenoak ekiditeko, materialaren propietate fluoreszenteak mantentzeko ezinbestekoa dena. (Esandako hau 2.1.1. atalean eztabaidatuko da zehaztasun gehiagorekin). Koloratzaileak behin ostalariari dopatuta, argia absorbatu, eta jarraian, energia hori koloratzaile molekulen artean garraiatu daiteke ondoz-ondoko energia transferentziaren bidez (FRET mekanismoari esker). Energia transferentzia hau posiblea da koloratzaile molekulak ostalariaren barnean ordenatuta eta haien artean hurbil daudelako, antena naturaletan klorofila eta beste pigmentuak ingurune proteikoan antolatzen diren antzera.¹⁶

Beraz, antena sistema moduan jokatzen duen material artifizial bat, argia era eraginkor batean jaso eta garraiatzeko gai izan behar da.¹⁷

Esan beharra dago, organismo fotosintetikoaren antena sistema naturaletan klorofila ez ezik, beste pigmentu osagarri batzuk egon ohi direla. Pigmentu osagarri hauen

funtzioa, klorofilak argia xurgatzen ez duen edo absorbitate molar baxua duen uhin luzeratan eguzki-argia absorbatzea da, ondoren, klorofilari kitzikatutako energia hori transferitzeko.⁷ Ondorioz, pigmentu osagarri hauei esker, eguzki-argiaren absorzioa areagotzen da espektroaren tarte zabalago batean. Era berean, hau imitatu nahi da antena-sistema artifizialean, hau da, ultramore-ikusgai (UV-Vis) tarte espektralean argiaren bilketa areagotu nahi da. Honetarako, UV-Vis espektroaren gune ezberdinetan baina osagarrietan argia absorbatzen duten molekulak aukeratu dira (2.1.2. atalean zehazten den moduan). Baldintza hau ez ezik, aukeratutako koloratzaile organikoak argia era eraginkor batean jaso ahal izateko, koloratzaileen kontzentrazioa handia izan behar da, fluoreszentiaren etekin kuantiko (ϕ) handiarekin.¹⁹

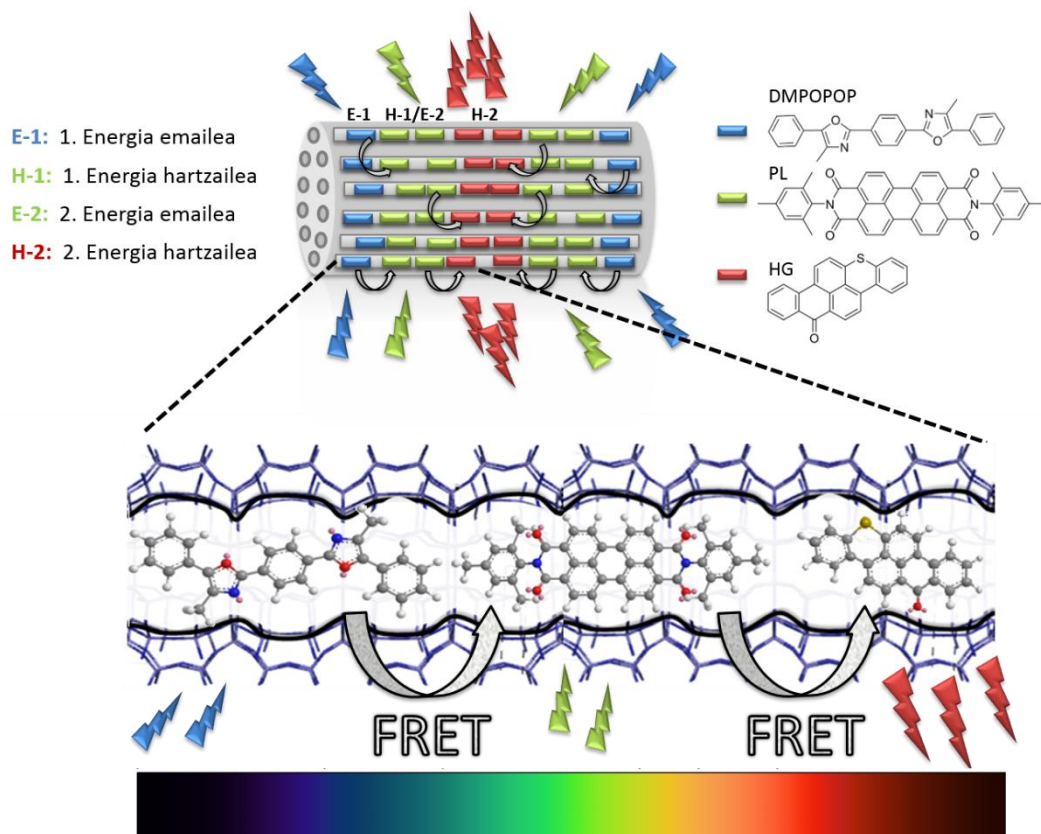
Bestetik, kromoforoen arteko kokapena eta distantzia egokia izan behar da, eta ostalariaren dimentsioak optimoak. Azken baldintza honetan, batez ere ostalariaren poroen eta kanalen tamaina da garrantzia duena, izan ere koloratzaile organikoek, agregatuak eratzeko joera izaten dute kontzentrazio handietan. Arrazoi honegatik, koloratzaileak ostalariaren kanaletan barneratzea ezinbestekoa da, kanalek, koloratzaileei antolaketa zehatz bat ezartzera behartzen dielako, gertatu zitezkeen agregatuak ekidituz.¹⁹

1.3. LANAREN HELBURUA

Lan honen helburu nagusia, fotosintesian gertatzen den oinarrizko prozesuetako bat imitatzea da, argiaren bilketaz arduratzen dena hain zuzen ere. Horretarako, fotosintesiaren antena naturaletan bioinspiratutako material hibrido bat diseinatu eta garatu da. Hau da, antena artifizial moduan joka dezakeen material fotoaktibo bat garatu da, argia era eraginkor batean ultramore-ikusgai espektro osoan zehar jasotzeko ahalmena duena. Eta gainera, jasotako argi hori nahi den energiara modulatzeko (ikusgaiaren eremu gorrira) eta garraiatzeko gai dena ondoz-ondoko energia transferentziaren (FRET) bidez.

Antena-material artifiziala lortzeko, UV-Vis eremu ezberdinetan (gorria, berdea edota urdina) argia absorbatzeko eta emititzeko gai diren koloratzaile fluoreszenteak, L zeolita aluminosilikatoan dopatu dira. Ostalari honen zurruntasuna dela medio, koloratzaileei babeska eman eta elkarrengandik hurbil kokatzera behartuko die, antolamendu eta orientazio jakin batekin (1.4. Irudia).

Era berean, koloratzaileen kontzentrazioa eta energia emaile/hartzaileen erlazioak FRET eraginkortasunean duten eragina aztertuko da. Izan ere, garatutako nanomaterial hibridoak emititzen duen fluoreszentiaren kolorea, FRET prozesuaren menpe dago.



1.4.Irudia. Diseinatu eta garatu den antena-material hibridoa (L zeolita fluoreszenteak diren koloratzailez dopatuta). Handitutako irudian, koloratzaileak zeolitaren kanal batetan zehar hartzen duten kokapena eta orientazioa ikusi daiteke. Koloratzaile bakoitzak espektro elektromagnetikoaren tarte ezberdineko argia absorbatzen du, eta molekulen arteko ondoz-ondoko energia transferentziaren (FRET) bidez, energia, hartzailetik emailerara garraiatzen da. Azken energia hartzaileak jasotako energia guztia ikusgai eremuaren alde gorrian emititzen duelarik.

2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

Atal honetan, antena artifizial bezala erabili daitekeen material fotoaktiboaren garapenaren nondik norakoak ageri dira. Lehendabizi, antena artifizial moduan joka dezakeen material fotoaktiboa (koloratzailez dopaturiko L zeolita material hibridoa) garatzeko erabili diren materialak zehazten dira haien ezaugarri nagusienak azalduz (2.1. atala). Ondoren, laginen prestaketarako jarraitu diren urrats esperimentalak ageri dira (2.2. atala), koloratzaileen propietate fotofisikoen analisia burutzeko egin diren disoluzioen prestaketekin hasiz (2.2.1. atala), koloratzaileen arteko nahasteekin jarraituz (2.2.2. atala), eta L zeolitaren nanokanaletan koloratzaileen barneraketarekin bukatuz (2.2.3. atala). Azken zatian, berriz, solido zein likido egoeran dauden laginen analisi fotofisikorako eta mikroskopikorako erabili diren teknika instrumentalak ageri dira (2.3. atala).

2.1. MATERIALAK

Antena sistema artifizial moduan joka dezakeen materiala lortu ahal izateko, alde batetik, argia ikusgai eremuaren alde ezberdinetan absorbatu eta emitituko duten osagaiak behar dira, gune fotoaktibo bezala jokatu dutenak hain zuzen ere.^{20,21} Funtzio hau betetzeko fluoroforo organikoak (koloratzaileak) erabiliko dira. Bestetik, koloratzaile hauei babes emango dien ostalari bat behar da. Kasu honetan, ez-organikoa den L zeolita aluminosilikatoa erabili delarik.²²

2.1.1. L Zeolita (ZL)

Zeolitak, mikroporotsuak eta mikrokristalinoak diren material ez-organikoak dira. Barrunbe edo kanalak osatzeagatik ezaugarritzen dira, hauen barnean tamaina ezberdineko molekulak ostatzeko ahalmena dute.²³ "Zeolita" terminoak *zeo* eta *lithos* hitz grekoetan du jatorria, "irakiten duen harria" esan nahi duena. 1756. urtean, A. Fredrick Cronstedt suediar kimikari eta mineralogoak materiala berotu, eta ur-lurrun kantitate handia askatzen zela behatu ondoren izendatu zuen. Ur-lurrunaren askapena materialaren poroen barnean adsorbatuta geratzen den uraren ondorioa da.²⁴ Zeolitei "molecular sieves"²³ ere deritze, haien poroen edo barrunbeetan

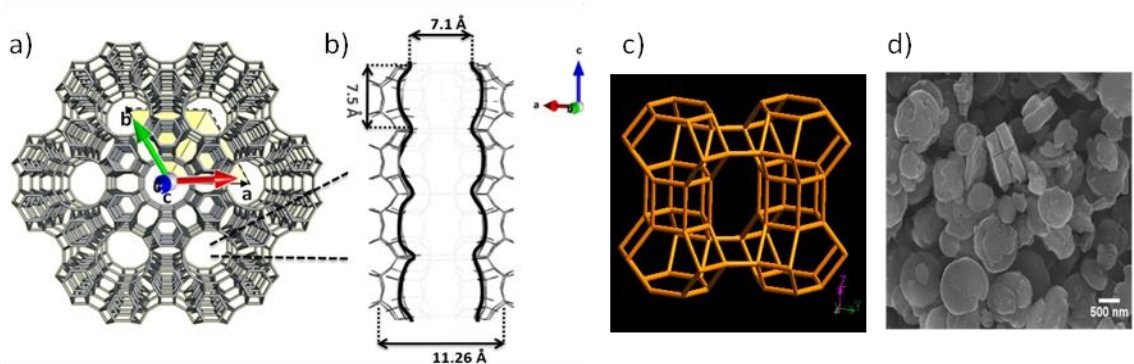
molekula ezberdinak sartu daitezkeelako, molekulek duten tamainaren arabera. Beraz, zeolitak banaketa zein erauzketa prozesuetarako aproposak dira.

Naturan mineral moduan mota ezberdinak aurkitu daitezkeen arren, komunitate zientifikoak oinarritzko kimika zein teknologia esparruan erabiltzeko, material hauen sintesia burutu du. Gaur egun, egitura eta geometria ezberdina aurkezten dituzten 191 zeolita mota erregistratuta daude, eta zeolita naturalen artean 40 egitura baino gehiago ezagutzen dira.²³

Erregistratuta dauden artean, L Zeolita (ZL) edo Linde L-motako zeolita (LTL) moduan ere ezagutzen dena, simetria hexagonala azaltzen duen aluminosilikato kristalinoa da¹⁸ (2.1.a. Irudia). Erpinetako SiO_4 eta AlO_4 tetraedroak euren artean ertzetako oxigenoa partekatuz lotzen direnean, “kankrinita kaiola” bezala ezagutzen den hiru dimentsioko egitura lortzen da. Tetraedroetan silizioa aluminioagatik ordezkaturia izaten bada, egitura negatiboki kargatuta geratzen da, eta honen ondorioz, tetraedroaren karga orekatu behar da. Monobalenteak diren M^+ katioiak erabiltzen badira aipatutako karga hori orekatzeko, ZL-ren estekiometria $\text{M}_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ da, non gelaxka unitateko dauden n ur molekula kopurua 21 den materiala guztiz hidratatuta dagoenean, eta %20-ko aire hezetasun maila dagoenean, berriz, 16 ur molekuletakoa.¹⁷ Kankrinita unitateen arteko loturen ondorioz (2.1.c. Irudia), ZL-n kanal unidimentsionalak osatzen dira c ardatzean barrena, kanalak ez daude interkonektatuta haien artean eta poroen tamaina 7.1 Å-ko zabalerakoa da (2.1.b. Irudia). Kanal hauek aurkezten duten geometriari esker, ZL-k ostalari moduan joka dezake, ioi, metal, zein molekula organiko ezberdinak ostatuz, baldin eta hauen tamaina poroetan barreiatzeko aproposa bada.²⁵

Beraz, antena sistema artifizial moduan jokatuko duen materiala lortzeko, deskribatutako ZL erabiliko da ostalari bezala. Izan ere, ZL-k dituen kanalen dimentsioak fluoroforoen tamainarekin bat datoz eta hauek ostatzeko aukera paregabea ematen dute agregazioa ekitiduz.²⁶ Gainera, koloratzaile organiko mota bat baino gehiago ostatu dezake aldi berean, koloratzaileak bata bestearen atzetik sekuentzialki barneratuz material hibridoa eratzeko. ZL-k aurkezten dituen

berezitasunen artean, aipatzekoa da bere baitan koloratzaile neutroak zein kationikoak ostatzeko aukera duela.¹⁷ Erabilera hau ez ezik, beste eremu askotan ere aplikatu daiteke, esate baterako, prozesu katalitikoetan, trukaketa ionikoetan, antena materialetan, zein biomedikuntzan.^{27,28}



2.1. Irudia. **a)** L zeolitaren egitura hexagonala goitik ikusita, dituen kanal unidimentsionalak agerian daudelarik. **b)** Kanal baten alboko bista 7.5 Å-ko dimentsioko gelaxka unitatea duena, poroaren sarrera 7.1 Å-koa da eta duen zabalera handiena 11.26 Å-koa. **c)** Kankrinita unitateen arteko lotura, kanal unidimentsionala eratuz c ardatzean zehar.²³ **d)** L zeolitaren kristalen irudiak mikroskopia elektronikoarekin bidez lortuta (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Lan honetan komertziala den *Lucidot*[®] *DISC* L zeolita mota erabili da, *Clariant* etxe komertzialak ekoiztu eta hornitutakoa. Zeolita mota hauek, leunak diren disko itxurako morfologia dute (2.1.d. Irudia). Unidimentsionalak diren kanalak gainazal basalarekiko perpendikularrak dira, eta luzera (0.2-0.4 μm inguru) diskoaren diametroa (0.5-2 μm inguru) baino txikiagoa da.²⁹

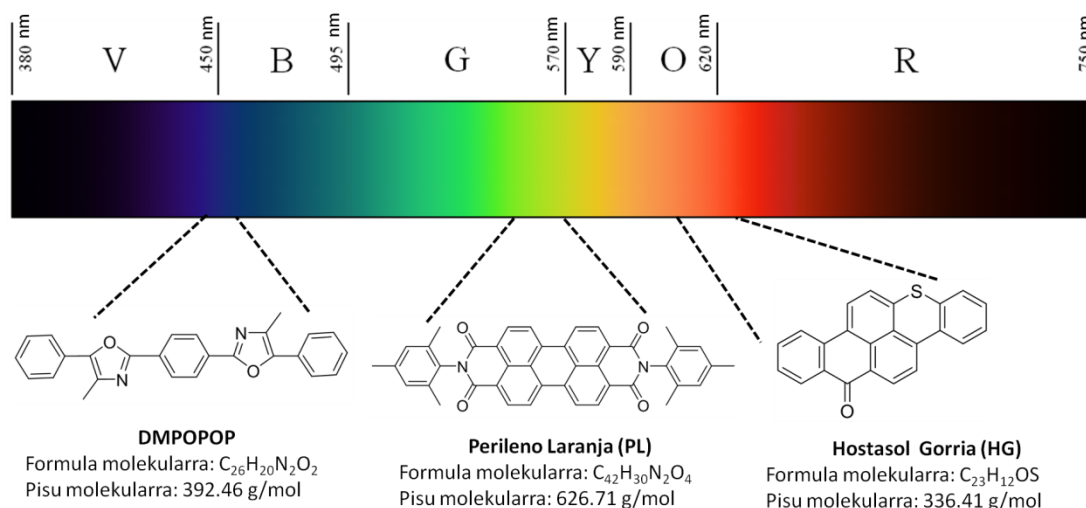
2.1.2. Koloratzaileak

Fluoreszenteak diren koloratzaileak, ikusgai eremuan eraginkortasunez absorbatzen eta emititzen duten konposatuak dira. Propietate fluoreszente hauek dituzten koloratzaileei, fluoroforo edo fluorokromo deritze.³⁰

Lan honetan ultramore-ikusgai eremuan aktiboak eta elektronikoki neutroak diren hiru fluoroforo desberdin erabili dira. Alde batetik, komertzialak diren 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl) benzene dimetilatu (laburbilduz DMPOPOP), oxazol familiako koloratzailea dena,³¹ eta 14H-anthra [2,1,9-mna]thioxanthen-14-one (Hostasol

Gorria bezala izendatzen dena, HR laburdurarekin adieraziko da)³⁰ erabili dira, Sigma-Aldrich eta Clariant etxe komertzialek hornitutakoak, hurrenez hurren. Purutasun altukoak direnez, zuzenean erabili dira, tratamendu gehigarririk jaso gabe. Bestetik, 2,9-(2,4,6-trimethylphenyl) anthra [2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']- diisoquinoline-1,3,8,10(2H,9H)tetraone (Perileno laranja bezala ezagutzen dena, PL laburdurarekin adieraziko da) koloratzailea³² erabili da. Esan beharra dago, erabilitako perilenoa sintetikoki modifikatu dela, imiden aldean molekula-egitura apur bat aldatu da, koloratzailea ostalariaren poroetan zehar errazago barreiatzeko eta elkarrekintza intermolekularrak ekiditeko. Aldaketa hau Madrilgo Complutense Unibertsitatean (UCM) M. J. Ortiz irakasleak egindakoa da.

Erabilitako koloratzaileak, bi taldetan sailkatu daitezke. Alde batetik, uhin luzera txikiagoetan absorbatzen duten koloratzaileak antenetan energia emaitzak (E) izango dira, haien zeregin nagusia argia xurgatzea delarik. Eta bestetik, uhin luzera handiagoetan absorbatzen duten koloratzaileek energia hartzaile (H) moduan jokatuko dute, material hibridoetan argiaren igorleak izango direnak (2.2. Irudia).¹⁷



2.2.Irudia. Erabilitako koloratzaileen egitura molekularrak, dagozkien formula eta pisu molekularrekin. Koloratzaileak behin L zeolitan barneratuta daudenean ikusgai espektroan xurgatzen duten uhin luzera tartea zehazten da.

2.2. LAGINEN PRESTAKETA

Lehendabizi, koloratzaile bakoitzaren disoluzioak prestatu dira, koloratzaile bakoitzaren ezaugarri fotofisikoen analisia burutu ahal izateko, eta jarraian, energia emaile-hartzaileen arteko disoluzio nahasteak egin dira, emaile-hartzaile bikoteen arteko energia-trukearen probabilitatea aztertzeko. Behin energia-trukea posiblea dela egiaztatuta, ZL-koloratzaile material hibridoaren prestaketa gauzatu da.

2.2.1. Koloratzaile disoluzioak

Koloratzaile bakoitzaren ezaugarri fotofisikoak aztertu ahal izateko, disoluzio diluituak prestatu dira. Hiru koloratzaileen kasuan prozedura berdina jarraitu da. Lehenik eta behin, 10^{-3} M-eko disoluzio amak prestatu dira, kasu guztietan pisatutako gutxieneko koloratzaile kantitatea 1 mg-koa izanik, Sartorius Secura® 125-1S balantza analitikoan (± 0.01 mg), eta 25 mL diklorometanotan (maila espektroskopikoa, *Scharlab*) disolbatuz. Ezaugarri fotofisikoak neurtzeko, baldintza diluituetan lan egin da, barneko iragazketa edo berabsortzio/beremisio eta agregazio fenomenoak ekiditeko, eta horretarako, 25 cm^3 -ko eta 2×10^{-6} M inguruko disoluzio diluituak prestatu dira dagokion disoluzio amatik abiatuz.

2.2.2. Energia emaile-hartzaileen arteko nahasketak disoluzioan

Emaile-hartzaile bikoteen arteko energia-trukearen probabilitatea aztertzeko, aurreko atalean prestatutako disoluzio ametatik (10^{-3} M) abiatuz, koloratzaile emaile-hartzaile erlazioa 1:1 duten 5×10^{-4} M-ko bi disoluzio ezberdin prestatu dira diklorometanotan. Bi kasuetan DMPOPOP-a erabili da energia emaile moduan, beraz, lehenengo disoluzioan DMPOPOP-ari PL gehitu zaio, azken hau energia hartzailea izanik, eta bigarrenean, berriz, HR gehitu da. Behin bi disoluzio hauek prestatuta, nahaste kontzentratuen propietateak aztertu ez ezik, nahaste diluituen propietateak ere aztertu nahi direnez, aurreko disoluzio hauen 1:10 diluzioak egin dira 5×10^{-5} M-eko disoluzio berriak lortuz. Era berean, azken disoluzio hauen 1:10 diluzioak egin dira 5×10^{-6} M-eko disoluzioak lortzeko. Modu honetan, koloratzailearen kontzentrazioaren eragina, hau da, distantzia intermolekularrek, energia-trukearen eraginkortasunean duten eragina aztertu da.

2.2.3. ZL-koloratzaile material hibridoaren prestaketa

2.2.3.1. Aurretratatamendua. Zeolita kanalen pH-aren egokitzapena.

Koloratzaileak zeolitan sartu aurretik, ostalari ez-organikoak aurretratatamendu bat jaso behar du, hots, ZL-ren kanalen pH-a egokitu behar da. Zeolitetako poroak azidotasun handia izateagatik ezaugarritzen dira protoien kontzentrazio handia dela eta. Kanalen pH-a egokitzean, azido-base orekak ekiditen dira eta koloratzaileen ezaugarri espektroskopikoak mantenduko dira behin kanaletan barneratuta daudenean. pH-a egokitzeko, zeolitaren barneko protoiak 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide katioiekin (Sigma Aldrich) elkartrukatu dira.

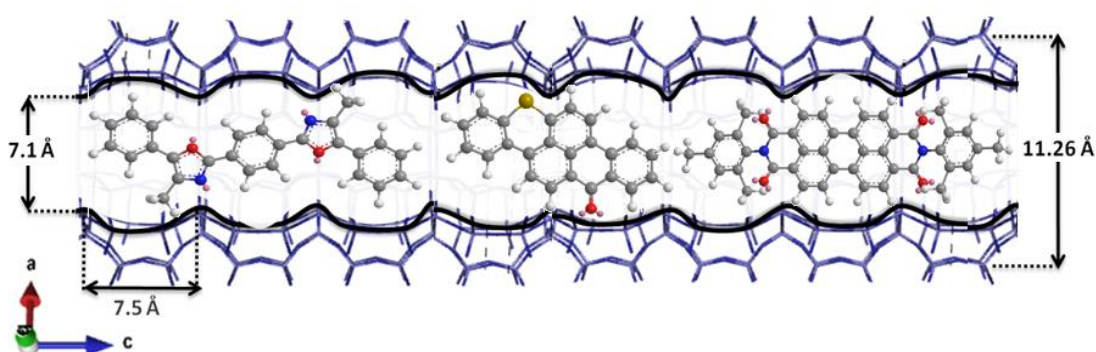
Honetarako, lehendabizi, imidazolaren suspentsioa prestatu da Milli Q (Millipore) uretan, 20 mg imidazola 100 mL Mili Q uretan disolbatuz. Behin imidazolaren suspentsioa izanda, 500 mg zeolitari, suspentsio hau gehitu zaio, eta 5 minututan zehar ultrasoinu bainuan (VWR USC-TH modeloa) sonikatu da. Jarraian, suspentsioa ilunpetan eta inguruneke tenperaturan 4 orduz irabiatzen utzi da. Lortutako esekidura 10 minututan zehar zentrifugatu da 12.000 rpm-tan (Jouan C422). Solidoa berreskuratzeko, likidua kendu eta solidoaren garbiketa burutu da, solidoari Milli Q ura gehituz eta beste behin 10 minututan zehar zentrifugatuz 12.000 rpm-tan. Solidoa isolatu eta 12 orduz 45°C-tan berotu da guztiz lehortzeko. Lehortutako solidoa birrindu da eta imidazolez trukaturako zeolita lortu da. Imidazol katioia protoiez ordezkatu ezean eta koloratzaileak zeolitan zuzenean dopatuz gero, koloratzailearen fotofisika guztiz aldatuko zen, gainera, baliteke ingurune hain azidoan egotean koloratzailea degradatzea.

2.2.3.2. L zeolitan dopatuko den koloratzaile kargaren estimazioa

Aukeratutako koloratzaileen tamaina (zeharkako ardatzen neurria 6-7 Å-koa denez) aproposa da c-ardatzean zehar orientatzen diren kanaletan sartzeko (poroaren sarrera 7.1 Å-koa baita, 2.3. Irudia). ZL-ren kanaletan sartu nahi den koloratzaile kantitatea (karga) determinatzeko, fluoroforoen dimentsio molekularrak eta zeolitan okupatzen duten gelaxka unitate kopurua kontuan hartu dira. Modu honetan koloratzaile bakoitzaren adsortzio gunea kalkulatu daiteke, hau da, zenbat gelaxka

okupatzen dituen. ZL-k dituen gelaxka unitatearen datuak zeolita egituren datu-basetik (International Zeolite Association, IZA)⁷ eskuratu dira, bere balioa 7.5 Å-koa da (2.3. Irudia). Beraz, kontuan hartuz HR koloratzailearen luzera 11.3 Å –koa dela, zeolitararen kanalen 2 gelaxka unitate beteko ditu. DMPOPOP eta PL luzeagoak diren molekulak direnez (16.6 Å eta 21.4 Å hurrenez hurren), zeolitararen kanalen 3 gelaxka unitate beteko dituzte. ZL-k dituen gelaxka unitate molak (n_{gu}), bere masa ($m(ZL)$) eta pisu molekularrarekin ($Mw=2883$ g/mol) determinatu da 2.1. Ekuazioa erabiliz.

$$n_{gu} = m(ZL) / Mw \quad (2.1)$$



2.3. Irudia. Koloratzaile molekulak (3D egitura) zeolita kanalean barneratuta daudenean betetzen dituzten gelaxka unitateen arabera. Kanalaren albo bietan, egitura handiagoa aurkezten duten koloratzaileak daude, ezkerrean DMPOPOP eta eskuinaldean, berriz, PL, 3 gelaxka unitate betetzen dutelarik. Kanalaren erdian, tamaina txikiagoko HR ageri da, 2 gelaxka unitate betetzen dituena.

Behin laginean dauden gelaxka-unitateak (n_{gu} moletan) determinatuta, eta koloratzaile bakoitzak beteko dituen gelaxkak (x) ezagututa, ZL laginean koloratzaile bakoitzerako dauden adsortzio guneak ($n_{koloratzaile}$) determinatu dira (koloratzailearen %100-ko karga teorikoari dagokiona) 2.2. Ekuazioa erabiliz.

$$N_{koloratzaile} = n_{gu} / x \quad (2.2)$$

Beraz, gehitu den koloratzaile kantitatea bete nahi diren adsortzio guneen arabera estimatu da. Fluoroforoak zeolitararen kanaletan sekuentzialki gehitu nahi direla kontuan hartuz, bigarren eta hirugarren koloratzaileentzat lekua uztea ezinbestekoa da lortu nahi den energia transferentzia egoteko. Hau jakiteko, laginean dauden kanal

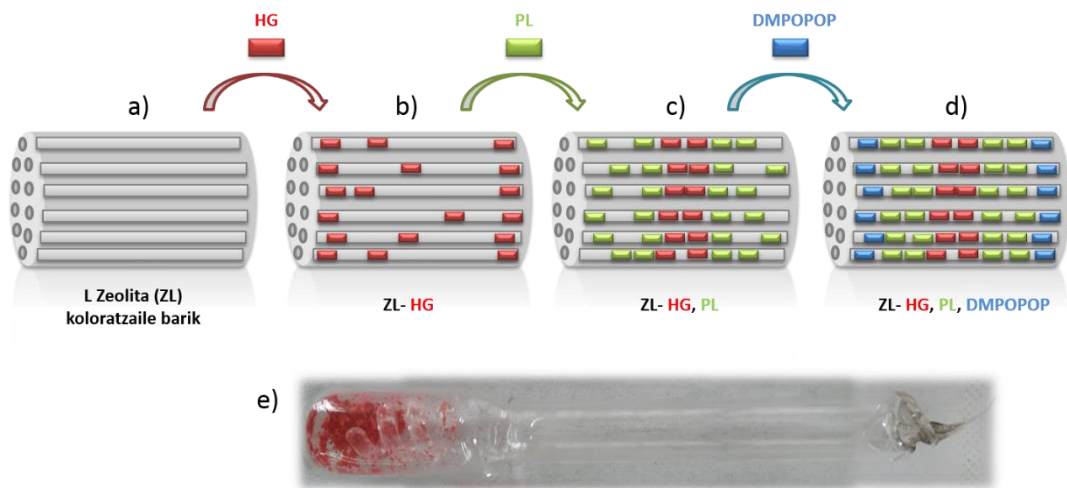
kopurua (N_{kanal}) ezagutzea beharrezkoa da, bere diametroarekin (d) determinatu dena 2.3. Ekuazioa erabiliz.

$$N_{\text{kanal}} \approx 0.265 \cdot d^2 \quad (2.3)$$

2.2.3.3. Koloratzaileen dopaketa L zeolitan

Aurreko hau jakinda, koloratzaileak banan-banan eta era sekuentzian dopatu dira aurretiaz imidazolekin egokitutako zeolitan (2.4. Irudia). Koloratzaileen txertaketa hutsean burutu da, tenperatura altuko adsortzioaren bitartez. Horretarako, lehendabizi, 50 mL-tako matrize borobil batean dagokion ZL (pH-a egokituta duena), lortu nahi den kargarako koloratzaile kantitate zehatza eta diklorometanoa (erabili den ZL kopuruarekiko %10-a CH_2Cl_2 gehitu da, hau da, 300 mg ZL gehitu badira, 30 mL CH_2Cl_2) gehitu dira. Nahastea 3 minututan zehar ultrasoinu bainuan (VWR USC-TH modelo) sonikatu da inguru tenperaturan, suspentsio bat lortuz. Disolbatzailea hutsean lurrinarazi da, eta lortutako solidoa birrindu eta anpoila batean (2.4.e. Irudia) sartu da. Anpoila 12 orduz hutsean utzi da, solidoan gera daitekeen ur guztia lurrinarazteko eta adsortzio guneak koloratzailearentzat libre uzteko. Ondoren, anpoila hutsean dagoen bitartean butano eta oxigenozko soplete baten bidez zigilatu eta labe birakarian (Linn High Therm FDHK-25/150/1100 modelo) sartu da. Bertan, koloratzailearen sublimazioa burutu da, L zeolitaren poroetan barneratu delarik difusio prozesuaz lagunduta. Esan beharra dago, anpoilak kiribil bat duela barnean (2.4.e. Irudia), ematen diren biraketei esker zeolitaren dispartzioa errazten duena, eta beraz, koloratzaileen barneraketa zeolitan faboratuz. Anpoila labean egon den denbora eta labearen tenperatura koloratzailearen arabera aldatu da, koloratzailea zeolitaren poroetan barneratzeko adina denbora eta tenperatura jarritz, baina koloratzailearen degradazioa gerta ez dadin. Behin zeolita koloratzaileaz dopatu denean, diklorometanoa erabiliz laginaren garbiketa egin da, zeolitaren kanpoaldean fisorbatu diren koloratzaile molekulak kentzeko. Modu honetan, lortzen den sistemak soilik zeolitaren barnean edukiko ditu fluoroforo molekulak. Garbiketa ostean, lagina lehortzen utzi da 12 orduz 50°C-tan. Prozedura berdina jarraitu da L zeolita beste koloratzaileekin dopatzeko. Zeolita koloratzaile bat baino gehiagorekin

dopatzean, ondoz-ondoko antolamendu zehatza lortzen da (2.4.d. Irudia). Kasu honetan, HG koloratzaile gorria (azken energia hartzailea) sartu da lehendabizi (2.4.b. Irudia). Jarraian, PL (energia emaile/hartzaile bezala jokatuko duena) (2.4.c. Irudia) eta amaieran, DMPOPOP (lehen energia emaile) (2.4.d. Irudia). Poroen tamaina eta zurruntasuna dela eta koloratzaileak haien artean ez dira nahasten, 2.4.d. Irudian ageri den material ordenatua lortuz.



2.4. Irudia. L zeolitan koloratzaileak banan-banan eta era sekuentzialean dopatu dira, tenperatura altuko adsortzioaren bitartez, hutsean zigitatutako beirazko anpoila bat erabiliz. **a)** L zeolitaren egitura koloratzaile barik (ZL), kanal unidimentsionalak agerian daudelarik. **b)** Koloratzaile bakar batekin dopatu den sistema (ZL-HG). **c)** Bi koloratzaileekin dopatu den zeolita sistema (ZL-HG,PL). **d)** Hiru koloratzaileekin dopatutako sistema (ZL-HG,PL,DMPOPOP). **e)** Beirazko anpoila zigitatuta, kiribilarekin.

Bukatzeko, L zeolitaren kanaletan sartu den koloratzaileen karga erreala determinatu da. Horretarako, lagina garbitu ondoren lortu den soberakina UV-Vis espektroskopiaren bitartez neurtu da (zeolitaren kanpoaldean fisorbatutako koloratzaile molekula kopurua determinatzeko). Erabilitako zeolitaren masatik eta karga teorikoa ezagutuz zeolitaren molak kalkulatu dira, eta hortik, sartu ez den koloratzaile kopurua determinatu da. Bukatzeko, estrapolazioa eginez, zeolitaren barnean sartu den koloratzaile kantitatea (karga erreala) determinatu da.

2.3. TEKNIKA INSTRUMENTALAK

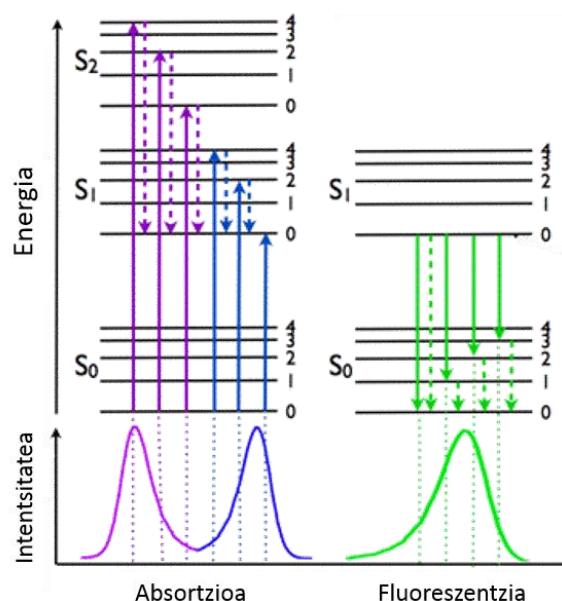
Teknika instrumentalen artean, batez ere absortzio eta fluoreszentzia teknika espektroskopikoak, eta mikro-espektroskopia fluoreszentea erabili dira lagin solido zein likidoen ezaugarri fotofisikoak aztertzeko.

Absortzio espektroskopia edo ultramore-ikusgai (UV-Vis) espektroskopia moduan ere ezagutzen dena, molekula batek fotoiak xurgatzeko duen ahalmena neurtzen du. Izan ere, argi mota honen energiak bi maila elektronikoen arteko diferentziarekin bat datorrenean trantsizio elektronikok sortarazten ditu.¹⁰ Absortzio hau neurtzeko Varian Cary 4E modeloko espektrofotometroa erabili da (2.7.a. Irudia). Koloratzaileen absortzio espektroak lortu baino lehen dagokion disolbatzailearekin base lerroak erregistratu dira, disolbatzaileak absorbantzia izan dezakeen eragina deuseztatzeko. Jarraian, lagina argizatzen da, eta uhin luzera bakoitzaren intentsitatea neurtzen da lagina igaro aurretik (I_0) eta ondoren (I). Espektrofotometroak, laginak absorbatu duen argia neurtzen du transmitantziaren ehuneko (I/I_0) moduan, edo absorbantzia (transmitantziaren logaritmo negatiboa) moduan. Lagin baten absortzio ahalmena, sustantziaren kontzentrazioaren proportzionala da Beer-Lambert legeak (2.4. Ekuazioa) esaten duen moduan.¹⁰

$$\log (I/I_0)_\lambda = A_\lambda = \epsilon_\lambda \times c \times l \quad (2.4)$$

Non I_0 , λ uhin luzeran laginean induzitutako argi intentsitatea den; I , λ uhin luzeran laginean zehar transmititu den argi intentsitatea; A_λ , λ uhin luzerako absorbantzia den; ϵ_λ , λ uhin luzeraren absortzio koefizientea; c , kromofoaren kontzentrazioa eta l , bide optikoa den.

Energia egokia duen fotoi baten absortzioak, oinarritzko egoera batetik kitzikatutako egoera batetara trantsizio elektronikoki bat eragiten du. Behin molekula elektronikoki kitzikatuta dagoen maila batean dagoenean, energia disipatzen da molekula bere hasierako egoerara bueltatuz. Prozesu hauek Jablonsky diagramaren (2.5. Irudia) bitartez irudikatu daitezke.



2.5. Irudia. Jablonski diagrama sinplifikatua, ezkerreko diagraman elektroien baten kitzikapena azaltzen da, fotoi baten absorptzioa oinarritzko egoeratik (S_0) altuagoa den egoera batetara (S_1 edo S_2) emanaz. Fluoreszentzia, berriz, eskuineko diagraman behatzen da S_1 -en oinarritzko mailatik abiatuz oinarritzko egoerara (S_0) bueltatzen denean, fotoi bat askatzen deneko prozesua izanik. Gezi etenak ez-erradiatzaileak diren trantsizio elektronikoak (hala nola barne konbertsioa) adierazten dituzte eta, gezi arruntak, ordea, trantsizio elektroniko erradiatzaileak.

Erreakzio fotokimikorik ez daudenean, kitzikatutako egoeraren energia bi bide ezberdinengatik galdu daiteke: bide erradiatzailea eta ez-erradiatzailearen bidez. Bide erradiatzailean, energiaren galera dago eta argia igortzen da (2.5. Irudia). Fotoia kitzikatutako lehen singlete egoeratik oinarritzko egoerara doanean, askatzen den argiari fluoreszentzia deritzaio.¹⁰ Igorpen hau neurtzeko Edinburgh Instruments (FLSP920 modelo) espektrofluorimetroa erabili da (2.6.b. Irudia).



2.6. Irudia. a) Izpi bikoitzeko UV/VIS Varian Cary 4E espektrofotometroa b) Edinburgh Instruments (FLSP920 modelo) espektrofluorimetroa

Kitzikatutako egoeraren energia erradiatzaileak ez diren bideengatik disipatu daiteke ere, kasu honetan, fotoien emisioa eman gabe. Hurrengo mekanismoen bidez gertatu daiteke: beroaren askapenaren bidez (barneko konbertsioa, energia mailen multiplizitatea berdina bada edo sistemen arteko gurutzaketa, energia mailen multiplizitatea desberdina bada), disolbatzailearen molekulekin interakzioen bidez, beste molekulekin kolisionatzean edo beste kromoforo bati erresonantzia bitartez energia transferitzean.¹⁰ Azken prozesu hau da lan honen gakoa, arestian azaldu den bezala.

Fluoroforo baten etekin kuantikoa (ϕ) fluoreszentsia bezala igorri diren fotoi kopurua eta molekulak absorbatu dituen fotoi kopuruaren arteko erlazioa da (2.5.Ekuazioa).

$$\phi = \frac{\text{Igorritako fotoi kopurua}}{\text{Absorbatutako fotoi kopurua}} \quad (2.5)$$

Beraz, fluoroforo baten etekin kuantikoa 1.0 denean, fluoreszentsia moduan igortzen ditu absorbatutako fotoi guztiak.

Fluoreszentsiaren etekin kuantikoak kalkulatzeko erreferentzia moduan koloratzaile bakoitzari dagokion koloratzaile komertzial (ϕ balio ezaguna duena) egokiak erabili dira. Hauek modu egokian aukeratzeko, kontuan hartu behar da erreferentziak lagina kitzikatzen duen uhin luzera tartean absorbatu eta laginaren igorpen eremua antzekoa izan behar duela.¹⁰ Esandako hau kontuan izanik, DMPOPOP-aren koloratzailearen disoluzioarentzat, ikuskor eremuaren zonalde urdinean dagoenez, kumarina 1 ($\phi_{\text{ref}} = 0.75$) erabili da etanoletan. Eremu gorriago batean ageri diren PL eta HR koloratzaileen disoluzioentzat, berriz, PM 567 ($\phi_{\text{ref}} = 0.84$) erabili da etanoletan.

Etekin kuantikoa erdibizitza-denboraren (τ) funtzioan adierazi daiteke ere (2.6.Ekuazioa). Fluoroforo baten erdibizitza-denbora, molekula egoera kitzikatuan geratzen den denboraren batazbestekoa da. Egoera kitzikatuaren energia galera erradiatzaileak eta ez-erradiatzaileak diren prozesuen ondorioa da. Beraz, erdibizitza-denbora erradiatzailea den abiadura konstantearen (k_r) eta ez erradiatzaileak diren prozesuen (k_{nr}) baturaren alderantzizkoa da, 2.7. Ekuazioan zehazten den bezala.

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau \quad (2.6)$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.7)$$

Fluoreszentzia desaktibazio kurbak erregistratzeko, aurreko erabilera anitzeko FLSP920 tresna erabili da, denborarekin korrelazionatutako fotoi-kontagailu kuantikoko teknikaren bidez (TC-SPC, Time-Correlated Single Photon Counting). Laginaren kitzikapena, uhin luzera sintonizagarria duen laser pulsatua (40 ps) erabiliz (Fianium) egin da. Beraz, kitzikapena absortzio espektroaren maximoan finkatu da eta emisioa, berriz, fluoreszentzia espektroaren maximoan monitorizatu da. Erdibizita-denbora, doitze esponenzialaren bitartez lortutako zuzenaren maldatik estrapolatu da, lehendabizi Ludox suspentsio koloidal baten bidez laserraren seinalearen eragina baztertu delarik. Doiketa ontzat eman da chi-square parametro estatistikoa (χ) 1.3 baino txikiagoko balioa izan duenean eta hondarren banaketa homogeneoa izan denean.¹⁰

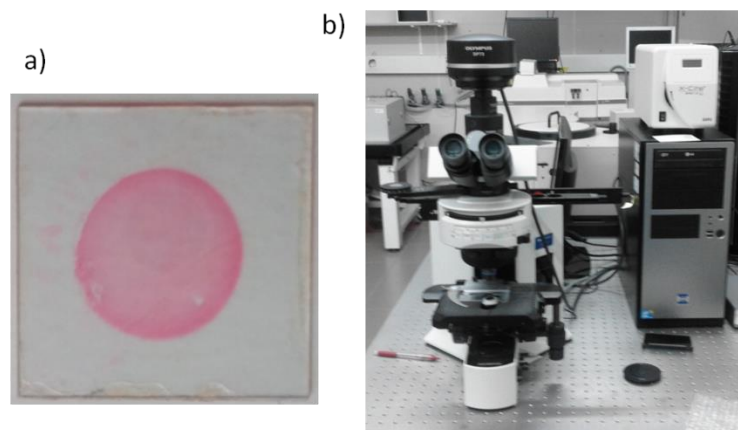
Koloratzaile bakoitzaren, zein nahaste bikoteen disoluzioen absortzio eta fluoreszentzia espektroak eta desaktibazio kurbak eskuratzeko kuartzozko kubetak erabili dira. Hala ere, koloratzailearen kontzentrazioaren arabera bide optiko desberdineko kubetak erabili dira. Disoluzio diluituetan (5×10^{-6} M) 1 cm-ko bide optikodun kuartzozko kubetak erabili dira. Kontzentratuago dauden nahasteen (5×10^{-5} M) espektroak neurtzeko, berriz, 1 mm-ko bide optikodun kuartzozko kubeta erabili da, eta azkenik, nahaste kontzentratuenen (5×10^{-4} M) espektroak, 0.1 mm-ko kuartzozko kubetarekin neurtu dira. Azken bi kasu hauetan, fluoreszentzia espektroak konfigurazio frontalean (eta ez angelu zuzenean ohikoa den bezala) neurtu dira, berabsortzio /beremisio prozesuen eraginak murrizteko.

Lagin solidoen (koloratzailez dopaturiko L zeolita) kasuan, neurketak aurreko espektrofotometroan (FLSP920 modeloa) egin dira. Baina kasu honetan neurketa egin ahal izateko lagin solidoa porta batekin estali da. Horretarako, lehendabizi, hautsaren 1 mg diklorometanotan suspenditu da (1mg/1mL), eta suspentsio honen

200 μ L xiringatu dira beirazko porta baten gainean, forma zirkularreko patroia bat lortuz. Jarraian, lurruntzen utzi eta behin solidoa sikatuta, olio espektroskopikoaren tanta bat gehitu eta bigarren porta batekin estali da, beira-hautsa-olio-beiraz osatutako *sandwich*-a lortuz (2.7.a. Irudia). Konposite hau egokia da errefrakzio indizeen arteko aldea berdintzeko (airea eta solidoaren artekoa), izan ere, zeoliten kristalek argia sakabanatzen dute eta honek neurketa espektroskopikoak oztopa ditzake.

Koloratzailez dopaturiko L zeoliten fluoreszentiako irudiak koloredun CCD kamera batekin (DP72) ekipaturiko mikroskopio optikoaren (2.7.b. Irudia) bitartez erregistratu dira epi-konfigurazioan (Olympus BX51). Laginen kitzikapena Chroma markako band-pass filtroen bidez burutu da (350/50 and 470/40) eta emisioa cut-off filtroen bitartez (E400LPv2, igorpena 400 nm-tik aurrera bilduz).

Bukatzeko, zeolita kristalen morfologia eta tamaina mikroskopio elektronikoaren bidez eskuratu dira (Scanning Electron Microscope, SEM), UPV-EHU-ko ikerkuntza zerbitzu orokorretan (SGIker) neurtu dena.



2.7. Irudia. a) Beira-hautsa-olio-beiraz osatutako sandwich-a, lagin solidoen propietateak neurtzeko prestatu den konpositea. **b)** Mikroskopio optikoa (Olympus BX51).

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Hiru zatitan banatzen da. Lehen bi ataletan (3.1. eta 3.2. atalak), aukeratutako koloratzaileen ezaugarri fotofisikoak disoluzioan eta energia transferentzia (FRET) emateko egokiak diren eztabaidatzen da. Izan ere, energia emaile-hartzaileen arteko espektroen gainezarpena egon ezean, fluoroforoen arteko ondoz-ondoko energia transferentzia ez da gertatuko, lan honen gakoa dena. Azken atalean (3.3.atala) garatutako material fotoaktiboa (koloratzailez dopaturiko L zeolita material hibridoa) antena artifizial moduan erabili daitekeen edo ez eztabaidatzen da, bere propietate fotofisikoen azterketa sakonaren bitartez.

3.1. KOLORATZAILEEN EZAUGARRI FOTOFISIKOAK DISOLUZIOAN

Azpiatal honetan, 2.2.1. atalean prestatutako koloratzaile disoluzioen ezaugarri fotofisikoak (3.1. Taula eta 3.1. Irudia) aztertzen dira. Emaizta hauei esker, energia emaile-hartzaile diren koloratzaileen arteko energia transferentzia (FRET) posiblea den aurrean egingo da.

Energia emaile primario bezala DMPOPOP aukeratu da,³¹ beraz, bere zeregin nagusia argia xurgatzea izango da. Oxazol-en familiako fluoroforo honek absorzio banda intentsua erakusten du ultramore-ikusgai mugan (365 nm inguru, 3.1. Taula eta 3.1. Irudia). Banda hau kitzikatuz gero emisio urdin (430 nm-tan) distiratsua behatzen da nahiz eta molekularen egitura erlatiboki malgua izan (eraztunen arteko loturak biratu dezakete). Izan ere, barneko konbertsioa egituraren zurruntasun/malgutasunarekin lotuta dago. Oxazol honetan, eraztun aromatikoak elkar konektatuta daude lotura bakunen bidez, eta hauei esker interakzio erresonanteak ahalbidetzen dira. Egitura erresonante hauek, DMPOPOP molekulan gertatu zitezkeen konformazio aldaketak eta biraketak oztopatzen dituzte, barneko konbertsioaren probabilitatea nabarmenki murriztuz. Arrazoi honegatik, fluoroforo honen etekin kuantikoa aztertu diren koloratzaileen artean 1.0-tik hurbilen dagoena da, 0.9 balioarekin, beraz, absorbatutako fotoi ia guztiak fluoreszentzia moduan igortzen ditu.¹⁰

Energia hartzaile bezala, berriz, PL³² eta HG³⁰ aukeratu dira. PL-k absorzio zabala eta intentsua erakusten du ikusgaiko eremu berdean (525 nm inguru, 3.1.A. Irudia). Bere

banda aztertuz, egitura bibrazionalari dagozkion bi sorbaldak bereiz daitezke, absortzio espektroan 450 eta 500 nm inguruan ageri direnak, koloratzaile familia honen propietate bereizgarria dena. Dagokion emisio espektroa (535 nm-tan), absortzio espektroaren ispilu irudia denez, aipatutako bi sorbaldak ere ageri dira 575 eta 625 nm-tan kasu honetan, egitura bibrazionala mantentzen den seinalea dena. Kromoforo hau oso zurruna da eta etekin kuantiko fluoreszente handia izateagatik nabarmentzen da (3.1. Taula). Bestetik, HG fluoroforoak energia hartzaile moduan jokutzen du baita ere, perilenoaren antzeko absortzio banda duena, baina bere emisioa, tarte gorriraino desplazatzen da (585 nm-tan agertzen da, 3.1.B Irudia). Era berean, ahalmen fluoreszente altua aurkezten du (3.1. Taula) eta kromoforo honen egitura oso zurruna denez, etekin kuantiko fluoreszente handia du baita ere. Honelako egituretan, eraztun aromatikoak fusionatuta dituzten egituretan hain zuzen ere, barneko konbertsioaren probabilitatea nahiko baxua da eta egoera kitzikatuaren desaktibazioa batez ere fluoreszentiaren bidez (fotoiak igorri) gertatzen da. Gainera, erdibizitza denbora nabarmenki luzatzen da beste fluoroforoekin alderatzen badugu. Beraz, molekula egoera kitzikatuan geratzen den denboraren batzbestekoa beste kromoforo molekulena baino handiagoa da.¹⁰

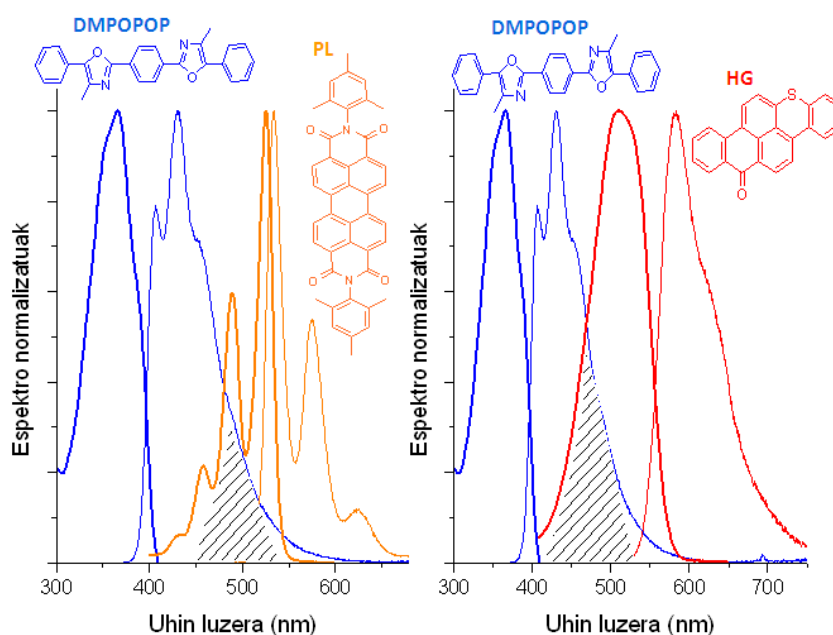
3.1.Taula. Koloratzaileen propietate fotofisikoak diklorometanotan disoluzio diluituak erabiliz (4×10^{-6} M): absortzioa (λ_{abs}) eta fluoreszentzia (λ_{fl}) uhin-luzera maximoak, absortzio molar maximoa (ϵ_{max}), fluoreszentiaren etekin kuantikoa (Φ) eta erdibizitza denbora (τ).

	λ_{abs} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	Φ	τ (ns)
DMPOPOP	366.5	3.7	431.0	0.90	1.44
PL	526.0	8.7	534.0	0.71	3.79
HG	511.5	1.9	583.0	0.72	9.35

Aukeratutako energia emaile-hartzaile koloratzaile bikoteak energia-truke prozesua (FRET) ahalbidetzeko, beste baldintza batzuen artean, emailearen emisio eta hartzailearen absortzio espektroak gainezarrita egon behar direla da. Baldintza hau ezinbestekoa da momentu dipolarren arteko elkarrekintza egoteko eta energia trukea espazioan zehar (“through space”) egoteko.⁹ DMPOPOP-PL (3.1.A. Irudia) eta

DMPOPOP-HG (3.1.B. Irudia) koloratzaile bikoteetan gainezarpen espektrala dago. Beraz, aurrean daiteke koloratzaile hauek aproposak izango direla energia-trukea (FRET) ahalbidetzeko. Hala ere, erabat egokiak diren edo ez 3.2. atalean ondorioztatuko da, koloratzaile-bikoteen arteko nahaste disoluzioak aztertzean.

Ondorioz, lortutako emaitzei erreparatuz, koloratzaile bikoteek argi sorta desberdina baina osagarria xurgatzen dutela egiaztatu da. Beste alde batetik, absortzio ahalmen (absortzio molarraren bidez neurtzen dena, 3.1. Taula) oso altua dutela ikusi da (gutxi gorabehera $> 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eguzki erradiazioa era eraginkor batean xurgatzeko ezinbesteko baldintza dena, eta etekin kuantiko fluoreszentea %70-a baino altuagoa da kasu guztietan (3.1. Taula), beraz, igorritako argia distiratsua izango da, material fotoaktiboen betebeharrei erantzuna emanez.

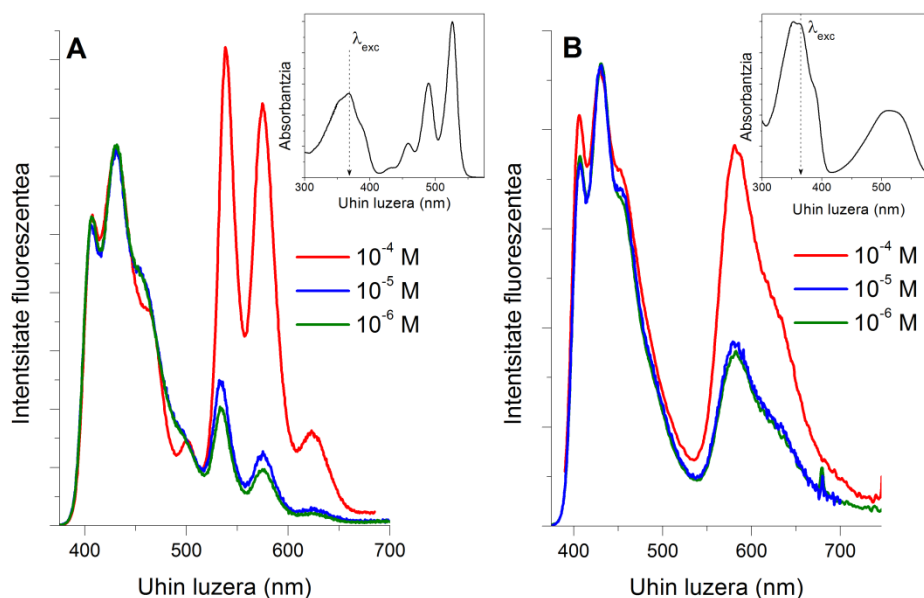


3.1. Irudia. DMPOPOP-aren, PL-ren eta HG-ren absortzio (lerro lodia) eta fluoreszentzia (lerro fina) espektrora normalizatuak diklorometanotan. Irudiak emaile(E)-hartzaile(H) bikoteen arabera antolatu dira. **A)** DMPOPOP(E) vs PL(H) **B)** DMPOPOP(E) vs HG(H). Marra beltzez gainjarpen espektrala adierazi da, emailearen emisioa eta hartzailearen absortzioaren artean energi-trukea (FRET) ahalbidetzen duena.

3.2. ENERGIA-TRUKEA DISOLUZIOAN

Aukeratutako koloratzaileak energia-trukea (FRET mekanismoaren bidez) berma dezaten hautatu dira. Prozesu honen balditzen artean ezinbestekoa da gainezarpen espektrala egotea emailearen emisioa eta hartzailearen absorptzioaren artean (3.1. Irudian ikusi daitekeen bezala). Modu honetan, energia-trukerako beharrezkoa den mekanismo ez-erradiatzailea ahalbidetzen da. Fluoroforoen propietate fotofisikoak kontuan hartuz (3.1. Taula eta 3.1. Irudia) bi bikote aukeratu dira FRET mekanismoaren bideragarritasuna egiaztatzeko; DMPOPOP-PL eta DMPOPOP-HG.

Horretarako, prestatutako nahasteak (emaile/hartzaile arteko erlazioa 1:1 dutenak) aztertu dira. Espero zitekeen bezala nahaste guztietan bi koloratzaileen presentzia detektatzen da absorptzio espektroetan (3.2. Irudian goikaldean txertatuak). Hau da, lortzen den nahastearen espektra, nahaste horrek dituen osagai guztien batuketa da. Uhin luzera baxuagoetan emailearen banda (DMPOPOP) ikusten delarik eta uhin luzera altuagoetan, berriz, hartzaileen bandak (PL edo HG).



3.2. Irudia. Koloratzaileen nahasteen **A)** DMPOPOP – PL eta **B)** DMPOPOP - HG fluoreszentsia espektro normalizatuak (emailearen emisioan) kontzentrazio ezberdinetan diklorometanotan. Nahasteen absorptzio espektroak (goikaldeko espektroak) ere erakusten dira kitzikapena (λ_{exc}) emailearen absorptzio gunean gauzatu dela adierazteko.

FRET prozesua gertatzen den egiaztatzeko, energia emaile moduan jokatzen duen koloratzailea (DMPOPOP-a bi kasuetan) selektiboki kitzikatu da, hau da, energia emaileak soilik xurgatzen duen uhin luzera batean kitzikatu da nahastea, energia hartzailea (PL edo HG) kitzikatu gabe (3.2. Irudia goikaldeko espektroak).

Disoluzio diluituetan (10^{-5} eta 10^{-6} M) energia emailearen emisioa ikusten da batez ere, bi bikoteen kasuan hartzailearen seinalea oso ahula izanik (3.2. Irudia, lerro berdea eta urdina). Hau logikoa da, izan ere, disoluzio diluituetan emaile-hartzaileen arteko distantzia intermolekularra handia da, eta ondorioz, FRET gertatzeko probabilitatea baxua. Kontzentrazioa handitzean (10^{-4} M), berriz, hartzailearen emisioa nabarmenki handiagotzen da, nahiz eta kitzikapeneko erradiazioa ez xurgatu, eta emailearen seinalea berdindu edota gaintu egiten du (3.2. Irudia, lerro gorria). Hortaz, kontzentrazioa handitzen den heinean kromoforoen arteko distantzia intermolekularra txikitu egiten da, eta gainezarpen espektrala egokia denez, energia-trukearen probabilitatea handitzen da.

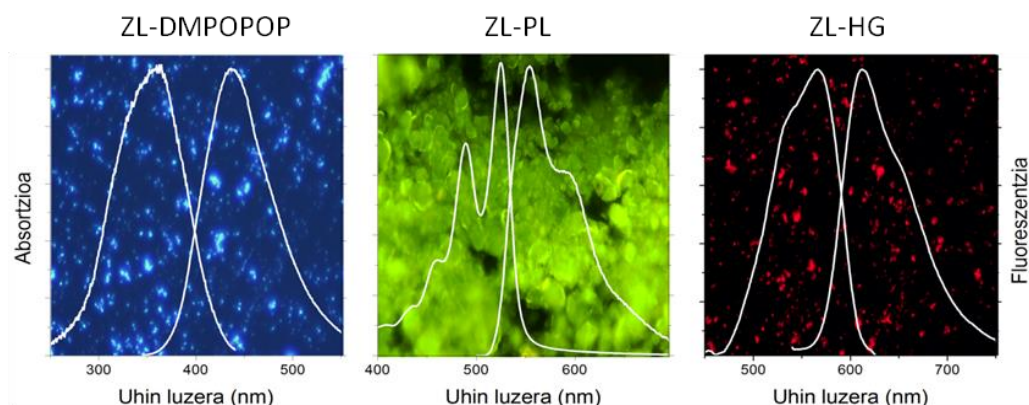
Ondorioz, bi koloratzaile bikoteek energia-trukea ahalbidetzen dutela egiaztatu da. Hala ere, aipatu beharra dago, DMPOPOP-PL bikoteak (3.2.A. Irudia) energia-truke eraginkorragoa jasaten duela DMPOPOP-HG (3.2.B. Irudia) bikoteak baino. Energia hartzailearen emisioak emailearena gaintzen baitu (DMPOPOP-HG bikotean emailearen emisioa hartzailearen seinalearekiko nagusitzen da kontzentrazio handienean ere baina, ez du beste bikoteak duen eraginkortasun hain handia). Honen arrazoia gainezarpen espektralean dago, izan ere, lehengo bikotean handiagoa denez (3.1.A. Irudia) FRET mekanismoa areagotu egiten da.

Beraz, bikote hauen disoluzioak energia transferentzia ahalbidetzeko aproposak direla frogatu da, ondorioz, aukeratutako koloratzaileak hautagai egokiak izan daitezke antena artifizial moduan joka dezakeen material fotoaktiboa (koloratzailez dopaturiko L zeolita material hibridoa) garatzeko.

3.3. ENERGIA-TRUKEA ZEOLITAREN KANALETAN

Aukeratutako koloratzaileen artean energia emaile eta hartzaileen arteko energia transferentzia bideragarria dela ziurtatu da disoluzioan zeuden nahasteetan (3.2. atala). Beraz, hurrengo urratsa molekula organiko horiek L zeolitaren poroetan barneratzean (ingurune zurrun batean) FRET mekanismoa posible den egiaztatzea da, antena-material hibridoak eskuratzeko. Horretarako, lehendabizi koloratzaile bakoitza bere aldetik L zeolitaren poroetan indibidualki barneratuta daudenean aztertu da (ZL-DMPOPOP, ZL-PL eta ZL-HG).

Koloratzaileak ondo barreiatu dira zeolitaren kanaletan zehar, koloredun hauts fluoreszenteak lortuz, fluoreszentsiazko irudietan ikus daitekeen moduan (3.3. Irudia).

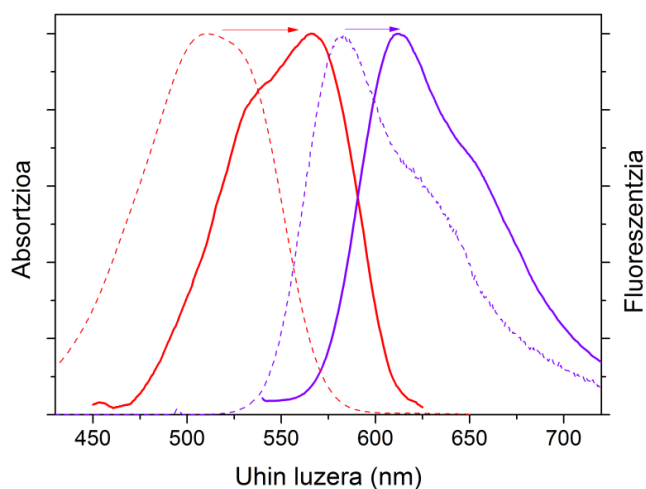


3.3. Irudia. DMPOPOP (ezkerra), PL (erdian) eta HG-z (eskuina) dopatutako L zeolitaren absortzio eta fluoreszentsia espektro normalizatuak. Espektroen atzean ageri diren argazkiak koloratzaile bakoitza zeolitan dopatzean eskuratu diren kristalen emisio irudiak dira, fluoreszentsiazko mikroskopiaren bidez erregistratuak.

Fluoroforoak zeolitaren barnean (3.3. Irudia) eta disoluzioan (3.2. Irudia) daudenean lortu diren ezaugarri espektroskopikoak alderatzen badira, oso antzekoak direla ikusi daiteke. Beraz, koloratzaileak tenperatura altuko adsortzioaren bitartez dopatu ondoren (2.2.3.3. atala) haien propietate fotofisikoak orokorrean mantentzen direla ziurtatu da kanaletako ingurune zurrun berrian. Agertzen diren aldaketa txikiak ingurune berriak duen izaera desberdinari (zurruntasuna, polaritatea) esleitu

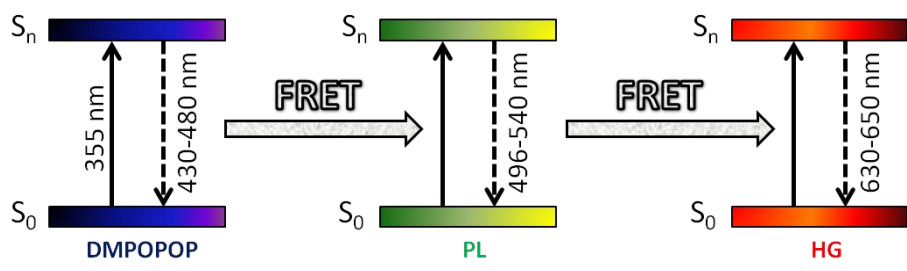
daitezke. Hori dela eta, aldez aurretik imidazolarekin egindako katioi-trukaketa (2.2.3.1. atala) ezinbestekoa da azido-base orekak ekiditeko eta azken hauek eragin dezaketen aldaketa fotofisikoak saihesteko. Aipatzekoa da, ingurune berri honen ondorioz koloratzaileen arteko distantzia oso txikia dela, eta koloratzaileen gertutasun honek interakzio intermolekularrak (adibidez agregazioa) eragin dezakeela. Hala ere, ez da banda berrien presentziarik detektatu ez absortzioan (agregatuak aldaketak nabarmenak sortu dezakete bandaren itxuran) ezta fluoreszentzian ere (antolaketaren arabera agregatu batzuk igorleak izan daitezke). Ondorioz, koloratzaile bakoitza zeolitaren barnean dagoenean, bere ezaugarri fotofisikoak mantentzen dituela egiaztatu da. Beraz, L zeolitak jokatzen duen eginkizuna berebiziko garrantzia du, izan ere, bere poro eta kanaletan hautatu diren koloratzaileak barneratzeko adina leku dago, baina agregatuak ez ditu eratzen uzten edo behintzat ez ditu barneratzen uzten haien bolumen handiagatik.

ZL-HG-ren kasua, berriz, salbuespena da. HG zeolitaren kanaletan dagoenean, banda espektralek lerrotatze batokromiko nabarmena jasaten dute (3.4. Irudia lerro lodiak) HG disoluzio ingurunean (lerro etenak) dagoen egoerarekin alderatzen bada. Bibliografian portaera hau berresten duen joera argitaratuta dago, koloratzaile honen bandak ingurune solido eta zurruntan gorrira desplazatzen direla baieztatuz.³²



3.4. Irudia. HG-ren absortzio (gorria) eta fluoreszentzia (morea) espekto normalizatutak zeolitan eta disoluzioan (lerro etenak bidez adierazita).

Egoera berri honen aurrean, materialaren diseinua hurrengo moduan burutu da (2.2.3.3. atalean zehaztu den moduan). Lehendabizi, azken energia hartzailea izango den HG-ren txertaketa egin da (bere uhin luzera tarteari dagokionez koloratzaileengandik jasoko duen argia igorriko duena eremu gorrian), ondoren, jokabide bikoitza izango duen PL-a sartu da, energia hartzaile moduan eta aldi berean emaile bezala jokatuko duena, eta azkenik, energia emaile nagusia den DMPOPOP-a gehitu da (2.4. Irudia). L zeolitareneko poro estuek hautatutako koloratzaileen antolaketa sekuentziala eta ondorengo FRET prozesua (3.5. Irudia) bermatzen dute. Era berean, kanalen zurruntasuna dela eta molekulen nahasketa ekiditen da, aurreko ordena eta antolaketa mantenduz, hau da, DMPOPOP-a zeolitareneko kanalen ertzetan, HG erdian eta bien artean PL kokatuz (2.4. Irudia).



3.5. Irudia. Garatutako antena-materialean gertatzen den ondorengo energia-truke (FRET) prozesu sinplifikatuaren irudi eskematikoa.

Hala ere, hiru koloratzaileez osatutako material hibridoa sortu aurretik, lehenik eta behin PL eta HG energia-truke eraginkorra jasateko bikote aproposa direla egiaztatuta da. Horretarako, bi koloratzaile hauek zeolitan baneratu dira era sekuentzialean, hau da, lehendabizi HG baneratu da eta honen ostean, PL. Ondoren, emisio espektroa neurtu da kitzikapena HG-k ia absorbatzen ez duen uhin luzera batean finkatuz, hau da, bereziki PL-a kitzikatuz. Lortutako espektroan, PL-ren emisioarekin batera HG-ren fluoreszentzia gorria detektatu da. Emaitza honek bi koloratzaileen arteko energia-trukea posiblea dela egiaztatzen du, hau da, PL energia emailea aproposa dela HG energia hartzaileerako.

Aurreko bikotea ondo dabilela ziurtatu ostean, antena artifizial moduan joka dezakeen material hibridoa osatzeko azken osagaia baneratu da, DMPOPOP-a hain

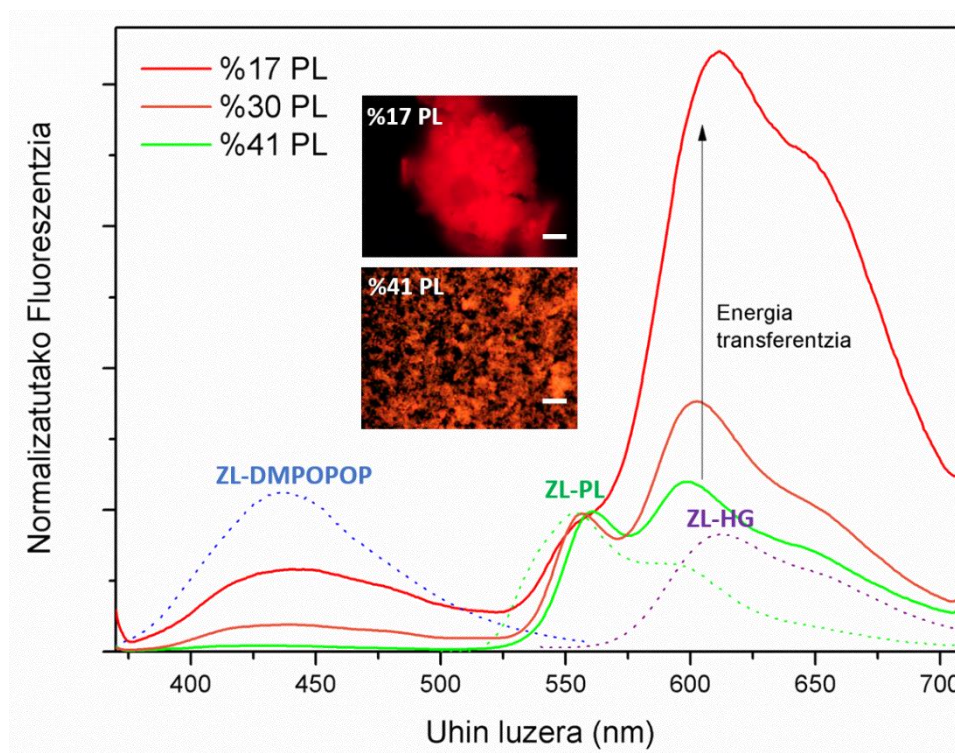
zuzen ere. PL-ren karga desberdina (%17, %30 eta %40-koa dena hurrenez hurren) duten 3 material hibrido diseinatu dira, beste bi koloratzaileen karga konstante mantenduz, DMPOPOP-a %30-ean eta HG %4-ean. 3.2. Taulan antena sistema moduan jokatuko duten materialen ezaugarri nagusiak laburbiltzen dira, hala nola, barneratuta duen koloratzaile bakoitzaren karga eta emaile/hartzaileen arteko erlazioak. Kasu guztietan absortzio espeketroak neurtzerakoan hiru banda bereizgarri behatu dira, koloratzaile bakoitzaren bandak hain zuzen ere, hauen presentzia egiaztatuz. Eremu urdinean DMPOPOP-a, berde-horian PL eta gorrian, berriz, HG. Beraz, koloratzaileak kanaletan zehar modu eraginkorrean barreiatzen direla esan daiteke, beraien ezaugarri espektroskopikoak mantenduz. Ondorioz, garatutako material hibrido hauek argia xurgatzeko ahalmen ezin hobea dutela esan daiteke. Izan ere, alde batetik, banda ahalsua dute, banda bakoitzaren absortzio molarrak altuak direlako, eta bestetik, zabala, banda horiek ultramore-ikusgai eremu osoan zehar hedatzen direlako. Beraz, ikusgai eremu osoko argia xurgatzeko ahalmena izango dute.

3.2. Taula. *Hiru antena-materialak eraikitze erabilitako koloratzaileen kargak eta emaile(E)/hartzaileen(H) arteko erlazioak kasu bakoitzerako.*

Antena-materialak	DMPOPOP (E1) (%)	PL (H1/E2) (%)	HG (H2) (%)	E1:H1/E2:H2
1	30	17	4	7.5:4.3:1.0
2	30	30	4	7.5:7.5:1.0
3	30	41	4	7.5:10.3:1.0

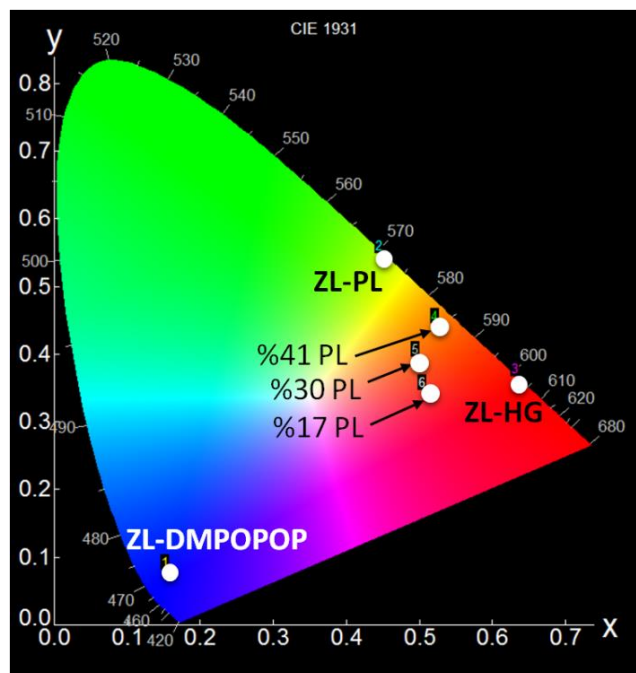
Materialaren antena-izaera egiaztatzeko emisio espeketroak ultramore gunean kitzikatuz neurtu dira, soilik DMPOPOP-ak xurgatzen duen zonaldea kitzikatuz (3.6. Irudia). Igorpen espektra aztertzerakoan DMPOPOP-aren emisioa ez da ia antzematen (gune urdinean “sorbalda” bezala agertzen da) eta banda zabal bat eskuratzen da ikuskorreko tarte berde-gorrian zehar. Azken banda zabal hau PL-ren (uhin luzera baxuetan, igorpen maximoa 550 nm inguruan) eta HG-ren emisioei (uhin luzera handiagoetan, 600 nm inguru, espektra nagusitzen den banda izanik) dagozkie (3.6. Irudia) hurrenez hurren. Beraz, energia-trukea DMPOPOP emailetik PL

hartzailera oso eraginkorra da kasu guztietan (disoluzioan behatu den bezala, 3.2. atalean), ia %100-koa izanik. Izan ere, emailearen emisioa oso ahula da, kitzikapen energia hartzailearengana transferitzen delako FRET mekanismoaren bitartez. PL-tik HG-ra gertatzen den energia-trukea aldiz oso sentikorra da PL-ren kargaren arabera. Hau da, materialak duen PL kargaren arabera FRET prozesuren eraginkortasuna aldatzen da. Materialak %41-ko PL karga duen kasuan, PL-k jasaten duen FRET bidezko desaktibazioa ez da hain nabaria eta, beraz, bere emisioa HG-rekin batera behatzen da (3.6. Irudiko espektro berdea). Ondorioz, gertatzen den energia transferentzia ez da oso eraginkorra. PL-ren karga jaisten doan heinean, berriz, energiaren transferentzia prozesuaren areagotze nabarmena detektatzen da, %17-ko kargarekin HG-ren banda PL-rekiko nagusituz (3.6. Irudiko espektro gorria).



3.6. Irudia. HG (%4) - PL (%17, 30, 41) - DMPOPOP (%30) dopaturiko L zeolita 3 laginen fluoreszentzia espektroa, eta emisio irudiak (barneko lerroak eskala adierazten du, 20 μm) 360 nm-tan kitzikatuz (DMPOPOP-k soilik xurgatzen duen tartean). Koloratzaile bakoitzaren fluoreszentzia espektroak zeolitan (lerro ez-jarriak, DMPOPOP-a urdinez, PL-a berdez eta HG-a morez) alderatzeko gehitu dira.

Eraitza hauek bat datoz CIE kromatizitate diagraman (3.7. Irudia) behatu daitekeenarekin. Garatutako material hibridoak antena artifizial moduan eraginkortasunez jokatuko du, materialean barneratuta dauden fluoroforoen artean ematen den energia-trukea handia denean. CIE kromatizitate diagrama erreparaturaz, energia-trukea eraginkorragoa izango da, materialaren emisioa HG puruaren koordinatuetatik zenbat eta hurbilago egon. Garatutako hiru antena-materialetan, energia transferentziaren eraginkortasuna, barneratuta duten PL kargaren arabera aldatzen dela ikusi da. PL kargaren gutxiagotzean energia transferentzia areagotzen dela behatu daiteke CIE kromatizitate diagraman, HG puruaren koordinatuetatik hurbilago dagoelako. Era berean, igorpen irudietan (3.6. Irudiko grafikoa txertaturiko irudietan), PL kantitate baxuena duen materialak (%17 PL) fluoreszentzia gorriagoa duela ikusi daiteke. Erabat logikoa dena, izan ere, zenbat eta energia transferentzia eraginkorragoa izan, materialaren fluoreszentzia gorriagoa izango da, HG purutik hurbilago baitago.



3.7. Irudia. Hiru antena-materialen emisioen kokapena CIE 1931 kolore eremuaren diagraman; ZL-koloratzaile bakoitzaren igorpen datuekin batera, erreferentziak izango direnak.

Energia-trukearen eraginkortasuna txikiena duen materialaren kasuan (%41 PL), berriz, kristalen emisioa laranja kolorekoa da. Beraz, zenbat eta energia-trukea eraginkorragoa izan, materialaren igorpenak kolore gorri distiratsuagoa izango du. Joera hau bibliografian bildutakoarekin bat dator, izan ere, antena efektua eraginkorra izateko, emaileen proportzioa hartzailearekiko handiagoa izateak energia-trukearen eraginkortasuna hobetzen du.³³

Beraz, orain arte lortutako emaitzak kontuan hartuz, eta 3.2. Taulako energia emaile/hartzaileen arteko proportzioak behatuz, efizientzia handiena aurkeztzen duen antena-materiala lehena dela ondorioztatu daiteke, %17 PL duena hain zuzen ere. Izan ere, emaile primarioa den DMPOPOP-tik hurrengo hartzaileenganako erlazioaren aldea gradualki jaisten doa (7.5 DMPOPOP: 4.3 PL: 1 HG), PL-ak bigarren emaile bezala jokatzen duela ahaztu barik. Beraz, honek HG-rekiko karga altuagoa izateak energia transferentziaren eraginkortasuna areagotzea dakar. Beste bi antena-materialen kasuan, berriz, PL-aren proportzioa DMPOPOP-arekiko berdina (2. Antena-materiala, 7.5 DMPOPOP:7.5 PL:1.0 HG) edota altuagoa denez (3. Antena-materiala, 7.5 DMPOPOP:10.3 PL:1.0 HG), energia transferentziak behera egiten du, arestian ondorioztatutakoarekin bat datorrena.

Beraz, diseinatutako material fotoaktibo hauek azaltzen duten antena efektuaren bitartez, argia edozein ultramore-ikusgaiko gunean xurgatuta ere, HG-ren emisio gorria berreskuratzen da, ondoz-ondoko FRET prozesuari esker.

4. ONDORIOAK

L zeolitaren nanokanalak koloratzaile egokiekin dopatzea estrategia aproposa da antena artifizialak garatzeko. Ingurune zurrun honek koloratzaileak euren artean hurbiltzen ditu energi-trukea areagotuz, bestetik, fluoreszentzia desaktiba dezaketen agregazioa bezalako fenomenoak ekiditzen ditu, eta gainera, molekulak orientazio eta distribuzio finko batean ordenatzen ditu.

DMPOPOP-a, Perileno Laranja eta Hostasol Gorria ondo barreiatzen dira unidimentsionalak diren kanaletan zehar eta fluoroforoek aurkezten duten banda espektral intentsu eta bateragarriek, argiaren xurgapen eraginkorra bermatzen dute ultramore-ikusgai eremuetan zehar. Ondorioz, materialaren ertzetan xurgatzen den argi ultramorea (DMPOPOP molekulen bidez), energi-trukeari esker poroetan zehar garraiatu ahal da eta Perilenoaren bitartez kanalen erdialdean aurkitzen den Hostasol-arengana heltzen da, azken hau argi igorlea izanik. Konfinamenduak prozesu honen bideragarritasuna ziurtatzen du, ondoz ondoko energia jauzi eraginkorrak sustatzen baititu azken energia hartzailera iristeko. Beraz, FRET prozesuari esker, UM-ikusgai eremuetan bildutako argi guztia Hostasol molekulek bereganatu dezakete energia transferentziaren bidez, azkenean emisio gorria eskuratuz. Are gehiago, material hibridoaren emisioa modulatu daiteke eremu laranjaetik gorrira, energia emaile/hartzaileen arteko erlazio doituz. Izan ere, Perilenoaren kontzentrazio txikitu ahala, FRET prozesua eraginkorragoa da, Hostasolaren emisio gorria nabariagoa da eta, beraz, nanomaterialaren antena propietatea hobetzen da.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] El-Khouly, M. E.; El-Mohsnawy, E.; Fukuzumi, S. *J. Photochem. Photobiol. C*. 2017, *31*, 26-83.
- [2] Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inor. Chem.* 2005, *44*, 6802-6827.
- [3] Garg, P.; Ghatmale, P.; Tarwadi, K.; Chavan, S. *Biomimetics*. 2017, *2*, 7 (1-25).
- [4] Fassioli, F.; Dinshaw, R.; Arpin, P. C.; Scholes, G. D. *J. R. Soc., Interface*. 2014, *11*, 1-22.
- [5] Benniston, A. C.; Harriman, A. *Materials Today*. 2008, *11*, 26-34.
- [6] Scholes, G. D.; Mirkovic, T.; Turner, D. B.; Fassioli, F.; Buchleitner, A. *Energy Environ. Sci.* 2012, *5*, 9374-9393.
- [7] Mirkovic, T.; Ostroumov, E. E.; Anna, J. M.; van Grondelle, R.; Govindjee; Scholes, G. D. *Chem. Rev.* 2017, *117*, 249-293.
- [8] Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; van Grondelle, R. *Nat. Chem.* 2011, *3*, 763-774.
- [9] Olaya-Castro, A.; Scholes, G. D. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2011, *30*, 49-77.
- [10] Shanker, N.; Bane, S. L. *Methods in Cell Biology*. 2008, *84*, 213-242.
- [11] Calzaferri, G.; Méallet-Renault, R.; Brühwiler, D.; Pansu, R.; Dolamic, I.; Dienel, T.; Adler, P.; Li, H.; Kunzmann, A. *ChemPhysChem*, 2011, *12*, 580-594.
- [12] Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Warnan, J. *Energy Environ. Sci.* 2013, *6*, 2041-2052.
- [13] Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* 2007, *107*, 1324-1338.
- [14] Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarstrom, L. *J. Phys. Chem. C*, 2008, *112*, 9530-9537.
- [15] Dienel, T.; Bauer, C.; Dolamic, I.; Brühwiler, D. *Solar Energy*, 2010, *84*, 1366-1369.
- [16] Gartzia-Rivero, L.; Bañuelos, J.; López-Arbeloa, I. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2015, *34*, 515-556.
- [17] Calzaferri, G.; Huber, S.; Maas, H.; Minkowski, C. *Angew. Chem.* 2003, *42*, 3732-3758.

- [18] Ohsuna, T.; Slater, B.; Gao, F.; Yu, J.; Sakamoto, Y.; Zhu, G.; Terasaki, O.; Vaughan, D. E. W.; Qiu, S.; Catlow, C. R.; *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 5031-5040.
- [19] Devaux, A.; Calzaferri, G.; Miletto, I.; Cao, P.; Belser, P.; Brühwiler, D.; Khorev, O.; Häner, R.; Kunzmann, A. *J. Phys. Chem.* 2013, *117*, 23034–23047.
- [20] Minkowski, C.; Pansu, R.; Takano, M.; Calzaferri, G. *Adv. Funct. Mater.* 2006, *16*, 273-285.
- [21] Tao, Y.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.* 2006, *106*, 896-910.
- [22] Larlus, O.; Valtchev, V. P.; *Chem. Mater.* 2004, *16*, 3381-3389.
- [23] Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of zeolite Framework Types*; Elsevier, Amsterdam, 2007. <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed 2018/05/14).
- [24] Cronsted, A. F.; *Akad. Hankl.* Stockholm 1756, *18*, 120; Transl. by Ir. G. Sumelius, Ir. G. in *Molecular Sieves*, Occelli, M. L.; Robson, H.; Reinhold, V. N. New York, 1992, 1.
- [25] Gigli, L.; Arletti, R.; Tabacchi, G.; Fabbiani, M.; Vitillo, J. G.; Martra, G.; Devaux, A.; Miletto, I.; Quartieri, S.; Calzaferri, G.; Fois, E. *J. Phys. Chem. C.* 2018, *122*, 3401-3418.
- [26] Barrer, R. M.; Villiger, H. *Z. Kristallogr.* 1969, *128*, 352-370.
- [27] Cucinotta, F.; Guenet, A.; Bizzarri, C.; Mroz, W.; Botta, C.; Milan-Medina, B.; Gierschner, J.; De Cola, L. *ChemPlusChem.* 2014, *79*, 45-57.
- [28] Kehr, N. S.; Ergün, B.; Lülff, H.; De Cola, L. *Adv. Mater.* 2014, *26*, 3248-3252.
- [29] Gartzia-Rivero, L.; Bañuelos-Prieto, J.; Martínez-Martínez, V.; López-Arbeloa, I. *ChemPlusChem.* 2012, *77*, 61-70.
- [30] De Moliner, F.; Kielland, N.; Lavilla, R.; Vendrell, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, *56*, 3758-3769.
- [31] Doroshenko, A. O.; Patsenker, L. D.; Baumer, V. N. *et al. Molecular Engineering.* 1994, *3*, 353-363.
- [32] Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 9068-9072.
- [33] Del Guerso, A.; Olive, A. G. L.; Reichwagen, J.; Hopf, H.; Desvergne, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 17984-17985.

