

KOLORATZAILEZ DOPATUTAKO MATERIAL ZEOTIPIKO FOTOAKTIBO BERRIAK: OPTIKARAKO BALIZKO APLIKAZIO BILA

Doktorego tesia:

AINHOA OLIDEN SÁNCHEZ

GAINBEGIRALEAK:

Virginia Martínez Martínez

Rebeca Sola Llano

Kimika Gradua
Espektroskopia Molekularra Taldea
Kimika Fisikoa Saila
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Euskal Herriko Unibertsitatea UPV-EHU

Bilbo, 2022ko Maiatza

Ainhoa Oñden Sánchez: *Koloratzailez dopatutako Material
Zeotipiko Fotoaktibo Berriak: optikarako balizko aplikazio bila* ©
2022ko Maiatza

GAINBEGIRALEAK:
Virginia Martínez Martínez
Rebeca Sola Llano

KOKALEKUA:
Bilbo

ARGITALPENA:
2022ko Maiatza

Familiari

*Maite dudana maite dut hainbeste,
jasotzen dudalako ematen dudan beste,
hainbeste.*

— *Izaro (Hainbeste)*

Yo quiero, yo puedo, yo voy.

— *Tony Meléndez*

LABURPENA

Tesi honetan material zeotipiko fotoaktiboak garatu eta aztertzen dira, propietate optiko interesgarriak dituzten eta egoera solidoan dauden sistema multifuntzionalak lortzeko, hain zuzen ere fotonikaren alorrean erabiltzeko a proposak direnak. Horretarako, metalekin dopatutako alumino-fosfato euskarri ez-organikoen nanobarrunbe estuetan (Si-arekin edo Mg-arekin, hurrenez hurren, SAPO eta MgAPO motako egiturak lortzen dira) koloratzaile organikoak txertatu dira, efektu sinergikoen bidez propietate fotofisiko berriak eta/edo hobetuak sustatzeko fluoroforo isolatuekin alderatuta.

Koloratzaile-AIPO material ugari prestatu dira, molekulen dimentsio antzekoak dituzten poro/kanal tamaina desberdineko hainbat egitura konbinatuz, koloratzaile organikoen sorta zabal batekin, batez ere estiriloekin eta hiru eraztun aromatiko fusionatuta dituzten koloratzaile familiekin. *Kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez AIPOen barrunbeetan "in situ" fluoroforoak barneratuz gero, funtzio optiko bereziak dituzten material hibrido fluoreszenteak zuzenean gara daitezke, urrats bakar batean eta denbora-tarte laburrean. Hala, sistema aurreratuak lortzeko sintesi errentagarria eta eraginkorra deskribatzen da.

Alde batetik, optikoki dentsoak diren sistema solidoak lortzen dira, bultza-tira molekula fotoaktiboen eta aluminofosfato harrera konposatuen arteko sinergiaren ondorioz; zehazki, 1D kanalak (AFI, ATS eta AEL) eta 3D-gelaxkak (CHA) dituzten egiturekin. Horrela, fluoreszentsia-ahalmen handiagoko sistemak eta argi polarizatuarekiko erantzun anisotropikoa duten materialak lortu dira. Estrategia horren bidez, hainbat aplikazio erdietsi dira: NIR igorgailuak, bigarren harmonikoaren sorgailuak eta partikula mailako laser solidoak.

Bestalde, aluminofosfatoen (IFO eta AEL) barnean zenbait espezie fotoaktibo aldi berean buxatzean, molekula organikoen arteko FRET kate prozesuak gertatzeko probabilitatea sustatzen da kanal zeotipikoen espazio murriztuan. Arrazionalki aukeratutako espezie aproposak (FRET pareak) proportzio egokietan barneratzean, hainbat propietate dituzten antena artifizial sistema berriak sortzen dira, hala nola, igorpen sintonizagarria edota argi zuriaren igorpena.

Lan honetan zehar, koloratzailez dopaturiko material hibridoen sintesia optimizatu egin da (gel-konposizioa, tenperatura, berotze denbora eta metodoa aldatuz), eta faseen morfologia eta kristalizazioa MEB eta X-izpien hautsaren difrakzio tekniken bidez egiaztatu dira. Material hibridoen eta koloratzaile fotoaktiboen propietate fotofisikoak sakon aztertu dira, egoera-iraunkor eta denbora-korrelazio espektroskopia (xurgapen eta igorpen espektroskopia) tekniken bidez, bai eta fluoreszentzia-mikroskopiaren bidez ere, partikula-mailan analizatzea xede. Horrez gain, materialaren erabilgarritasuna frogatzeko aparatu sofistikuak erabili dira, hala nola, bigarren harmonikoaren seinalearen detekzioa eta mikrolaser ekintzaren erantzuna.

ABSTRACT

The present thesis deals with the development and study of photoactive zeotypic hybrid materials in order to obtain multifunctional solid-state systems with interesting optical properties suitable for applications in the field of photonics. For this purpose, organic dyes are trapped into constrained nanocavities of metal-doped inorganic aluminophosphate frameworks (with Si or Mg, obtaining SAPO and MgAPO-type structures, respectively) to promote new and/or improved photophysical processes in the materials by synergistic effect, compared to isolated fluorophores.

A large number of dye-AlPO materials are prepared, combining various structures of different pore/channel shapes and sizes, in the range of molecular dimensions, with a wide range of organic dyes, mainly from the styryl and three-ring fused aromatic families. The inclusion of fluorophores into the cavities of AlPOs performed “in situ” by the *crystallization inclusion* method allows the direct development of fluorescent hybrid materials with outstanding and specific optical functionalities in a single step and in short periods of time, thus describing a cost-effective and efficient synthesis for advanced systems.

On the one hand, as a result of the synergism between push-pull photoactive molecules with 1D-channeled aluminophosphate hosts (AFI, ATS, and AEL) and a 3D-like cage structure (CHA), optically dense solid systems are obtained with enhanced fluorescence capability and highly anisotropic response to linearly polarized light. Through this strategy, the founded applications are diverse, ranging from NIR emitters to second-harmonic generators and solid-state lasers at the single-particle level.

On the other hand, the simultaneous occlusion of different photoactive species on aluminophosphates (IFO and AEL) promotes the probability of cascade FRET processes

between organic molecules occluded in the restricted space of the zeotypic channels. The co-encapsulation of suitable and rationally elected species (FRET-pairs) in the right proportion leads to new artificial antenna systems, with properties such as tunable emission and white light emission.

The syntheses of the dye-doped hybrid materials are optimized (varying gel composition, temperature, and heating time and method), and the morphology and crystallization of all the phases herein presented are checked by SEM and powder X-ray diffraction techniques. The photophysical properties of the hybrid materials and photoactive dyes are analyzed in-depth by means of steady-state and time-correlated techniques (absorption and emission spectroscopies) as well as fluorescence microscopy, which allows the analysis at single-particle level. In addition, the final applicabilities of the materials are demonstrated by sophisticated techniques such as the detection of second-harmonic generation signal and microlaser action response.

RESUMEN

En esta tesis se desarrollan y estudian materiales híbridos zeotípicos fotoactivos para la obtención de sistemas multifuncionales en estado sólido con interesantes propiedades ópticas aptas para aplicaciones en el campo de la fotónica. Para ello, se atrapan colorantes orgánicos en nanocavidades restringidas de estructuras inorgánicas de aluminofosfato dopadas con metales (con Si o Mg, obteniendo estructuras tipo SAPO y MgAPO, respectivamente) para promover procesos fotofísicos nuevos y/o mejorados en los materiales por efecto sinérgico, en comparación con los fluoróforos aislados.

En este trabajo se preparan un gran número de materiales de colorante-AIPO, combinando varias estructuras con diferentes formas y tamaños de poros/canales en el rango de dimensiones moleculares, con una amplia gama de colorantes orgánicos, principalmente de las familias de estirilos y aromáticos fusionados de tres anillos. La inclusión de fluoróforos en las cavidades de los AIPOs realizada “in situ” por el método de *inclusión por cristalización* permite el desarrollo directo de materiales híbridos fluorescentes con funcionalidades ópticas destacadas y específicas en un solo paso y en cortos periodos de tiempo, describiendo así una síntesis rentable y eficiente para sistemas avanzados.

Por un lado, como resultado de la sinergia entre moléculas fotoactivas push-pull con anfitriones de aluminofosfato canalizados en 1D (AFI, ATS y AEL) y una estructura de tipo jaula-3D (CHA), se obtienen sistemas sólidos ópticamente densos con capacidad de fluorescencia mejorada y respuesta altamente anisotrópica a la luz linealmente polarizada. A través de esta estrategia las aplicaciones logradas son diversas, desde emisores NIR hasta generadores de segundo armónico y láseres en estado sólido a nivel de partícula.

Por otro lado, la oclusión simultánea de diferentes especies fotoactivas en los aluminofosfatos (IFO y AEL) promueve la probabilidad de procesos de FRET en cascada entre moléculas orgánicas ocluidas en el espacio restringido de los canales zeotípicos. La coencapsulación de especies adecuadas y racionalmente seleccionadas (pares FRET) proporciones idóneas conduce a nuevos sistemas de antenas artificiales, con propiedades como la emisión sintonizable y la emisión de luz blanca.

A lo largo de este trabajo, las síntesis de los materiales híbridos dopados con colorantes se optimizan (variando la composición del gel, la temperatura y el tiempo y método de calentamiento) y la morfología y cristalización de todas las fases presentadas se comprueban mediante técnicas de SEM y difracción de rayos-X en polvo. Las propiedades fotofísicas de los materiales híbridos y de los colorantes fotoactivos se analizan en profundidad mediante técnicas de estado estacionario y resueltas en el tiempo (espectroscopias de absorción y emisión), así como mediante microscopía de fluorescencia, que permite el análisis a nivel de partícula. Además, se demuestra la aplicabilidad final de los materiales mediante técnicas sofisticadas como la detección de señales de generación de segundo armónico y la respuesta de acción del microláser.

ARGITALPENAK

TESIAREKIN ERLAZIONATUTAKO ARGITALPENAK

- **Argitalpen internazionalak**

- (1) Sola-Llano, R.; Oliden-Sánchez, A.; Alfayate, A.; Gómez-Hortigüela, L.; Pérez-Pariente, J.; Arbeloa, T.; Hofkens, J.; Fron, E.; Martínez-Martínez, V. White Light Emission by Simultaneous One Pot Encapsulation of Dyes into One-Dimensional Channelled Aluminophosphate. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1173.
- (2) Sola-Llano, R.; Gartzia-Rivero, L.; Oliden-Sánchez, A.; Banelos, J.; Arbeloa, I. L.; Martínez-Martínez, V., Dye Encapsulation Into One-Dimensional Zeolitic Materials for Optical Applications non *Chemistry of Silica and Zeolite-Based Materials*; Elsevier: 2019, orrk. 229-248.
- (3) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. Enhancement of NIR emission by a tight confinement of a hemicyanine dye within zeolitic MgAPO-5 nanochannels. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2018**, *17*, 917-922.

- **Argitalpenak euskaraz**

- (4) Sánchez, A. O.; Llano, R. S. Mikrouhinen bidezko beroketaren onurak koloratzailez dopaturiko material hibridoen sintesian. *Ekaia, Zientzia eta Teknologia Aldizkaria* **2020**, *37*, 117-128.

- (5) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; Martínez-Martínez, V.; Arbeloa, I. L., NIR propietate fotofisikoen hobekuntza LDS730 hemizianina koloratzailea 1D-AlPO₄-5 nanokaleetan barneratzearen ondorioz non *Materialen Zientzia eta Teknologia IV. Kongresua, Lanen Bilduma*; CEIT-IK4 eta Tecnun - Universidad de Navarra: 2018, orrk. 351-357.

• **Argitalpen prozesuan**

- i) Microlaser and SHG response in a single crystal: DMASBT styryl dye within AEL channels.
- ii) Exploiting the photophysical features of DMAN template in ITQ-51.

BESTE ARGITALPEN BATZUK

• **Argitalpen internazionalak**

- (7) Jiménez, J.; Prieto-Montero, R.; Maroto, B. L.; Moreno, F.; Ortiz, M. J.; Oliden-Sánchez, A.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V.; de la Moya, S. Manipulating Charge-Transfer States in BODIPYs: A Model Strategy to Rapidly Develop Photodynamic Theragnostic Agents. *Chemistry–A European Journal* **2020**, *26*, 601-605.
- (8) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; Banuelos, J.; García-Moreno, I.; Uriel, C.; López, J. C.; Gómez, A. M. Tuning the photonic behavior of symmetrical bis-BODIPY architectures: the key role of the spacer moiety. *Frontiers in chemistry* **2019**, *7*, 801.
- (9) Cristóbal López, J; del Rio, M.; Oliden, A.; Banuelos, J.; López-Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Gómez, A. M. Solvent-Sensitive Emitting Urea-Bridged bis-BODIPYs: Ready Access by a One-Pot Tandem Staudinger /Aza-Wittig Ureation. *Chemistry–A European Journal* **2017**, *23*, 17511-17520.

(10) Del Río, M.; Lobo, F.; Loípez, J. C.; Oliden, A.; Banuelos, J.; Loípez-Arbeloa, I.; Garcia-Moreno, I.; Goómez, A. M. One-pot synthesis of rotationally restricted, conjugatable, BO-DIPY derivatives from phthalides. *The Journal of organic chemistry* **2017**, *82*, 1240-1247.

- **Argitalpenak euskaraz**

(11) Zaballa, E. A.; Sánchez, A. O.; Llano, R. S.; Rivero, L. G.; Prieto, J. B. Balizko molekula fotoaktibo multifuntzionala biomedikuntzarako. *Ekaia, Zientzia eta Teknologia Aldizkaria* **2021**, *41*, 207-224.

- **Patenteak**

(12) Chiara Romero, J. L.; Blázquez Moraleja, A.; Mann Morales, E. A.; Maierhofer, L.; Prieto Montero, R.; Oliden Sánchez, A.; Martínez Martínez, V.; Chiara Romero, M. D.; Celada Crespo, L. (CSIC; UPV-EHU; FINBA). Compuestos para etiquetado fluorescente pat., 2021.

*I am incapable of conceiving infinity,
and yet I do not accept finity.
I want this adventure that is the context of my life
to go on without end.*

Simone de Beauvoir, La Vieillesse

ACKNOWLEDGMENTS

First and foremost, I would like to express my sincere gratitude to my supervisors, Dr. Virginia Martínez Martínez and Dr. Rebeca Sola Llano, for their continuous support during my PhD study and research, and for sharing with me such knowledge throughout these four years. They have provided me invaluable guidance, giving me freedom and autonomy whenever necessary. This has allowed me to evolve as a scientist, which has always been my desire. Apart from research, we have overcome many challenges that have made it possible to be who and where I am now, with this precious thesis in my hands. For that and many other reasons, I will always be grateful to them.

In addition to my supervisors, I would like to thank to all the scientists that have worked in collaboration with this research project. First of all, to the colleagues from the *Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC)*, Luis Gómez Hortigüela and Joaquín Pérez Pariente, for guiding me in the inorganic synthesis of zeolites and for their immense knowledge. Even if the stays in Madrid were quite short, they welcomed me with open arms and made my stays awesome. Especially, I will like to thank all my labmates there, Ramón, Ricardo, Fernando, Isabel, Asun...

Besides, I have to also thank Shuhei Furukawa for accepting me in his incredible scientific group at the *Institute for Integrated Cell-Material Sciences* in Kyoto. Although this stay was shorter than expected, I have to say that it was the most intense period of my thesis, due to the difficulties caused by the pandemic. Thanks to their hospitality I always felt at home

and learned a lot from their expertise and valuable knowledge in the fabrication of novel materials. I am also very grateful to Melanie Lebental and Clement Lafargue for the stay in Paris at LuMIn (*Laboratory of Light, Matter and Interfaces*) group. I must admit that chemists have so much to learn from physicists. The synergy between researchers from different fields makes research enriching and fruitful, and this stay was a clear example of that. I will always be grateful for everything that I learned in the field of optics.

On the other hand, I would like to thank Jorge Banuelos, one of the best professors of my Chemistry degree, but above all, the one who has been my mentor since the beginning of my research career. He has always given me very good advice and has helped me whenever I needed it throughout these years. He also gave me the opportunity to work in the *Molecular Spectroscopy Group*, which is how I ended up doing my PhD. In addition, this doctoral thesis would not have been possible without the grant awarded by the *University of the Basque Country (UPV-EHU)*, to which I am deeply grateful.

Furthermore, I could not fail to mention each and every member of our laboratory for always wanting to lend me a hand. It has been a pleasure to work with you all. Eskerrik asko, Leire, Rebeca, Edu, Ruth, Edurne, Carolina, Enrique, Virginia, Teresa, Inigo eta Hegoi, lanegunetan emandako momentu zoragarriengatik, eta nola ez, irakatsitako guztiagatik. Zalan-tzarik gabe, lagun oso onak egin ditudalako.

Azkenik, ez dut sarreratxo hau amaitu nahi eskerrak eman gabe bidai luze honetan lagundu didaten lagun guztiei; eta bihotz-bihotzez eskerrik asko beti ondoan izan zaretenoi: atta, ama, ahizpatxo, amama eta Gontzal, nik bezainbeste sufritu eta gozatu duzuelako. Mila esker egunero emandako animo, babes, laguntza eta mimoengatik. Egun txarrak ohartezin eta onak ahaztezin bihurtu dituzuelako, hurrengo lerroak eskaintzen dizkizuet. Maite zaituztet.

This challenging project is a result of a lot of things that I wouldn't be able to express in just one page, because as most of the thesis projects, this has been a real roller coaster. I am not the one that I used to be, and I am very proud of it.

Hope you enjoy the reading. Gozatu irakurketaz!

GAIEN AURKIBIDEA

1	SARRERA	1
	BIBLIOGRAFIA	11
I	OINARRIAK	19
2	HARRERA-SISTEMAK	23
2.1	Zeotipoak: Aluminofosfatoak	24
2.2	Ordezkapen Isomorfikoa	25
2.3	Aluminofosfatoen Sailkapena	28
2.4	Aukeratutako aluminofosfatoak	29
3	FOTOFISIKAREN OINARRIZKO PRINTZIPIOAK	35
3.1	Prozesu Unimolekularrak	36
3.1.1	Kitzikapena	37
3.1.2	Bibrazio-erlazazioa eta barne-konbertsioa	40
3.1.3	Fluoreszentzia	41
3.1.4	Sistema arteko gurutzaketa	44
3.2	Prozesu Bimolekularrak	46
3.2.1	Agregazio molekularra oinarrizko egoeran	48
3.2.2	Molekula arteko prozesuak egoera kitzikatuan	52
3.3	Argi polarizatuaren espektroskopia: anisotropia	60
3.3.1	Fotohautaketa polarizatua eta koloratzaileen lerrokatzea	60
3.4	Prozesu Ez-Linealak	63
3.4.1	Bigarren harmonikoaren sorkuntza (SHG)	65
3.5	Mikrolaser Ekintza	66
3.6	Koloratzaile apopiloen ezaugarri fotofisikoak	69
3.6.1	Estirilo koloratzaileak	70
3.6.2	Hiru eraztun aromatiko fusionatu dituzten koloratzaileak	73
3.6.3	BODIPY-ak	76

BIBLIOGRAFIA 79

II XEHETASUN ESPERIMENTALAK 89

- 4 KOLORATZAILEZ DOPATUTAKO AIPO-EN SINTESIA 93
 - 4.1 Koloratzaile/MAPO-5 (AFI) materialak 98
 - 4.2 Koloratzaile/MgAPO-11 (AEL) materialak 100
 - 4.3 Koloratzaile/MgAPO-36 (ATS) materialak 102
 - 4.4 Koloratzaile/MgAPO-34 (CHA) materialak 102
 - 4.5 Koloratzaile/MAPO-56 (AFX) materialak 103
 - 4.5.1 MPP(OH)₂-ren sintesia 104
 - 4.6 Koloratzaile/STA-20 (SWY) materialak 105
 - 4.6.1 diDABCO-C6-ren sintesia 106
 - 4.7 Koloratzaile/MgITQ-51 (IFO) materialak 106
- 5 EGITURA KARAKTERIZAZIOA 109
 - 5.1 X-izpien hauts-difrakzioa (PXRD) 109
 - 5.2 Ekorketa-mikroskopia elektronikoa (MEB) 109
- 6 PROPIETATE FOTOFISIKOAK 111
 - 6.1 Xurgapen espektroskopia 112
 - 6.2 Fluoreszentzia espektroskopia 113
 - 6.3 Denbora-korrelazio espektroskopia 116
 - 6.4 Laser flash-fotolisia 118
 - 6.5 Fluoreszentzia mikroskopia 119
 - 6.6 Koloratzailearen kuantifikazio fotometrikoa 120
 - 6.7 Bigarren harmonikoaren sorkuntza 120
 - 6.8 Laser ekintza solido egoeran 122
 - 6.9 Xehetasun konputazionalak 122

BIBLIOGRAFIA 125

III EMAITZAK ETA ANALISIA: KOLORATZAILEZ DOPATUTAKO ZEOTIPOAK 131

- 7 ESTIRILO KOLORATZAILEAK MAPO-TAN 133
 - 7.1 LDS 730 koloratzailea zenbait MAPO-5 harrera-sistematan 136
 - 7.2 LDS 722/MgAPO-11 kristal handiak 137
 - 7.3 DMASBT koloratzailea zenbait MgAPOtan 140

7.4	4-DASPI koloratzailea AEL eta CHA barrunbeetan	141
8	ENERGIA TRANSFERITZEKO SISTEMA BERRIAK	143
8.1	Porro oso handiko IFO egitura	146
8.1.1	DMAN patroiaren propietate fotofisikoak disoluzioan	147
8.1.2	IFO egituraren sintesia eta DMAN buxatuaren fotofisika	151
8.1.3	Energia transferitzeko (FRET) beste koloratzaile batzuen kapsulaketa	158
8.1.4	Ondorioak	162
8.2	Argi zuri igorpena MgAPO-11 (AEL) egituran	163
8.2.1	Koloratzaile bakar batez dopatutako AEL sistema hibridoak	165
8.2.2	Aldi berean kapsulatutako koloratzaileen arteko energia-transferentzia	168
8.2.3	Ondorioak	174
BIBLIOGRAFIA		177
IV ONDORIOAK		191
9	ONDORIOAK	193
V ERANSKINA		197
A	HARRERA KONPOSATUEN DATU-BASEA	199
A.1	AFI egitura mota	200
A.2	ATS egitura mota	201
A.3	AEL egitura mota	202
A.4	CHA egitura mota	203
A.5	IFO egitura mota	204
A.6	AFX egitura mota	205
A.7	SWY egitura mota	206
B	SISTEMA GUZTIEN KONPOSIZIO MOLAR ZEHATZAK	207
C	IRUDI GEHIGARRIAK	213

IRUDIEN ZERRENDA

- 1.1. Irudia Aplikazio optikoen arloan argitaratuko lan kopurua, 1970etik 2020ra. WOS datu-basetik ateratako iturria. 2
- 1.2. Irudia Kromoforo molekulak dimentsio bakarreko aluminofosfato (IFO) kanaletan kapsulatzearen adibide argigarria. 8
- 2.1. Irudia Estilbita minerala. 23
- 2.2. Irudia Aluminosilikato sarearen eraketaren eskema orokorra. 23
- 2.3. Irudia Aluminofosfato sarearen eraketaren eskema orokorra. 24
- 2.4. Irudia Txabazita egituraren eraketa. 25
- 2.5. Irudia Magnesioaren ordezkapen mekanismoa AlPO_4 egituran. 26
- 2.6. Irudia Silizioa txertatzeko mekanismo desberdinak. 27
- 2.7. Irudia AFI, ATS eta AEL egitura motak. 31
- 2.8. Irudia CHA egitura mota. 32
- 2.9. Irudia IFO egitura mota. 33
- 3.1. Irudia Jablonskiren diagrama. 36
- 3.2. Irudia Berehalako fluoreszentzia, fluoreszentzia atzeratua eta fosforeszentzia. 45
- 3.3. Irudia *Moteltze estatikoa* oinarrizko egoeran eta egoera kitzikatuan. 47
- 3.4. Irudia *Moteltze dinamikoaren* eskema. 48
- 3.5. Irudia Dimeroen geometria posizio ezberdinak, eta bakoitzaren α eta β angeluak. 49
- 3.6. Irudia Monomero eta dimero ezberdinen energia-mailen diagrama. 50

-
- 3.7. Irudia Bi monomerotik eratutako eszimeroa eta bakoitzari dagozkien fluoreszentzia bandak. 55
- 3.8. Irudia Bultza-tira (emaile-hartzaile) izaera duten bi molekulen arteko karga-transferentzia prozesua. 56
- 3.9. Irudia Bultza-tira (emaile-hartzaile) izaera duen molekularen barneko karga-transferentzia prozesua (ICT) 57
- 3.10. Irudia Förster erresonantzia bidezko energia-transferentzia prozesuaren energia maila diagrama. 58
- 3.11. Irudia Emailearen igorpenaren eta hartzailearen xurgapenaren arteko espektro gainezarpena FRET prozesuan. 58
- 3.12. Irudia Erradiazio elektromagnetikoa, argi naturala eta linealki polarizatutakoa. 60
- 3.13. Irudia Fotohautaketa araua. 61
- 3.14. Irudia Bigarren harmonikoaren sorkuntza prozesuaren diagrama. 65
- 3.15. Irudia Bat-bateko igorpena *vs* igorpen estimulatua. 66
- 3.16. Irudia Nd:YAG laserraren lau energia mailako diagrama. 67
- 3.17. Irudia Zenbait koloratzaile familien xurgapen eta fluoreszentzia bandak. 70
- 3.18. Irudia Estiriloen egitura orokorra. 70
- 3.19. Irudia Kitzikapenaren ondorengo LE eta TICT egoerak. 71
- 3.20. Irudia Hiru eraztun aromatiko fusionatu dituzten koloratzaile molekulen egitura orokorra. 73
- 3.21. Irudia Akridina koloratzaileen egitura orokorra eta erabiliko koloratzaileen taula. 74
- 3.22. Irudia Xanteno koloratzaileen egitura orokorra eta zeotiopetan sartzeko aukeratu diren koloratzaileen taula. 75

- 3.23. Irudia Oxazina koloratzaileen egitura orokorra eta Nilo Urdin koloratzailea lortzeko behar den ordezkatzailea. 76
- 4.1. Irudia Zeoliten mihiztaduraren oinarritzko mekanismoa, egitura-zuzentzaile agenteek bultzatuta.⁶ 94
- 4.2. Irudia Aluminofosfatoen sintesi prozedura ohiko berotze metodoaren eta mikrouhin labearen bidez. 96
- 4.3. Irudia MAPO-5 gela prestatzeko prozedura orokorra. 99
- 4.4. Irudia MgAPO-11 kristal handiak ekoizteko sintesi metodoa, LDS 722 koloratzailearekin. 100
- 4.5. Irudia MgAPO-11ren sintesi-gela prestatzeko prozedura. 101
- 4.6. Irudia Koloratzailez dopatutako MgAPO-34a prestatzeko sintesi prozedura. 102
- 4.7. Irudia MPP(OH)₂-ren egitura molekularra. 104
- 4.8. Irudia diDABCO-C6 molekularen sintesi prozedura. 106
- 4.9. Irudia Magnesioz dopatutako ITQ-51ren sintesi-gela prestatzeko prozedura orokorra. 107
- 6.1. Irudia Argi izpi bikoitzeko UV-Vis espektrofotometroa (Cary 7000). 112
- 6.2. Irudia Barne DRaren irudia. 112
- 6.3. Irudia DRaren diseinu optikoa. 113
- 6.4. Irudia *Edinburgh Instruments* espektrofluorimetroa, FLSP920 modeloa. 113
- 6.5. Irudia Esfera integratzailea eta fluoreszentzia absolutuaren etekin kuantikoa zehazteko erregistratutako lagin solido baten espektroen adibidea. 114
- 6.6. Irudia Kitzikapen zuzenaren bidez etekin kuantikoak neurtzeko konfigurazioa esfera integratzailean. 115
- 6.7. Irudia Benetako igorpen espektro (F^{true}) baten eta esfera integratuan neurtutako fluoreszentzia espektro baten (F^{obs}) konparaketa. 116

-
- 6.8. Irudia Lagin baten fluoreszentzia desintegrazioaren kurba eta erantzun instrumentala. [117](#)
- 6.9. Irudia LP980 *Edinburgh Instruments*-en espektrometroa. [118](#)
- 6.10. Irudia *Olympus BX51* mikroskopioa eta iragazki-kutxa kubikoaren eskema. [119](#)
- 6.11. Irudia SHG neurketa muntaiaren irudi eskemati-koa. [121](#)
- 6.12. Irudia Mikrolaser ekintza neurtzeko konfigurazio experi-mentalala. [122](#)
- 7.1. Irudia LDS 730 koloratzailearen egitura molekularra eta bere kapsulatzea AFI egituran. [136](#)
- 7.2. Irudia Sistema optikoetan maiztasun-bikoizgailu gisa erabiltzen den BBO ohiko kristal baten argaz-kia. [138](#)
- 7.3. Irudia LDS 722 koloratzailearen egitura eta bere kapsula-tzea MgAPO-11 egituraren barrunbeetan. [139](#)
- 7.4. Irudia DMASBT koloratzailearen egitura molekularra eta haren egitura zwitterionikoa. [140](#)
- 7.5. Irudia DMASBT koloratzailea txertatzeko aukeratuta-ko hiru aluminofosfato egiturak: MgAPO-11, MgAPO-36 eta MgAPO-5. [141](#)
- 7.6. Irudia 4-DASPI egituraren irudia, MgAPO-11 (AEL) bahe molekularraren 1D kanalak eta MgAPO-34 (CHA) egituraren 3D barrunbea. [141](#)
- 8.1. Irudia IFO egituraren nanokanalak eta poro-irekiduren ikuspegia barruan buxatutako DMAN dimeroekin eta DMAN konposatua. [146](#)
- 8.2. Irudia DMAN-en absorbantzia eta fluoreszentzia espek-troak kontzentrazio eta pH desberdinetan eta bere mapa potentzial elektrostatikoa. [147](#)
- 8.3. Irudia DMAN akuoso diluituaren xurgapen eta fluores-zentzia espektroak pH = 12 denean. [149](#)

- 8.4. Irudia DMAN disoluzio akuosoaren (pH = 12) fluoreszentszia espeketroak atzerapen-denbora ezberdinetan erregistratuta laser pultsuaren ondoren. [151](#)
- 8.5. Irudia MgIFO-1 laginen PXRD patrioiak berotze denbora desberdinetan. [151](#)
- 8.6. Irudia MgIFO partikulen mikroskopia irudiak: MEB eta fluoreszentszia. [152](#)
- 8.7. Irudia MgIFO hauts laginen karakterizazio fotofisikoa: xurgapen, kitzikapen eta fluoreszentszia espeketroak DMAN monomeroarentzat eta bere agregatuentzat. [153](#)
- 8.8. Irudia MgIFO partikulen fluoreszentszia irudiak sintesia egin eta berehala, eta hilabete batzuk geroago. [155](#)
- 8.9. Irudia Aldaketa fotofisikoa MgIFO materialean 12 hilabete igaro ondoren: DMAN monomeroen eta dimeroen fluoreszentszia espeketroak. [156](#)
- 8.10. Irudia IFO egituraren kanalen barnean DMAN agregatuek izan ditzaketen bi konfigurazio egonkor posible. [157](#)
- 8.11. Irudia MgIFO kanalen barruan energia transferitzeko aukeratutako hiru molekulak, bakoitzaren dimentsio molekularrekin eta propietate fotofisiko orokorrek. [158](#)
- 8.12. Irudia F₁/MgIFO laginaren karakterizazio fotofisikoa: partikulen fluoreszentszia irudia eta hauts laginaren xurgapen, igorpen eta kitzikapen espeketroak. [160](#)
- 8.13. Irudia F₂/MgIFO laginaren karakterizazio fotofisikoa: partikulen fluoreszentszia irudia eta hauts laginaren xurgapen, igorpen eta kitzikapen espeketroak. [161](#)
- 8.14. Irudia F₁+F₂/MgIFO hauts laginaren karakterizazio fotofisikoa: xurgapen, igorpen eta kitzikapen espeketroak. [162](#)

-
- 8.15. Irudia AEL zeolita kanaletan hiru koloratzaile (AC, PY eta LDS 722) txertatzean prestatutako antena luminiszente artifiziala. [165](#)
- 8.16. Irudia AC/AEL, PY/AEL eta LDS 722/AEL laginen xurgapen eta igorpen espektroak. [167](#)
- 8.17. Irudia Hauts laginak (M₃/MgAEL-1etik to M₃/MgAEL-4ra) UV argiarekin kitzikatuta eta fluoreszentzia igorpenei dagozkien CIE koordinatuak 1931 diagraman. [171](#)
- 8.18. Irudia Prestatutako M₃/MgAEL-X laginen kolore-tenperatura (CCT) korrelazionatuak. [172](#)
- 8.19. Irudia Koloratzaile/AEL laginen benetako irudiak koloratzaile bakar bat (AC, PY eta LDS 722) kapsulatzen denean eta hiru koloratzaileak barne hartzen dituen lagin optimizatua (M₃/MgAPO-4), argi naturalarekin eta UV argiztapenarekin, eta dagozkien igorpen espektroak. [174](#)
- C.1. Irudia Koloratzailez dopatutako MgIFO laginen PXRD patroiak. [213](#)
- C.2. Irudia DMAN-en kalibrazioa 50:50 EtOH:H₂O disoluzio urtsuan eta ingurune azidoan (HCl). [213](#)

TAULEN ZERRENDA

3.1. Taula	Trantsizio mota desberdinen denbora-eskala bereizgarriak. ¹ 38
3.2. Taula	Hautatutako estirilo kromoforo guztiak eta bakoitzaren emaile-estekatzaile-hartzaile egitura molekular espezifikoa. 73
8.1. Taula	DMAN ur disoluzioen datu fotofisikoak, pH eta kontzentrazio desberdinetan. 148
8.2. Taula	DMAN monomero eta dimeroen parametro fotofisikoak denboran zehar, MgIFOren egituraren barruan. 156
8.3. Taula	DMAN eta koloratzaileen arteko proportzio erlatiboak eta gehitutako kantitateak, koloratzailez dopatutako MgIFO material hibridoaren sintesian. 159
8.4. Taula	Koloratzailez dopatutako MgIFO laginen parametro fotofisikoak. 160
8.5. Taula	AEL matrize ez-organikoan bakarka buxatutako koloratzaileen propietate fotofisikoak. 166
8.6. Taula	Koloratzaile bakoitzak hasierako sintesi-gelean duen proportzio erlatiboa, AEL egituraren buxatutako koloratzailearen azken kantitatea, mmol-etan 100 g hautsarekiko, fluoreszentzia etekin kuantikoa, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) koordinatuak, eta lagin bakoitzari dagokion igorpen totalaren Kolore Tenperatura Korrelazio-natuaren (CCT) zenbakia. 170

HIZTEGIA

Akronimo guztien esanahiak *ingeleseko bertsioan* ageri dira.

Euskara	Ingelesa
absorbantzia	absorbance
antolaketa periodikoa	periodic arrangement
argi banatzaile	beamsplitter
argi bilketa artifiziala	artificial light-harvesting
argi erasotzaile	incident light
argiaren anplifikazioa erradiazio igorpen estimatuaren bidez	light amplification by stimulated emission of radiation (laser)
arku jarraituko lanpara	continuous arc lamp
bahe molekularra	molecular sieve
banda-paseko iragazki	band-pass filter
barne-iragazki	inner filter
barne-konbertsio	internal conversion
barrunbe	cavity
behe-paseko iragazki	low-pass filter
berezko igorpena	spontaneous emission
bi fotoien xurgapena	two-photon absorption
bibrazio-maila	vibrational level
bigarren harmonikoaren sorkuntza	second harmonic generation (SHG)
bigarren mailako egitura-unitate	secondary building unit (SBU)

Euskara	Ingelesa
birfluxu	reflux
birrefringentzia	birefringence
bultza-tira	push-pull
buru-buztan antolaketa	head to tail disposition
buxatu	occlude
denbora leiho	time window
denbora-korrelazio espektroskopia	time-correlated spectroscopy
denbora-korrelazio fotoi bakarre- ko kontaketa	time-correlated single photon counting (TCSPC)
desdoblamendu	splitting
desintegrazio-tasa	decay-rate
desplazamendu batokromikoa	bathochromic shift
dimero	dimer
disolbagarritasun	solubility
dispertsioa	scattering
doikuntza	adjustment
dopatu	to dope
ebaketa-iragazki	cut off filter
ebakidura	elkargune
egitura kristalinoa	crystalline structure
egitura-unitate	building unit
egitura-zuzentzaile agente	structure-directing agent (SDA)
egoera-iraunkor	steady-state
ekorketa-mikroskopia elektronikoa (MEB)	scanning electron microscopy (SEM)
elektroi-oldezko fotodiodoa	avalanche photodiode
elkarrekintza	interaction

Euskara	Ingelesa
eltze bakarreko sintesia	one-pot synthesis
emaile	donor
energia-tarte	energy gap
eraketa-prozesu	formation process
erdibizitza	lifetime
ereintza	seeding
eremu-igorpen	field emission
erreaktibo	reagent
erreakzio ingurune	reaction medium
erreflektantzia	reflectance
erreflektantzia-difusoa	diffuse reflectance
errepikapen-tasa	repetition rate
erresonadore	resonator
erresonantzia-barrunbe	resonant cavity
errotabapore	roto-evaporation
esfera integratzaile	integrating sphere
espektrro gainezarpena	spectral overlap
espektrrofotometria	spectrophotometry
estekatzaile	linker
eszimero	excimer
esziplexu	esziplexu
etekin kuantikoa	quantum yield
fluoreszentzia atzeratua	delayed fluorescence
Förster erresonantzia bidezko energia-transferentzia	Förster resonance energy transfer (FRET)
fotohautaketa	photoselection

Euskara	Ingelesa
fotoi-fluxu	photon flux
foto-zuritze	photobleaching
gainazal energia	energy surface
gelaxka	cage
harrera-apopilo	host-guest
hartzaile	acceptor
hauts lagina	powder sample
hondar analisisa	residuals analysis
igorpen	emission
igorpen eraginkortasun	emission efficiency
igorpen estimulatua	stimulated emission
ioi-truke	ion exchange
islapen	reflection
ispilu dikroiko	dichroic mirror
itzulgarri	reversible
katea	cascade
kalibrazio-kurba	calibration curve
kapsulatze	encapsulation
katioi	cation
kitzikapen	excitation
koloratzaile	dye
koloratzaile karga	dye load
koordinazio-baldintzak	coordination requirements
koordinazio-esfera	coordination sphere
kristalizazio-inklusio metodoa	crystallization inclusion method

Euskara	Ingelesa
laser flash-fotolisia	laser flash-photolysis
lerrokatze	alignment
lokalki kitzikatutako egoera	locally excited state (LE)
lotura ionikoa	ionic bond
maiztasun-analisi	frequency analysis
material hibrido	hybrid material
mihizadura	assembly
mikrolaser ekintza	microlaser action
molekula agregazio	molecular aggregation
molekula barneko	twisted intramolecular charge
karga-transferentzia bihurritua	transfer (TICT)
molekula barneko	planar intramolecular charge
karga-transferentzia planarra	transfer (PICT)
momentu dipolar	dipolar moment
moteltze	quenching
moteltze dinamikoa	dynamic quenching
moteltze estatikoa	static quenching
oinarrizko egitura-unitate	basic building unit (BBU)
oinarrizko egoera	ground-state
ordezkapen isomorfiko	isomorphic substitution
patroi efektu	template effect
pilatze sekuentzia	stacking sequence
proportzio	ratio
sare	lattice
singlete	singlet
sintesi hidrotermala	hydrothermal synthesis
sistema arteko alderantzizko gu- rutzaketa	reverse intersystem crossing (RISC)

Euskara	Ingelesa
sistema arteko gurutzaketa	intersystem crossing (ISC)
solbatazio	solvation
spin anizkoiztasuna	spin multiplicity
spin momentua	spin moment
Stokes desplazamendua	Stokes shift
transmisio	transmission
transmitantzia	transmittance
trantsizio erradiatzailea	radiative transition
trantsizio momentu	transition moment
triplete	triplet
txertatze prozesua	incorporation process
uhin-gidak	waveguides
uhin-luzera	wavelength
x-izpien hauts difrakzioa	x-ray diffraction (PXRD)
xurgapen	absorption
xurgapen espektroskopia	absorption spectroscopy
zeihar	oblique
zelula fotovoltaikoa	photovoltaic cell/solar cell
zentro azidoa	acid center

SARRERA

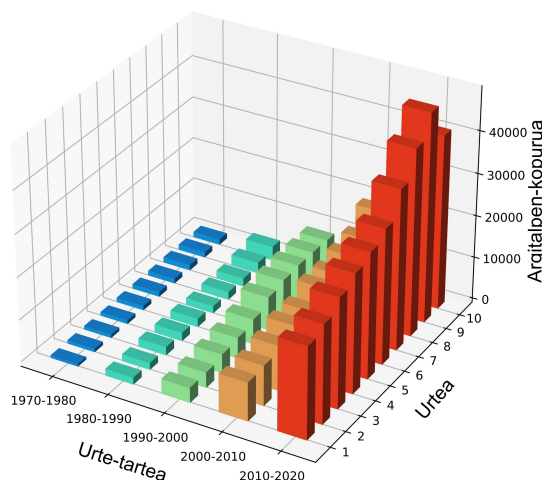
Argia, bizitzeko ezinbesteko elementua da. Izatez, espektro elektromagnetiko ikusgaiko kolore-nahasketa da, giza begiek hauteman dezaketena. Hala ere, argia kolorea baino gehiago da, eta ez da batere arrunta. Energia ere bada, unibertsoan zehar abiadura bizian mugitzen dena. Gizakiak, historiaurre garaitik ezagutzen ditu bere propietate apartak, hain zuzen ere, sua aurkitu zenetik; eta orduetik hona, mendeak igaro ahala, aurkikuntza eta aurrerapen ugari egin dira optika, fisika eta kimika arloetan (1.1. Iru-dia).¹⁻⁹ Aipagarrienen artean daude, esate baterako, 1845. urteko¹⁰ fluoreszentiaren aurkikuntza, lehen espektrofluorimetroaren garapena bultzatu zuena; edota 1960. urteko¹¹ laserraren asmakuntza, industria mailan iraultza eragin eta aplikazio praktiko askori ateak ireki zizkiona.¹²⁻¹⁶

Azken urteotan, gero eta propietate optiko sofistikatua goak behar dira, hainbat funtzio betetzeko gai diren material berrien eskaera gero eta handiagoa baita. Horren ondorioz, ikerketa-eremu berriak sortu dira, hala nola sistema hibrido ez-organikoen diseinua eta garapena, materialen kimika eremua nabarmen zabaltzera heldu dena.¹⁷⁻²⁰ Material konposatuak eskala nanometrikoan dauden osagai organiko eta ez-organikoen konbinazioaren emaitza dira. Esaterako, harrera-apopilo sistemak material hibridoak dira. Horietan, apopilo molekularen ezaugarriak eta harrera materialarenak osatzen dira, eta propietate hobeak lortzen dira jatorrizko osagai puruekin alderatuta.^{21,22}

Bada, molekula interesgarriak nano eskalako matrize egituretan txertatuta, egoera solidoko material multifun-

Argiak hainbat aurkikuntza bultzatu ditu historiaurretik.

Sistema hibrido ez-organikoen garapena, hala nola harrera-apopilo materialak.



1.1. Irudia: Aplikazio optikoen arloan argitaratuko lan kopurua, 1970etik 2020ra. Informazioa WOS datu-base iturritik hartu da.

tzionalak gara daitezke, aniztasun eta aldakortasun handiko propietate fisiko eta kimikoekin.^{23,24} Bereziki, espezie fotoaktiboen (adibidez, koloratzaile organikoak) kapsulatzeak mota eta forma desberdineko poro ez-organikoetan, interes handia sortu du aplikazio optikoetarako materialen diseinuan, bi osagaiak konbinatzeak abantaila handiak dakartzalako:²⁵

*Koloratzaile
fotoaktiboak egitura
porotsu
ez-organikoetan
kapsulatzearen
abantailak.*

- i) Molekula apopiloen egonkortasun termiko, kimiko eta mekaniko handiagoa lortzen da matrize ez-organiko zurrunen babesaren bidez, eta kromoforoen propietateak sendotzen dira.^{23,26} Material hibridoak kimikoki prestatzen direnez, koloratzaile organiko fotoaktiboak erraz harrapatzen dira matrize porotsuan, eta barruan tinko mantentzen dira suntsitu edo hondatu gabe.²⁷
- ii) Apopilo molekula fotoaktiboak ingurune mugatu eta nanoporotsuan kokatuta daudenez, propietate fotofisikoak interes berezi baterantz alda/kontrola daitezke, eta funtzionalitate oso espezifiko eta pertsonalizatuak dituzten materialak garatu.^{28,29} Molekula igorle asko kapsulatu daitezke bata bestearekiko isola-

tuta. Horrela, bide ez-erradiatzaileak edota moteltze-fenomenoak gutxitzen dira eta ezaugarri fotofisikoak indartzen dira.^{30,31}

Hala, material hibridoak propietate berriak edo hobetuak izan ditzake alde organiko eta ez-organiko osagarrien arteko sinergiaren ondorioz, non apopilo-molekularen ezaugarri optiko, espektroskopiko eta kimikoak harrera materialaren propietate mekaniko termiko, eta egitura-propietateekin osatzen diren. Harrera-apopilo konbinazio ugari daude, interes teknologikoa duten aplikazio-sorta zabalean erabili daitezkeenak; optikan eta fotonikan, esaterako. Tesi honetan aplikazio horietako batzuk lortu nahi dira, matrize solidoetan molekula fotoaktiboen txertatze-prozesuan oinarrituta. Hona hemen garrantzitsuenak:

- *Laserrak egoera solidoan*

Laser koloratzaileak, normalean ingurune likido batean disolbatutako konposatu organiko fluoreszenteetan oinarritzen dira. Irabazi handia dutenez bandazabalera tarte handian, irabazi hori modulatzeko aukera ematen dute. Horregatik, oso balio handikoak dira aplikazio industrialetan.³² Ingurune likidoa beharrezkoa da koloratzaileen degradazioa ekiditeko, kitzikapen prozesuan (ponpaketa) sortzen den beroa dela eta. Hala, prozesuan sortutako gehiegizko beroa fluxu-sistemen bidez kanporatzen da eta koloratzaile organikoen bizitza erabilgarria luzatzen da. Hala ere, horretarako disoluzio organikoen bolumen handiak (gehienak sukoiak eta toxikoak) erabili eta deuseztatu behar dira. Gainera, fluxu-sistemen muntaia eta erabilpena oso konplexua da.³³⁻³⁵

Horren aurrean, egoera solidoko laser koloratzaileek balizko aukera eskaintzen dute laser-iturri trinkoak, merkeak, erabilera anitzekoak, maneiagarriak, eraginkorrak eta sintonizagarriak garatzeko.³⁶ Horien diseinua, laser koloratzaileen txertaketan oinarritzen da; alegia, erradiazioarekiko gardenak, homogeneousak,

Bi osagaien arteko sinergiaren ondorioz propietateak hobetzen dira.

Tesi honetan interesgarriak diren aplikazioak.

Koloratzaile laser likidoen desabantailak eta egoera solidoko laserrak alternatibagisa.

termoegonkorrak eta kimikoki egonkorrak diren matrize zurrunen barruan. Fotoegonkortasun handia dutenez, laser ingurune aktiboen bizitza luzea bermatzen dute, bai eta azken horien irteerako potentzia handia eta dispersio galera txikiak.

Bestalde, forma erregularreko mikrokristal handietan, partikulak berak Fabry-Perot motako barrunbearen antzeko laser erresonadore portaera izan dezake. Horrela, argiaren atzeraelikadura selektiboa ematen da irabaziaren ingurunean, eta modu errazean eta sinplean mikrolaser bat lortzen da.^{37,38}

NIR sistemak oso interesgarriak dira bioirudigintzarako.

- *Gorri eta infragorri hurbileko (NIR) igorpen sistemak*

Gaur egun, laserrak haratago hedatu ahal izateko, irteera-potentzia eta konbertsio-eraginkortasuna handia izateaz gain, uhin-luzera tartea ere sintonizagarria izan behar da. Espektrorik elektromagnetikoaren 700-1000 nm zonaldean igortzen duten koloratzaile organikoek, hain zuzen ere, laser koloratzaile solidoen sintonizazio-banda luzatzeko aukera ematen dute.³⁹ Gainera, oso interesgarriak dira bioirudigintza arloan, barne organismoen eta ehunen arteko interferentziak minimizatzen direlako eta barneratze sakonera hobetzen delako. Hala, kontraste eta sentikortasun handiko fluoreszentzia irudiak lor daitezke modu ez-inbaditzailean.⁴⁰⁻⁴²

Sistema ez-organiko porotsuek zurruntasuna eman diezaiekete molekula organikoetara eta fluoreszentzia handitu.

Hala ere, energia gutxiko zonalde hartatik igortzen duten fluoroforo gutxi daude, normalean desaktibatuta egiten baitira, desaktibazio ez-erradiatzaile bideetara jotuz (adibidez, barne-konbertsioa). Bestalde, horietako askok foto-zuritze prozesua jasaten dute edo Stokesen desplazamendu txikiak izaten dituzte.^{43,44} Zorionez, sistema ez-organiko porotsuen egonkortasunaz baliatuz, konposatu igorleei zurruntasuna eman daieke horien barruan buxatzean. Horrela, molekula organikoen mugimenduak galarazita dauden ingurune mugatua sortzen da, eta ondorioz, intereseko leiho optikoan fluoreszentzia etekina hobetu egiten da.

- *Gailu optiko ez-linealak*

Laser solidoetan sintonizazioa lortzeko beste modu eraginkor bat, erantzun optiko ez-lineala duten sistemak (NLO) erabiltzea da.⁴⁵ Izan ere, argia detektatzeko eta modulatzeko erabiltzen diren optika eta fotonikako aplikazio asko fenomeno horretan oinarritzen dira. NLO propietateak dituzten sistemek, intentsitatearekiko linealki aldatzen ez den erantzuna dute, eta uhin luzera edo fase desberdineko erradiazioa sortzen dute argi erasotzailearekin alderatuta.

Efektu horiek, eskuarki, potentzia erasotzaile handiko laserretara mugatzen dira, hau da, intentsitate handiko eremuak dituzten prozesuetara, bi fotoi edo gehiagok parte hartzen dutenean.⁴⁶ Adibiderik ezagunetako bat maiztasuna bikoizteko gai diren kristalak dira. Kristal horiek erradiazio erasotzailearen bigarren harmonikoa (SHG) sortzen dute, hau da, hasierako erradiazioaren uhin-luzeraren erdia duen erradiazioa.

Fenomeno hori bultzatzeko, materialaren egitura ezin da zentrosimetrikoa izan, era aleatorioan kokatutako molekulek eta portaera isotropoa duten sistemek ez baitute bigarren mailako NLO propietaterik.^{47,48} Bestalde, materiala osatzen duten molekulek hiperpolarizagarritasun balio handiak izan behar dituzte, hau da, hasieratik linealak ez diren propietate optiko intrintsekoak, molekula asimetricoak kasu.^{49,50} Horregatik, azken urteotan, molekulen orientazio espezifikoak duten kristal makroskopikoek, hiperpolarizagarritasun intrintseko handia duten molekulak eta egitura ez-zentrosimetriko baten konbinazioan oinarritutakoak, NLO efektuak dituzten materialak lortzeko hautagai ezin hobeak direla frogatu dute.⁵¹ Material horiek, molekulen antolamendu eta orientazio zehatzarekin, modu arrazional eta errazean sintetiza daitezke, kolortzaileak zuzenean euren dimentsioekin bat datozen egitura ez-organiko porotsuetan sartuz.⁵²

SHG fenomenoa bultzatzeko faktore garrantzitsuak eta sistema organiko/ez-organikoen garrantzia eremu horretan.

*Fotosintesiaren
prozesu naturala
imitatuz: argia
harrapatu eta beste
leku batera
transferituz.*

*Argi zuria igortzeko
gailuak oso
interesgarriak dira.
Igorpen urdin, berde
eta gorriaren
baturaren emaitza
dira.*

*Egitura
ez-organikoen
barruan zenbait
koloratzaile organiko
kapsulatzeak FRET
prozesuak sustatzen
ditu.*

- *Argi bilketa artifizialerako sistemak*

Argi-bilketa artifizialeko sistemen bidez koloratzaile organiko jakin baten igorpena ere modu eraginkorren doitu daiteke, energia-transferentzia prozesuen bidez fotosintesi naturala imitatzeko gai izanik (normalean, Försterren erresonantzia energia-transferentzia, FRET).⁵³ Horrelako sistemetan, argia, molekula emaile baten bidez xurgatu eta beste molekula hartzaile bati transferitzen zaio; azken hori zeharka kitzikatzen da, eta ondorioz, igorpen uhinluzera aldatu egiten da.^{54,55} Hainbat aplikaziotarako oso erabilgarriak dira argia jasotzeko duten gaitasunagatik, eta azken igorpen seinalea espektroko uhinluzera zabalean modulatzeko duten ahalmenagatik; hala nola, zelula fotovoltaikoetan, antena fotonikoetan, argi-moduladoreetan eta argia igortzeko gailuetan erabiltzen dira.⁵⁶⁻⁶⁰

Azken horien artean, argi zuria igortzen dutenak bereziki interesgarriak dira. Horietan, espektro ikusgaiaren tarte osoa jasotzen da, aldi berean espektro elektromagnetikoaren eremu urdin, berde eta gorriaren (RGB eremua) igorpena erregistratuz.^{61,62} Horrexegatik, argi zuria sortzeko estrategia, osagai anitzeko sistema mistoetan oinarritzen da. Osagai bakoitzak zonalde desberdinean igortzen du, molekula emaileen eta hartzaileen arteko energia-transferentzia partzialaren ondorioz.⁶³⁻⁶⁵ Hala ere, materialak ezinbestez optikoki dentsuak izan behar dira aplikazio optikoetan erabili ahal izateko, eta molekula organikoek agregatzeko joera izan ohi dute kontzentrazio handietan; ondorioz, fluoreszentzia etekinean eragin negatiboa izaten dute.

Hala, argi-bilketa artifizialerako sistemak garatzeko, zenbait kromoforo egitura ez-organikoen barruan kapsulatu daitezke eta material hibrido egokiak sortu koloratzaile-karga handiekin. Hori horrela, txertatutako molekulak bata bestearekiko nahiko hurbil daude

FRET prozesuak sustatzeko, eta aldi berean agregazioa eragotzi edo modulatu egiten da.⁶⁶

Harrera-apopilo material optikoak sintetizatzeko, gaur egun egitura ez-organiko ugari daude eskura, egitura horien barnean txertatzen diren koloratzaile organikoei ingurune egokia eskaintzeko aproposak. Hala ere, oso garrantzitsua da honako baldintza hauek betetzen dituztela bermatzea:²¹

- Kimikoki, mekanikoki eta termikoki egonkorak eta fotoegonkorak izatea.
- Oso gardenak izatea espektriko ikusgaiaren eremu osoan.
- Elkarrekintza esturik ez izatea harrapatutako kromoforo aktiboekin.
- Kromoforoen prozesu fotofisikoetan (bide ez-erradiatzaileak) aldaketarik ez eragitea.

Harrera-apopilo material optikoak ekoizteko baldintzak.

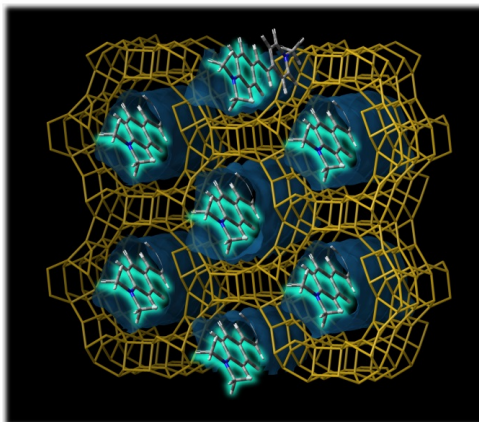
Matrize ez-organiko mota guztien artean, zeolitak (aluminosilikatoak) molekula-edukiontzia bikainak dira honako helburu hau betetzeko, xurgapen eta ioi-truke propietate ezin hobekak baitituzte. Zeolita baten egitura hiru dimentsiotan antolatzen diren tetraedroek osatzen dute, horietako bakoitza ondoko beste tetraedro bati ertzetik lotuta egonik, eta osotasunean dimentsio molekularreko barrunbe edo kanalak sortzen dituzte. Egonkortasun termiko handiko solidotak dira, euskarri ireki eta ordenatuak, eta gainera, azalera handiko eremuak dituzte; alegia, ezin hobekak dira bahe molekular gisa erabiltzeko.

Hori dela eta, funtzio anitzeko materialen bila, tesi honen helburu nagusia da aldaketa fotofisikoak jasaten dituzten koloratzailez betetako materialak garatzea, zeolita motako euskarri ez-organikoetan oinarrituta. Horien artean, tamaina, forma eta poro-topologia desberdineko zeolita ugari daude. Zehazki, lan honetan zeotipoak (tetraedroa osatzen duten elementuak Si eta Al-aren desberdinak direnean) aukeratu dira harrera-sistema gisa, bereziki magnesioarekin

Zeotipoak aukeratu dira, aluminofosfatoak bereziki, barrunbe egokiak dituztelako eta oso egonkorak direlako.

*Koloratzaileak
kapsulatuz bilatzen
dena.*

(MgAPO) edo silizioarekin (SAPO) dopatutako aluminofosfatoak (AlPO), zentro azidoak sortzen dituztelako eta ondorioz, koloratzaile kationiko molekulen sarrera sustatzen dutelako (adibide argigarria 1.2. Irudian).



1.2. Irudia: Kromoforo molekulak dimentsio bakarreko aluminofosfato (IFO) kanaletan kapsulatzearen adibide argigarria.

Koloratzaileak poroetan barneratuz, alde batetik, apopiloak babestu nahi dira, eta horien degradazio fototermikoa eta termikoa murriztu; eta bestetik, propietate berriak edota hobetuak garatu nahi dira, bien arteko sinergia bultzatuta. Horrela, koloratzailearen propietate fotofisikoak modulatu daitezke egituraren poro tamainarekin eta formarekin jokatzuz.^{18,21,67} Gainera, erantzun optiko ez-linealeko sistema hibridoan bila, tesi honetan 1D kanalak dituzten egiturak aukeratu dira, kanaletan zehar koloratzaile molekulen banaketa lineala eta erregularra lortzea xede.⁶⁸

*Koloratzaile-
molekulak "in situ"
sartzen dira egituraren
kristalizazio inklusio
metodoaren bidez.*

Hortaz, koloratzaile-molekulak "in situ" barneratu dira AlPO barrunbeetan *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez, inolako difusio prozesu postsintetikorik aplikatu gabe. Metodo horren bidez zurruntasuna bermatzen da, baita harrera matrizearen poro-tamaina eta molekulen dimentsioak oso antzekoak diren kasuetan ere; izan ere, beste era batera molekula apopiloak barneratzea ez bailitzake posible izango. Sintesi teknika honek abantaila asko ditu. Alde batetik, poroen sarreretan molekula-ilarak saihesten dira, be-

raz, koloratzaile-karga homogeenagoak lortzen dira, baita kristal handietan ere. Bestalde, ondorengo ihesak saihestu egiten dira, molekulak hermetikoki harrapatuta geratzen baitira. Gainera, etapa bakarreko prozesua da, azkarra eta energetikoki merkea.

Laburbilduz, poro/kanal tamaina ezberdineko (molekulen dimentsio ingurukoak) zenbait egitura konbinatu dira koloratzaile organiko sorta zabalarekin, batez ere hainbat estirilorekin eta fusionatutako hiru eraztun aromatikoen familiakoekin. Liburu honetan emaitzak horiek (**III. Zatia**) bi kapitulu nagusitan banatu dira:

- **7. Kapitulu**an, batez ere, dimentsio bateko AIPOak (AFI, AEL, ATS motako euskarriak) aztertzen dira, apopilo fotoaktiboen molekulak lehentasunez lerrotzeko eta agregazio egoerak kontrolatzeko ezin hobeak direnak. Hala, sistema solido oso fluoreszenzenteak eta ordenatuak lortu dira gailu optiko berrietarako aproposak, hala nola infragorri hurbilerako (NIR) igorleak,²⁸ maiztasun-bikoizgailuak (SHG) edo mikrolaser ekintza duten kristal handiak lortu dira. Horrez gain, 3D barrunbeak (CHA) dituen egitura bat ere probatu da, apopilo molekulei ingurune estuago bat ezartzeko eta propietate optiko desberdinak erdiesteko.
- **8. Kapitulu**an ere norabide bakarreko kanalak dituzten aluminofosfatoak aztertzen dira (poro oso handiko IFO berria eta AEL egitura), baina ikuspegi berri batekin: hainbat koloratzaile aldi berean buxatzea matrize ez-organikoen poroen barruan. Kapitulu honen helburu nagusia, beraz, antena artifizialen sistema berriak lortzea izan da, unitate organikoen artean energia transferitzeko prozesuak (FRET) barne hartzen dituztenak, igorpen sintonizagarria eta argi zuriaren igorpen propietateak erdiesteko.

Liburu honetan zehar aztertuko da, alde batetik, nola eragiten duten sintesi parametroek koloratzaile molekulen

Zenbait egitura eta koloratzaile organiko konbinatu dira.

Tesi honetan aurkeztutako emaitzen sailkapena eta helburu nagusiak.

txertaketan harrera-sistema zeolitikoen barruan; eta bestetik, horrek zer nolako ondorioak dakartzan materialaren azken propietate fotofisikoetan. Informazio hori guztia oso baliagarria izango da material berri eta aurreratuak sortzeko, eta aplikazio optikoen aukera zabaltzeko balio izango dute.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Sayili, A. M. The Aristotelian explanation of the rainbow. *Isis* **1939**, 30, 65-83.
- (2) Newton, I., *Opticks*; Prabhat Prakashan: 2021.
- (3) Newton, I., *The Optical Papers of Isaac Newton: Volume 1, The Optical Lectures 1670-1672*; Cambridge University Press: 1984; bol. 1.
- (4) Kirchhoff, G non *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 1886; bol. 3, orrk. 303-342.
- (5) Einstein, A. Über das relativitätsprinzip und die aus demselben gezogene Folgerungen (1907). *The Collected Papers of Albert Einstein: The Swiss Years: Writings* **1900**, 1909, 252-311.
- (6) Einstein, A. On the electrodynamics of moving bodies. *Annalen der physik* **1905**, 17, 891-921.
- (7) Einstein, A. Über einem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der physik* **1905**, 4, 132-148.
- (8) Maxwell, J. C. VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **1865**, 459-512.
- (9) Strehler, B. L.; Arnold, W. Light production by green plants. *The Journal of General Physiology* **1951**, 34, 809.
- (10) Herschel, J. F. W. On a case of superficial colour presented by a homogeneous liquid internally colourless. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1845**, 143-145.
- (11) Maiman, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* **1960**, 493-494.

- (12) Waynant, R. W.; Ilev, I. K.; Gannot, I. Mid-infrared laser applications in medicine and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2001**, *359*, 635-644.
- (13) Partovi, A.; Peale, D.; Wuttig, M.; Murray, C. A.; Zydzik, G.; Hopkins, L.; Baldwin, K.; Hobson, W. S.; Wynn, J.; Lopata, J.; Dhar, L.; Chichester, R.; H-J Yeh, J. High-power laser light source for near-field optics and its application to high-density optical data storage. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 1515-1517.
- (14) Wang, X.; Pang, Y.; Ku, G.; Xie, X.; Stoica, G.; Wang, L. V. Noninvasive laser-induced photoacoustic tomography for structural and functional in vivo imaging of the brain. *Nature biotechnology* **2003**, *21*, 803-806.
- (15) Vanwiggeren, G. D.; Roy, R. Communication with chaotic lasers. *Science* **1998**, *279*, 1198-1200.
- (16) Strickland, D. T., *Development of an ultrabright laser and an application to multiphoton ionization*; University of Rochester: 1989.
- (17) Parola, S.; Julián-López, B.; Carlos, L. D.; Sanchez, C. Optical properties of hybrid organic-inorganic materials and their applications. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 6506-6544.
- (18) Lebeau, B.; Innocenzi, P. Hybrid materials for optics and photonics. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 886-906.
- (19) Sanchez, C.; Shea, K.; Kitagawa, S Hybrid materials. *Chem. Soc. Rev* **2011**, *40*, 453-1152.
- (20) Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191-214.
- (21) Kickelbick, G. *non Hybrid materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley Online Library: 2007; bol. 1, orrk. 1-48.
- (22) Yang, Q.; Xu, Q.; Jiang, H.-L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 4774-4808.

-
- (23) Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, **2002**, *417*, 813-821.
- (24) Calvo, M. E.; Colodrero, S.; Hidalgo, N.; Lozano, G.; López-López, C.; Sanchez-Sobrado, O.; Miguez, H. Porous one dimensional photonic crystals: novel multifunctional materials for environmental and energy applications. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 4800-4812.
- (25) Martínez, V. M., *Intercalación de rodamina 6G en películas ordenadas de arcilla*; Universidad del País Vasco: 2005.
- (26) Brühwiler, D.; Calzaferri, G. Molecular sieves as host materials for supramolecular organization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *72*, 1-23.
- (27) Dias Carlos, L. A.; Sá Ferreira, R.; de Zea Bermudez, V. non *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley Online Library: 2006, orrk. 337-400.
- (28) Oviden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. Enhancement of NIR emission by a tight confinement of a hemicyanine dye within zeolitic MgAPO-5 nanochannels. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2018**, *17*, 917-922.
- (29) Martínez-Martínez, V.; García, R.; Gómez-Hortigüela, L.; Sola Llano, R.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Highly luminescent and optically switchable hybrid material by one-pot encapsulation of dyes into MgAPO-11 unidirectional nanopores. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 205-211.
- (30) Li, H.; Zhang, L.; He, H.; Yang, Y.; Cui, Y.; Qian, G. Tunable nonlinear optical responses based on host-guest MOF hybrid materials. *Science China Materials* **2021**, *64*, 698-705.
- (31) Alarcos, N.; Cohen, B.; Ziółek, M.; Douhal, A. Photochemistry and photophysics in silica-based materials: ultrafast and single molecule spectroscopy observation. *Chemical reviews*, **2017**, *117*, 13639-13720.

- (32) Wei, Y.; Dong, H.; Wei, C.; Zhang, W.; Yan, Y.; Zhao, Y. S. Wavelength-Tunable Microlasers Based on the Encapsulation of Organic Dye in Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 7424-7429.
- (33) Costela, A.; Cerdán, L.; García-Moreno, I. Solid state dye lasers with scattering feedback. *Progress in Quantum Electronics* **2013**, *37*, 348-382.
- (34) Li, Z.; Psaltis, D. Optofluidic dye lasers. *Microfluidics and Nanofluidics* **2008**, *4*, 145-158.
- (35) Singh, S.; Kanetkar, V.; Sridhar, G; Muthuswamy, V; Raja, K Solid-state polymeric dye lasers. *Journal of Luminescence* **2003**, *101*, 285-291.
- (36) Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Martin, V.; Pintado-Sierra, M.; Sastre, R. Materials for a Reliable Solid-State Dye Laser at the Red Spectral Edge. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2547-2552.
- (37) Xu, R.; Zhu, G.; Yin, X.; Wan, X.; Qiu, S. Epitaxial growth of highly-oriented AlPO_4 -5 molecular sieve films for microlaser systems. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2200-2204.
- (38) Vietze, U; Krauss, O; Laeri, F; Ihlein, G; Schüth, F; Limburg, B; Abraham, M Zeolite-dye microlasers. *Physical review letters* **1998**, *81*, 4628.
- (39) Liu, J. X.; Mei, S. L.; Chen, X. H.; Yao, C. J. Recent Advances of Near-Infrared (NIR) Emissive Metal Complexes Bridged by Ligands with N-and/or O-Donor Sites. *Crystals* **2021**, *11*, 155.
- (40) Pansare, V. J.; Hejazi, S.; Faenza, W. J.; Prud'homme, R. K. Review of long-wavelength optical and NIR imaging materials: contrast agents, fluorophores, and multifunctional nano carriers. *Chemistry of materials* **2012**, *24*, 812-827.
- (41) Li, L.; Dong, X.; Li, J.; Wei, J. A short review on NIR-II organic small molecule dyes. *Dyes and Pigments* **2020**, *183*, 108756.

-
- (42) Du, Y.; Liu, X.; Zhu, S. Near-infrared-II cyanine/polymethine dyes, current state and perspective. *Frontiers in Chemistry* **2021**, *9*, 718709.
- (43) Escobedo, J. O.; Rusin, O.; Lim, S.; Strongin, R. M. NIR dyes for bioimaging applications. *Current opinion in chemical biology* **2010**, *14*, 64-70.
- (44) Kim, K. H.; Singha, S.; Jun, Y. W.; Reo, Y. J.; Kim, H. R.; Ryu, H. G.; Bhunia, S.; Ahn, K. H. Far-red/near-infrared emitting, two-photon absorbing, and bio-stable amino-Si-pyrone dyes. *Chemical science* **2019**, *10*, 9028-9037.
- (45) Yao, J.; Wang, Y., *Nonlinear optics and solid-state lasers: advanced concepts, tuning-fundamentals and applications*; Springer: 2012; bol. 164.
- (46) Franson, J.; Pittman, T. non *Summaries of Papers Presented at the International Quantum Electronics Conference, 1998*, orrk. 90-91.
- (47) Suresh, S; Ramanand, A; Jayaraman, D; Mani, P Review on theoretical aspect of nonlinear optics. *Reviews on Advanced Materials Science*, **2012**, *30*, 175-183.
- (48) Soljačić, M.; Ibanescu, M.; Johnson, S. G.; Fink, Y.; Joannopoulos, J. D. Optimal bistable switching in nonlinear photonic crystals. *Physical Review E* **2002**, *66*, 055601.
- (49) He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical reviews* **2008**, *108*, 1245-1330.
- (50) Lou, A. J. T.; Marks, T. J. A twist on nonlinear optics: understanding the unique response of π -twisted chromophores. *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 1428-1438.
- (51) Shi, R.; Han, X.; Xu, J.; Bu, X. H. Crystalline Porous Materials for Nonlinear Optics. *Small* **2021**, *17*, 2006416.

- (52) Sola-Llano, R.; Martínez-Martínez, V.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Formation of a nonlinear optical host-guest hybrid material by tight confinement of LDS 722 into aluminophosphate 1D nanochannels. *Chemistry—A European Journal*, **2016**, *22*, 15700-15711.
- (53) Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; Van Grondelle, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature chemistry* **2011**, *3*, 763-774.
- (54) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 40-48.
- (55) El-Khouly, M. E.; El-Mohsnawy, E.; Fukuzumi, S. Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* **2017**, *31*, 36-83.
- (56) Calzaferri, G.; Li, H.; Brühwiler, D. Dye-modified nanochannel materials for photoelectronic and optical devices. *Chemistry—A European Journal* **2008**, *14*, 7442-7449.
- (57) Huang, Y.; Qiu, F.; Chen, R.; Yan, D.; Zhu, X. Fluorescence resonance energy transfer-based drug delivery systems for enhanced photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, *8*, 3772-3788.
- (58) Stanisavljevic, M.; Krizkova, S.; Vaculovicova, M.; Kizek, R.; Adam, V. Quantum dots-fluorescence resonance energy transfer-based nanosensors and their application. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *74*, 562-574.
- (59) Anand, V.; Dhamodharan, R. White light emission from fluorene-EDOT and phenothiazine-hydroquinone based D- π -A conjugated systems in solution, gel and film forms. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 9741-9751.

-
- (60) Calzaferri, G. Nanochannels: Hosts for the supramolecular organization of molecules and complexes. *Langmuir* **2012**, *28*, 6216-6231.
- (61) Wen, Y.; Sheng, T.; Zhu, X.; Zhuo, C.; Su, S.; Li, H.; Hu, S.; Zhu, Q.-L.; Wu, X. Introduction of red-green-blue fluorescent dyes into a metal-organic framework for tunable white light emission. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1700778.
- (62) Maiti, D. K.; Roy, S.; Baral, A.; Banerjee, A. A fluorescent gold-cluster containing a new three-component system for white light emission through a cascade of energy transfer. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 6574-6581.
- (63) Vijayakumar, C.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. RGB emission through controlled donor self-assembly and modulation of excitation energy transfer: A novel strategy to white-light-emitting organogels. *Advanced materials* **2009**, *21*, 2059-2063.
- (64) Denißen, M.; Hannen, R.; Itskalov, D.; Biesen, L.; Nirmalanathan-Budau, N.; Hoffmann, K.; Reiss, G. J.; Resch-Genger, U.; Müller, T. J. One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 7407-7410.
- (65) Rao, K. V.; Datta, K.; Eswaramoorthy, M.; George, S. J. Highly Pure Solid-State White-Light Emission from Solution-Processable Soft-Hybrids. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1713-1718.
- (66) Sola-Llano, R.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Toyouchi, S.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. One-directional antenna systems: Energy transfer from monomers to J-Aggregates within 1D nanoporous aluminophosphates. *Acs Photonics* **2017**, *5*, 151-157.

- (67) Nicole, L.; Laberty-Robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267-6292.
- (68) García, R.; Martínez-Martínez, V.; Gómez-Hortigüela, L.; Arbeloa, Í. L.; Pérez-Pariente, J. Anisotropic fluorescence materials: Effect of the synthesis conditions over the incorporation, alignment and aggregation of Pyronine Y within MgAPO-5. *Micro-porous and mesoporous materials*, **2013**, *172*, 190-199.

I. Zatia

OINARRIAK

Zati honen helburu nagusia da, alde batetik, material zeotipikoen sarrera bat egitea, horien jatorria eta ezaugarri fisiko eta kimikoak ezagutztea; eta bestetik, fotofisikaren oinarritzko printzipioak gogoratzea, funtsezkoak baitira [III. Zatia](#) egiten den emaitzen azterketa ulertzeko.

Lehenik eta behin, [2. Kapitulu](#)n harrerasistema ez-organikoak aztertuko dira. Bertan, zeoliten historia aurkeztuko da, baina zeotipoei garrantzi berezia emango zaie, batez ere aluminofosfatei, eta bahe molekular horiek lortzeko behar den ordezkapen isomorfikoa azalduko da. Jarraian, aluminofosfato horiek sailkatzeko hainbat modu aztertuko dira, eta azkenik, kolortzaileak eransteko aukeratutako material porotsuak aurkeztuko dira. Garrantzitsua da azpimarratzea egitura porotsuak ez direla ausaz aukeratu, azterketa sakon baten ondoren baizik.

Ondoren, [3. Kapitulu](#)n, emaitzak ulertzeko garrantzitsuak diren prozesu fotofisiko guztiak deskribatuko dira, kromoforo organikoetan gerta daitezkeen prozesu unimolekular eta bimolekular nagusiak kontuan hartuta. Gainera, sistema hibridoetan propietate optiko ez-linealak (NLO) erdietsi direnez eta ingurunearen anisotropiarekin estu lotuta daudenez, espektroskopia polarizatuaren punturik garrantzitsuenak deskribatuko dira, baita gure sistemetan atzemandako NLO fenomeno nagusiak ere, hala nola bigarren harmonikoaren sorkuntza. Bestalde, mikrolaserraren ekintza azalduko da, mikrobarrunbe gisa jokatzen duten eta igorpen estimulatua duten hainbat sistema eskuratu baitira. Azkenik, aluminofosfatoetan kapsulatzeko erabili diren koloratzaileen propietate fotofisikoen berrikuspen laburra egingo da, eta harrerasistema ez-organikoek horien amaierako propietate optikoetan izan dezaketen eragina azalduko da.

Zati honen xedea, oinarri teorikoak ahalik eta modu ulergarrienean azaltzea izan da, ekuazio konplexuetan sartu gabe. Dena den, azalpen zehatzagoak nahi izanez gero, liburu espezializatuen erreferentzia-zerrenda zabalak jarri da irakurlearen esku.¹⁻⁴

2

HARRERA-SISTEMAK

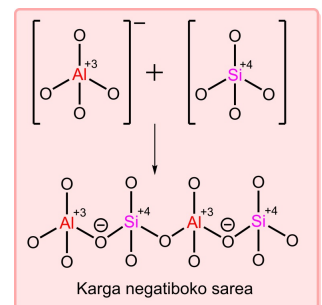
Axel Fredrick Cronstedt kimikari suediarra aurkitu zituen lehenbizikoz zeolitak 1756an. Mineral berri bat berotzean (estilbita, [2.1. Irudia](#)) gainazalean hezetasuna agertzen zela ohartu zen. Gainera, prozesua itzulgarria zela ikusi zuen, eta hoztean minerala berriz hidratatzen zela⁵, hau da, eten-gabeko hidratazio-deshidratazio zikloak eman zitzakeela.⁶ Horregatik, etimologikoki, zeolita hitza grekozko *zeos* eta *lithos* hitzetatik eratortzen da, irakitea eta harria esan nahi baitute: irakiten duen harria.

Zeolita terminoa, estilbitaren antzeko propietateak dituzten mineral-familia osoarentzat erabiltzen da. Hala ere, definizio hori oso zabala da eta, gaur egun, zeolitei oxido kristalino mikroporotsu esaten zaie. Silizioz, oxigenoz eta aluminioz osatzen dira, eta lehio txikien bidez lotzen diren barrunbeez josita daude. Egiturari dagokionez, txandakako AlO_4 eta SiO_4 tetraedroek osatzen dute, eta horietako tetraedro bakoitza ertzeko oxigeno atomo baten bidez partekatuta dago (ikus [2.2. Irudia](#)).

Hortaz, 4 ertzeko TO_4 -ak (T Al edo Si izanik) aldizka lotzean hiru dimentsioko (3D) egitura lortzen da espazioan, molekulen antzeko dimentsioak dituzten poro eta barrunbeez (ohiko diametroa 0.3 - 2 nm) osatuta, eta normalean katioi edo ur molekulez beteta daude.⁷ Sarea betetzen duten txandakako tetraedroetan Si (IV)-aren ordean Al (III)-a ordezkatzean, karga negatiboa sortzen da, eta egituraren karga orekatzeko katioiak (katioi ez-organikoak/organikoak) behar dira.



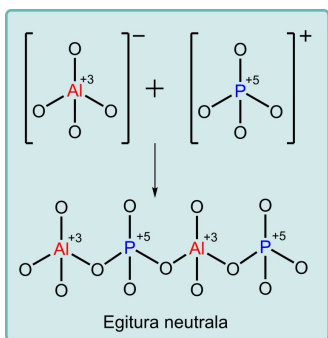
2.1. Irudia: Estilbita minerala.



2.2. Irudia: Aluminosilikato sarearen eraketaren eskema orokorra.

2.1 ZEOTIPOAK: ALUMINOFOSFATOAK

Hasiera batean, zeolita guztiak aluminosilikatoz osatzen ziren, hau da, egitura osatzen zuten tetraedroek silizio eta aluminio atomoak baino ez zituzten. Hala ere, sare zeolitikoetan, bi elementu horiek sistema periodikoko beste elementu askorengatik ordezkatu daitezke, baldin eta sare tetraedrikoak eratzeko gaitasuna badute. Egitura zeolitikoaren elementu tetraedrikoak silizioa eta aluminioa ez direnean, materialei zeotipo deritze. Beste elementu batzuk ordezkatzean, egitura berriak eratzen dira, eta zeoliten erabilera eta aplikazioak zabaltzeko aukera ematen dute eremu askotan, hala nola katalisian, xurgapenean eta ioi-trukean.^{8,9}

**2.3. Irudia:**

Aluminofosfato sarearen eraketaren eskema orokorra.

Zeotipoen artean, aluminofosfatoetan oinarritutako material mikroporotsuak (AlPO_4 -n gisa ezagutzen diren fosfato-oxidoak; non n letrak egitura kristalografiko espezifikoki egiten diren erreferentzia; ikus sarea 2.3. Irudia) bereziki garrantzitsuak dira, oso ugariak direlako (poro-morfologia askotariko egiturak) eta hainbat aplikaziotara zabaltzeko dardaratu. Aluminofosfato motako lehen materiala Wilson-ek eta lankideek sintetizatu zuten 1982an, eta AlPO_4-5 izena eman zioten (oro har, 4 azpi-indizea ez da erabiltzen eta AlPO_4-5 izendatzen da zuzenean). Egitura horietan, sare mikroporotsuak aluminioz eta fosforoz osatutako tetraedroak ditu, modu hertsian txandakatuta (2.3. Irudia) eta Lowenstein-en murrizketa araua jarraituz.¹⁰ Zeolitekin alderatuta, aluminio oxido tetraedro baten karga negatiboa positiboki kargatutako fosfato oxido batekin orekatzen da, eta ondorioz, sare neutro bat eratzen da.

Zehazki, egitura zeolitiko gehienek bi egitura-unitate dituzte: alde batetik, TO_4 motako tetraedroak (AlO_4 eta SiO_4 zeolitetan eta AlO_4 eta PO_4 aluminofosfatoetan), materialaren oinarritzko egitura-unitateak direnak (BBU - Basic Building Units); eta bestetik, BBU unitateak, espazioan lotzearen ondorioz sortzen diren bigarren mailako egitura-unitateak (SBU - Secondary Building Units). Azken horiek eraztun simple edo bikoitzak zein poliedroak izan daitez-

Egitura zeolitiko gehienak oinarritzko egitura-unitatez (BBU) eta bigarren mailako egitura-unitatez (SBU) osatzen dira.

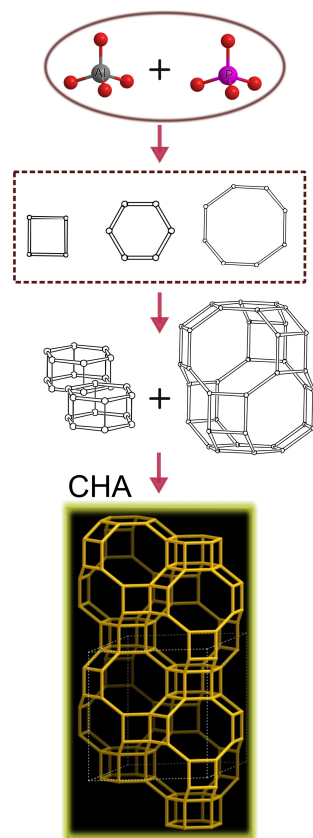
ke (kuboak edo prisma hexagonalak adibidez, edo kubo-oktaedro forma konplexuagoak).

Materialaren azken egitura bigarren mailako egitura-unitateen baturan datza, hau da, SBU unitate bat antzeko beste SBU batzuekin lotu delako edota egitura-unitate desberdinak konbinatu direlako. Esaterako, 2.4. Irudian Txabazita egituraren eraketa-prozesua ageri da, lehen mailako egitura-unitateetatik (TO_4 tetraedroak) abiatuta azken egitura mikroporotsuraino. Egitura marrazteko, kontuan izan behar da T atomoen posizioak baino ez direla erakutsi eta T-O-T zubiak lerro zuzenen bidez adierazi direla. Beraz, sare mikroporotsuen pilatze sekuentzien arabera, egitura zeolitiko ezberdinen artean erlazioak ezarri eta familiatan multzokatu daitezke egitura osatzen duten elementuen arabera.

2.2 ORDEZKAPEN ISOMORFIKOA

Aluminofosfato mikroporotsuen lehen sintesia egin eta bi urtera, 1984an, Lok eta lankideek silizioa gehitu zioten AlPO_4 sareari, eta silikoaluminofosfato (SAPO) izeneko materialen familia berri bat aurkitu zuten.^{11,12} Handik gutxira, 1985ean, Messinak eta kolaboratzaileek metaloaluminofosfatoak lortu zituzten, MAPO izenekoak, non fosforoaz eta aluminioaz gain, M katioi metaliko bati dagokion hirugarren elementua ere gehitu zioten.¹³ Harrezkerotik, hainbat elementu metaliko ordezkatu dira AlPO_4 sareetan, proportzio eta konbinazio desberdinetan; hala nola magnesioa, kromoa, manganesoa, kobaltoa eta beste asko, baita metal eta silizioaren aldi bereko konbinazioak ere (MAPSO izeneko materialak).¹⁴

Gaur egun, jakina da fosfatoetan oinarritutako materialak metal-kontzentrazio handiak harrapatzeko gaitasuna dutela. Aluminosilikato sareetan, aitzitik, askoz ere zailagoa da eta gutxiagotan ikusten da. Kalkulu teorikoen arabera, bi egituren arteko ezberdintasuna lotura motan oinarritzen da: aluminofosfatoek lotura ionikoa duten bitartean, aluminosilikatoek lotura erdikobalentea dute. Lotura ionikoak, AlPO mikroporotsuen egonkortasuna jaisten



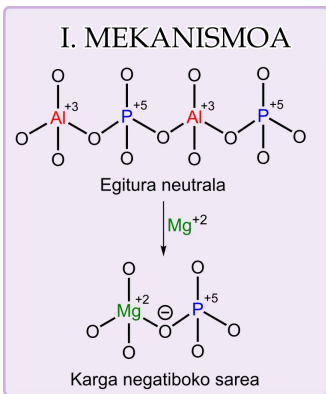
2.4. Irudia: Txabazita egituraren eraketa diagrama eskematikoa, lehen eta bigarren mailako egitura-unitateetatik abiatuz (BBU eta SBU, hurrenez hurren). Ertz bakoitza TO_4 tetraedro bati dagokio, non T Al edo P den, eta T-O-T zubiak lerro zuzenez adierazten dira.

Ordezkapen isomorfikoaren arauak eta mekanismo posibleak.

du, baina aldi berean magnesioaren antzeko ioi metalikoak errazago barneratzea ahalbidetzen du. Azken prozesu horri ordezkapen isomorfiko deritzo; hots, sare kristalinoa osatzen duen elementu bat heteroatomo metaliko batez ordezkatzen da (antzeko erradio kationikoa eta koordinazio-baldintzak dituen) eta aurreko elementuaren posizio berean sartzen da. Prozesu hori bereziki garrantzitsua da aluminofosfatoetan, zentro azidoen sorreraren jatorria baita, hainbat prozesu katalitikorako ezinbestekoa dena.

Ordezkapen isomorfikoa sare ez-organikoan dauden katioien oxidazio-egoerak zuzentzen du nagusiki. AlPO_4 -ren kasuan, bi katioi ordezkarri daudenez (Al^{3+} eta P^{5+}) aukera anitz daude ordezkapen isomorfikorako; izan ere, di-, tri-, edo tetravalenteak diren katioiak posizio desberdinetan ordezka daitezke. Hala, aluminioaren ordez, hainbat elementu metaliko dibalente edo tribalente sar daitezke, hala nola magnesioa, kromoa, manganesoa, kobaltoa, burdina, nikela eta abar; eta fosforoaren ordez, aldiz, metal tetravalenteak, hala nola germanioa, silizioa, titanioa, banadioa eta abar.

Beraz, AlPO_4 egituran beste elementu batzuk sartzeko, Al atomoak, P atomoak, edo bietan, ordezkapen partziala edo osoa eman behar dute. AlPO_4 sareetan ordezkapen isomorfikoa zuzentzen duten arau kimikoak lehen aldiz iradoki zituen Flanigen-ek,¹³ eta handik gutxira, hiru ordezkapen-mekanismo isomorfiko proposatu zituzten Martens-ek eta kolaboratzaileek.¹⁵ Oxido sareak elektronegatiboak direnez (karga negatiboak egonkortzeko gai dira, baina ez karga positiboak), honako mekanismo hauek proposatu zituzten, AlPO_4 sareak karga positiborik ez duela edo, aitzitik, karga negatibo garbi handirik ez duela bermatzeko:¹⁶



2.5. Irudia:

Magnesioaren ordezkapen mekanismoa AlPO_4 egituran.

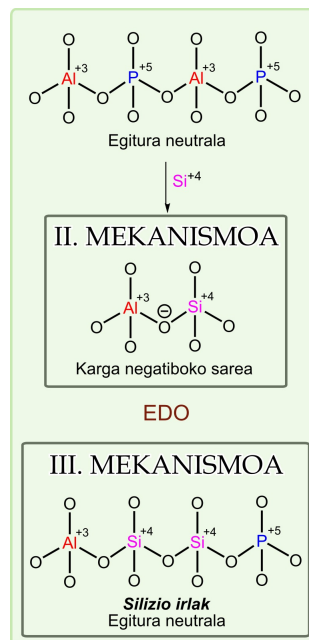
- i) Al atomoen ordez elementu metaliko dibalenteak (Mg-a esaterako) eta tribalenteak ordezka daitezke. Horiek, era berean, ondoko fosforo atomoari lotzen dira oxigeno atomoak partekatuz (2.5. Irudia).
- ii) P atomoen ordez elementu tetravalenteak (esaterako, Si) eta pentavalenteak ordezkatu daitezke (2.6. Irudia).

iii) Ondoz ondoko Al (III) eta P (V) atomoen ordez, bi silizio atomo ordezkatu daitezke aldi berean (2.6. Irudia).

Aluminioa elementu dibalente batez ordezkatuz gero, karga negatibo bat sortzen da sarean (2.5. Irudia). Material horiei aluminofosfato metaliko (MAPO-n) deitzen zaie. Era berean, silizio atomoak fosforo-posizioetan sar daitezke eta karga negatibo bat sor dezakete ordezkatzen duten atomo bakoitzeko (2.6. Irudia).¹⁷ Hala ere, Si-ren kasua berezia da; izan ere, ondoz ondoko bi silizio atomo aldi berean ordezka daitezke beste mekanismo baten bidez, elkarren ondoan dauden fosforo eta aluminio atomoengatik, eta sare neutroa lortzen da (ikus 2.6. Irudia). Aldi bereko ordezkapen horrek "silizio-irlak" deritzona sortzen ditu, eta sare tridimentsionala Si-O-Si zubiek osatzen dute. Halaber, gerta daiteke, silizio irletak silizio atomo batzuk ere aluminioz ordezkatzea, eta ondorioz, karga-diferentzia sortzea sarean.¹⁸

Hala ere, oro har, SAPO materialetan ordezkapena (AlPO_4 materiala baina silizioz ordezkatua) bi mekanismoen konbinazioaren bidez ematen da (II eta III), betiere Si-O-P lotura ezegonkorak ez sortzea bermatzen dela. Beraz, silizio ingurune ezberdinak sortzen dira sarean zehar, emandako ordezkapenaren arabera eta sarean ordezkatutako silizio proportzioaren arabera (silizio gutxirekin, II. mekanismoa ematen da; proportzio handiekin, berriz, silizioa bi mekanismoen bidez sartzen da, 2.6. Irudia).

Lan honetan, bereziki SAPO eta MgAPO egiturak deskribatuko dira, aurkeztutako material guztiak Mg-arekin edo Si-arekin dopatutako aluminofosfato motakoak baitira. Gure kasuan, karga negatibo garbia duten harrerasistemak aukeratu dira, koloratzaile apopilo kationikoen sarrera errazteko (aukeratutako koloratzaileak 3.6. Atalean azaltzen dira eta 4. Kapitulan txertatze-mekanismoa) elkarrekintza elektrostatikoen bidez. Horretarako, aluminofosfato sareetan karga negatiboa sustatzeko, zenbait aitzindari ez-organiko erabiliko dira (xehetasun gehiago 4. Kapitulan). Garrantzitsua da aipatzea, nahiz eta Mg- eta Si-dopatutako materialei garrantzi berezia eman zaien, aipatu-



2.6. Irudia: Silizioa txertatzeko mekanismo desberdinak.

SAPO eta MgAPO egiturak aukeratu dira karga negatiboa sustatzeko eta koloratzaile kationiko molekulen barneraketa errazteko.

tako mekanismo eta arau guztiak berdin aplika daitezkeela beste metal batzuetarako.

2.3 ALUMINOFOSFATOEN SAILKAPENA

Sare zeolitiko bat osatzeko aukera asko daude. Izan ere, sintesi mekanismoan egindako aurrerapenak direla eta, orain arte 220 egitura zeolitiko baino gehiago aurkitu dira.^{19,20} Gainera, konposizio ugari izan ditzaketenez, aplikazio potentzialen gama zabaltzen dute. Aplikazio horiek, tradizioz, katalisiaren eta bahe molekularren eremuetan ezagutzen dira, baina optikaren edo elektronikaren eremuan ere bidea hartu dute, zeotipoek harrera-sistema gisa eskaintzen dituzten ezaugarri interesgarriak direla eta.^{21,22} Dauden egitura guztiak sailkatzeko hainbat modu daude. Hurrengo paragrafoetan multzokatzeko modu horietako batzuk aztertuko dira.

Zeotipoak hiru letra larriz osatutako kodearekin adierazten dira.

Oro har, zeotipoen sailkapena unitate-gelaxken topologian eta simetrian oinarritzen da. Egitura mota bakoi-tza adierazteko hiru letra larriko kode bat erabiltzen da, *International Zeolite Association (IZA) Structure Commission*²⁰ batzordeak adierazitakoaren arabera. Esate baterako, AFI kodea erabiltzen da AlPO_5 egitura motarako, edo CHA txabazitarako. Kode horietan letra erromatar larriak onartzen dira soilik, hau da, zenbakirik edo karaktererik gabeko izen laburrak dira. Adibidez, AFI, ingeleseko *aluminum phosphate five*-etik dator, eta CHA, ingeleseko **Ch**abazite izenaren lehen hiru letretatik. Gaur egun onartuta dauden egitura moten zerrenda zabala, propietate eta guzti, *Zeolita Egitura Moten Atlasean* eta *IZA batzordearen* webgunean aurki daitezke.^{19,20}

Porotamainaren eta leihoen irekidurak osatzen dituzten tetraedro kopuruaren araberako sailkapena.

Egitura zeolitikoaren sailkapen tipiko bat poroen tamainan, geometrian eta sareko kanalen arteko konektagarritasunean oinarritzen da.²³ Kanal leihoen irekierek osatzen duten tetraedro kopuruaren arabera lau kategoria bereiz daitezke (normalean tetraedro kopurua adierazten da eta jarraian MR hizkiak eraztunaren aldeei erreferentzia egiteko, ingeleseko *member ring* hitzetik eratorria):⁷

- *Poro txikiko materialak*, 8 MRko leihoak eta 3 Å arteko diametroak.
- *Poro ertaineko materialak*, 10 MRko leihoak eta 5-6 Å bitarteko diametroak.
- *Poro handiko materialak*, 12 MRko leihoak eta 6-9 Å bitarteko diametroak.
- *Poro oso handiko materialak*, 12 MR baino gehiagoko leihoak eta 9 Å baino diametro handiagoa dutenak.

Egitura batzuetan, kanalen leihoak mugatzen dituen tetraedro kopurua berdina izan daiteke, baina forma, aldiz, desberdina: kanal zirkular, eliptiko, alboko kanal/poro guzuek, eta abar izan ditzakete. Kanal horiek egiturak osatzen dituzte eta espazioko norabide batean, bitan edo hirutan koka daitezke; eta hurrenez hurren, norabide bakarreko, biko edo hiruko kanal-sistemak sortzen dituzte.¹⁷

Amaitzeko, egitura mikroporotsuak dentsitatearen (edo dentsitate tetraedrikoa) arabera ere sailka daitezke. Dentsitatea, tetraedro kopurua (TO_4) 1000 Å-eko adierazten da. Izan ere, hutsuneen bolumena (porositatea) handitu ahala, dentsitate tetraedrikoa txikitzen da.

Laburbilduz, gure sistema hibridoak aztertzeko baliagarriak diren hainbat sailkapen interesgarri deskribatu dira. Beste modu batzuk ezagutzen diren arren, ez dira tesi honetan azalduko.

2.4 AUKERATUTAKO ALUMINOFOSFATOAK

Tesi honetan aurkeztutako eta garatutako material porotsuak ikerketa luze baten ondoren aukeratu dira. Herrerakonposatu ez-organiko horiek molekula fotoaktiboak sakanatzeko ingurune egoki bat bermatzen dute. Optikoki geldoak dira, egonkortasun mekaniko eta termiko handikoak eta txertatutako koloratzaileen dimentsio molekularren antzeko poro tamainak dituzte. Hortaz, egituren zurruntasunaren bidez ingurune mugatua sortu nahi da, fluoroforoen mugimendu molekularrak mugatzeko eta agrega-

Dentsitatearen arabera ere sailka daitezke.

Aluminofosfatoak aukeratzeko arrazoiak eta lan honen helburu nagusia.

*Hautatutako
aluminofosfatoak bi
multzotan banatzen
dira.*

tu ez-fluoreszenteak saihesteko (3.2.1. [Atala](#)). Horrez gain, norabide bakarreko material porotsuak espresuki koloratzailearen lehentasunezko orientazioa eragiteko hautatu dira, material oso ordenatuak lortu ahal izateko.

Beraz, tesi honetan, zenbait koloratzaile komertzial probatu dira heteroatomo desberdinekin (Si eta Mg) dopatutako aluminofosfato harrera-konposatuetan barneratzeke, eta propietate fotofisikoak aktiba daitezkeela egiaztatzeke. Hori dela eta, atal honetan, aluminofosfato harrera-sistemen deskribapena egingo da eta hurrengo kapituluan hautatutako koloratzaileen propietate nagusiak (3.6. [Atala](#)) aztertuko dira; nahiz eta sintesia urrats bakarrean egiten den, hots, egitura sintetizatu eta aldi berean, koloratzailea barrunbeetan kapsulatzen den (4. [Kapituluko](#) mekanismoa).

Erabiliko diren aluminofosfato guztiak topologiarekiko deskribatuko dira, batez ere barrunbeak osatzen dituzten poliedro motekiko. Guztira, bost egitura desberdin sintetizatu dira, koloratzaile buxatuen konbinazio desberdinekin, eta material hibrido fotoaktiboen sorta zabalak lortu da (koloratzaile apopilo/aluminofosfato harrera-konposatuak). Lan honetan, egitura horiek bi multzo nagusitan bereiziko dira: alde batetik, egitura ezagunak, laborategian alde zurreratik erabili eta aztertu direnak, eta bestetik, egitura berri oso interesgarriak, tamaina eta poro-barrunbe desberdinak dituztenak.

*Aluminofosfato
harrera-konposatu
bakoitzaren
laburpena.*

Hurrengo paragrafoetan, lan honetan aztertutako aluminofosfato harrera-konposatu bakoitzaren laburpena egingo da, eta bahe molekular bakoitzaren alderdi garrantzitsuenak nabarmenduko dira. Informazio zehatzagoa aurki daiteke eranskinean ([A. Eranskina](#)). Bertan, ALPO guztien datu-fitxak erantsi dira, eta bakoitzaren propietateak (orokorrak eta espezifikokoak: izenaren jatorria, unitate-gelaxka, dentsitatea...) adierazi eta hiru dimentsioko egituren irudiak gehitu dira. Garrantzitsua da azpimarratzea tesi honetan sintetizatutako koloratzaile/aluminofosfato sistema guztien zerrenda bat ere gehitu dela egitura bakoitzari dagokion fitxan.

*Norabide bakarreko
nanokanalak
dituzten AFI, ATS
eta AEL egiturak.*

Lehenik eta behin, AFI, ATS, eta AEL egiturak aukeratu dira. Norabide bakarreko nanokanalak dituzte eta kanalen

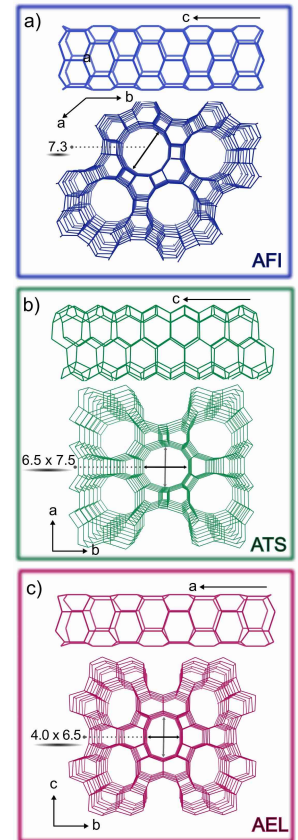
dimentsio desberdinek koloratzaile buxatuen propietate fotofisikoetan (7. [Kapituluko](#) emaitzak) duten eragina aztertzeke hautatu dira.²⁴ Hiru egiturak 2.7. [Irudian](#) ageri dira.

Oro har, harrera-sistemak sintetizatzeko amina linealak erabiltzen dira egitura-zuzentzaile agente gisa (SDA, Structure-Directing Agents). Molekula organiko horiek patroia portaera dute eta egiturak sortzen laguntzen dute; eta azkenik, kristal barneko hutsuneetan harrapatuta geratzen dira. Duten eginkizuna erabakigarria da, lehentasunez fase bat egonkortzen baitute sor litezkeen beste egitura posible guztien artean, betiere erreakzio ingurunean zeolitek duten metaegonkortasunaren arabera. Beraz, ondoren zehazten diren egituretako bakoitza lortzeko (urratsez urratseko prozedura 4. [Kapitulu](#)an zehazten da), beharrezkoa da hainbat agente egitura-zuzentzaile erabiltzea. Hala ere, ez da ohikoa erlazio bakarra aurkitzea SDAren eta ekoitzi beharreko zeotipoaren artean. Izan ere, batzutan SDA bat baino gehiago erabil daitezke egitura zehatz bat sintetizatzeko, edota SDA bakar batek ere egitura bat baino gehiago zuzendu ditzake.

AFI egitura horren adibide bikaina da (2.7a. [Irudia](#)). Material porotsu handia da, 12 MRko kanal zuzen zilindrikoak ditu, norabide bakarrekoak (2.3. [Atalean](#) sailkapen motak), eta 7.3 Å-eko diametroa du. Egonkortasun handiko egitura mikroporotsua da, molekula organiko (patroiak) ugarirekin lor daitekeena; alegia, ez dago patroia espezifikorik espresuki egitura hori prestatzeko. Gure kasuan, aukera ugari izan arren, trietilamina (TEA) bakarrik erabili da patroia gisa, eta egitura hainbat heteroatomorekin dopatu da SAPO-5 eta MgAPO-5 egiturak ekoizteko.

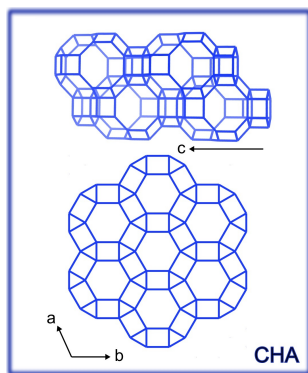
ATS aluminofosfato mesoporoso egituraren kasuan magnesioz dopatu da (MgAPO-36). Egitura horren kanalak 12 tetraedroz osatuta daude eta norabide bakarrekoak dira, hain zuzen ere, AFI egituraren bezala. Aitzitik, kanalak ez dira zilindrikoak, eliptikoak baizik eta 6.5 Å x 7.5 Å poro-tamaina dute (2.7b. [Irudia](#)). Egitura hori tripropilamina (TPA) patroiarekin (SDA gisa) sintetizatzen da normalean.

AEL egitura duten materialei dagokienez, gure taldean egindako aurreko lanetan frogatu da 1D MgAPO-11 kon-



2.7. Irudia: (a) AFI, (b) ATS eta (c) AEL egitura motak, eta egitura osatzen duten kanalen alboko ikuspegia (koadroaren goiko aldean). Nanokanalen neurriak Armstrong-etan adierazi dira.

Kaiola antzeko poroak dituen CHA egitura.



2.8. Irudia: Txabazita (CHA) egitura mota eta bere kaiolen ikuspegia (goian).

posatua harrera-sistema perfektua dela koloratzaile komertzial asko sartzeko, koloratzaileen dimentsio molekularren eta egituraren poro tamainaren artean lortzen den doikuntza estuaren ondorioz. Kanalen irekiera-leihoak 10 eraztunnez osatuta daude. Horietan, barrunbeak ez dira gurutzatzen eta $6.5 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$ neurtzen dute. Horregatik, tesi honetan, magnesioz dopatutako aluminofosfato konposatuan oinarrituta beste koloratzaile komertzial batzuk probatu dira, eta horretarako etilbutilamina (EBA) eta dipropilamina (DPA) probatu dira patroi gisa, fase purua lortzea helburu. Oro har, orain arte aipatutako hiru egiturek antolaketa periodiko oso antzekoa dute; alegia, euren kanalen paretak 4 eta 6 tetraedroko eraztun-kanal fusionatuek estaltzen dituzte (2.7. Irudia), baina erraz bereiz daitezke poro-tamainen arabera.

Bestalde, gure taldean lehen aldiz sintetizatutako egitura berriei dagokienez, tesi honetan bi egitura aztertuko dira: CHA 3D-ko gelaxkak dituen, orain arte aztertutako 1D kanalen orde; eta IFO egitura, 16 MRko poro tamaina oso handiak dituen.

Txabazita (CHA egitura kodea) zeoliten ABC-6 familia-ko egitura da.²⁵⁻²⁷ ABC-6 familian matrize hexagonal unitatea errepikatzen da, konektatu gabeko sei eraztun bikoitz lauak ditu eta *a* eta *b* ardatzetako translazioen bidez soilik erlazionatzen dira (2.8. Irudia). Familia horretan, CHA da gehien ezagutzen den zeolita naturala, izan ere, aurkitutako lehen zeolitetako bat izan zen (1958an).²⁸ Bere sarea sei aldeko eraztun bikoitzek (D6R) osatzen dute. Horiek paraleloan metatzen dira ABC sekuentzia jarraituz (letra bakoitzak sei aldeko eraztunaren posizio ezberdin bat adierazten du z ardatzarekiko paraleloa dena, hau da, metatzenorabidearekiko), eta 4 aldeko eraztun inklinatuetara lotuta daude.

2.8. Irudian CHA egitura ikus daiteke. Tetraedroen pilaketaren ondorioz lortzen den barrunbeak hiru dimentsiotako gelaxkak ditu, $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$ tamainakoak eta sei eraztun bikoitzek osatutako (D6R) irekidurekin. Gelaxka horiek, $6.7 \text{ \AA} \times 10.0 \text{ \AA}$ barrunbe elipsoidal handiagotan irekitzen dira²⁹, 8 aldeko eraztun inguratuta (poro-material txikiak, 2.3.

3

FOTOFISIKAREN OINARRIZKO PRINTZIPIOAK

Atal honetan UV-Ikusgai erradiazioa xurgatu ondoren gerta daitezkeen prozesu fotofisiko nagusien oinarriak finkatuko dira, eta molekulen egoera elektronikoen arteko trantsizioak aztertuko dira. Lehenik eta behin, xurgapen prozesuaren ondoren molekula baten gehiegizko energia barreiatzeko dauden bide ezberdinak azalduko dira. Horiek bi talde nagusitan sailka daitezke: prozesu unimolekularrak, molekula bakar batek parte hartzen duenean; eta prozesu bimolekularrak, molekula batek baino gehiagok parte hartzen duenean eta elkarren artean elkarrekintzak daudenean, oinarrizko egoeran zein egoera kitzikatuan.

Aztertuko diren prozesu unimolekular nagusiak xurgapena, barne-konbertsioa, fluoreszentzia eta sistema arteko gurutzaketa dira; eta azken horretan, fosforeszentzia eta fluoreszentzia atzeratua azalduko dira. Molekulen arteko elkarrekintza prozesuei dagokienez, oinarrizko egoeran (molekulen agregazioa) zein egoera kitzikatuan (eszimero edo esziplekuen eraketa, edo energia-transferentzia prozesuak) gerta daitezkeen prozesuak zehaztuko dira.

Ondoren, tesi honetan hautatutako sistema askok argiarekiko erantzun anisotropikoa erakusten dutenez, argi polarizatuko espektroskopiaren oinarriak azalduko dira. Jarraian, gure sistemetan erdietsitako fenomeno optiko espezifikoa deskribatuko dira: alde batetik, fenomeno ez-linealak daude, hala nola bigarren harmonikoaren sorkuntza (SHG - Second Harmonic Generation); eta bestetik, mikrolaser ekin-tza. Azkenik, atal honen amaieran, koloratzaileen egituren

Tesi honetan landuko diren prozesu unimolekular nagusiak.

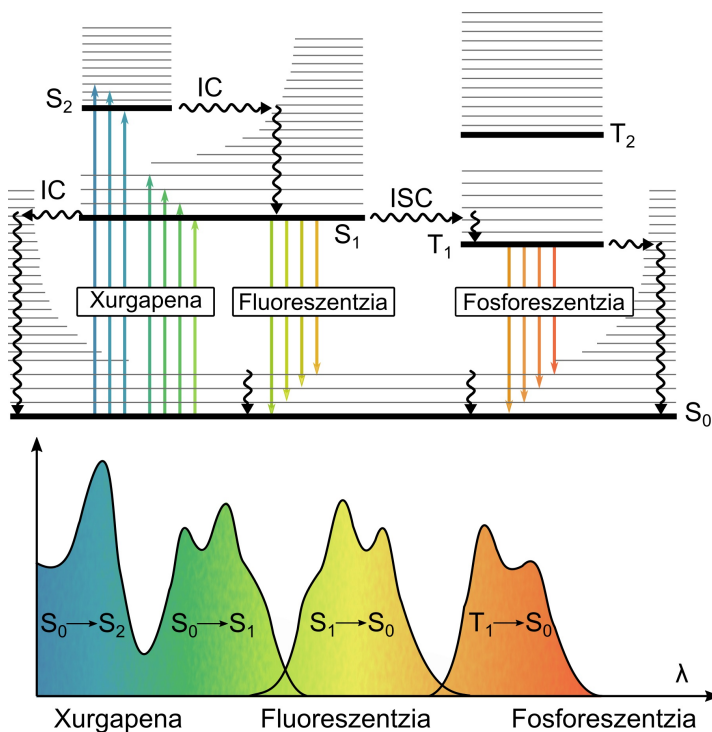
Argi polarizatuko espektroskopiaren oinarriak eta beste fenomeno batzuk azalduko dira.

deskribapena eta ezaugarri fotofisiko nagusiak zehaztuko dira, bai eta sistema hibridoetan lortu nahi diren propietate optiko potentzialak ere.

3.1 PROZESU UNIMOLEKULARRAK

Jablonskiren diagramaren bidez azaltzen dira molekula baten egoera elektronikoak eta trantsizioak.

Molekula baten egoera elektronikoak eta egoera horien artean gertatzen diren trantsizioak eskematikoki azaltzeko Jablonskiren ohiko energia-diagrama (3.1. Irudia) erabiltzen da (Aleksander Jablónski fisikari poloniarraren omenez jarritako izena, espektroskopia molekularra eta fotofisika aztertzen eman baitzuen bere bizitza).³¹



3.1. Irudia: Jablonskiren diagrama eta xurgapen, fluoreszentzia eta fosforeszentzia prozesuen kokapen erlatiboak (ez dira erreaklak eta berez molekula bakoitzaren ezaugarrien arabekoak dira, baina elkarren arteko posizio diferentzia ikusteko baino ez dira irudikatu), uhin-luzera edo energiaren arabera. IC-k barnekonbertsioa adierazten du, eta ISC-k, berriz, sistema arteko gurutaketa. Bibliografiatik egokitutako irudia.¹

Jablonskiren diagraman egoera elektronikoak bertikalki multzokatzen dira energia erlatiboaren arabera eta horizontalki, berriz, spin anizkoiztasunaren arabera. Lerro lodi horizontalek, maila elektroniko bakoitzeko bibrazio-egoera baxuenak ($v = 0$) adierazten dituzte; eta bibrazio-egoera altuagoak ($v = 1, 2, 3\dots$) berriz, lerro mehez adierazten dira. Oro har, molekula batek energia-maila edo bibrazio-modu ugari izan ditzakeenez, ez dira guztiak irudikatu ulergarritasuna bermatzeko. Trantsizioak lerro zuzen eta kurboen bidez adierazten dira: lehenengoek trantsizio erradiatzaileak adierazten dituzte eta bigarrengeok trantsizio bide ez-erradiatzaileak. Singlete egoera elektronikoak S_0 (oinarrizko egoera elektronikoa), S_1 , S_2 , etab. adierazten dira, eta triplete egoerak berriz, T_1 , $T_2\dots$

Jablonskiren diagramaren azalpena.

3.1.1 *Kitzikapena*

Fluoroforo batek argia xurgatzean, fotoiaren energia molekulari transferitzen zaio, eta molekula horren elektroiei batek trantsizio bat jasaten du oinarrizko egoetatik (egoera elektroniko baxuenetik) energia handiagoko egoera batera (S_1 , $S_2\dots$). Trantsizio hori oso azkarra da (10^{-15} s, [3.1. Taula](#)) eta Franck-Condon-en printzipioa betetzen du.¹ Printzipio horrek dioenez, nukleoaren masa elektroien masa baino askoz handiagoa denez, nukleoari ez dio desplazatzeko denborarik ematen tarte horretan.² Trantsizioa, ondorioz, bertikala da, eta hala adierazten da Jablonskiren diagraman ([3.1. Irudia](#)).

Franck-Condon-en printzipioa.

Hala ere, kontuan izan behar da molekula fluoreszente gehienek xurgapen eta igorpen banda zabalak dituztela, alegia, egoera elektroniko bakoitzak hainbat bibrazio-maila baititu, [3.1. Irudian](#) erakusten den bezala. Nabarmentzekoa da, halaber, diagrama horrek egoera kitzikatuko eta oinarrizko egoerako geometria eta elektroien dentsitateak berdintzat jotzen dituela, nahiz eta hori ez den beti horrela izaten. Izan ere, egoera kitzikatuan sarritan aldaketak ematen dira molekularen geometrian edota kargen banaketan, eta ondo-

Oro har, xurgapen eta igorpen banda zabalak hautematen dira, bibrazio-maila asko izatearen ondorioz.

rioz, xurgapen eta igorpen espektroak ez dira ispilu-irudiak izaten (III. Zatian frogatua).¹

3.1. Taula: Trantsizio mota desberdinen denbora-eskala bereizgarriak.¹

Trantsizioa	Denbora-eskala (s)	Prozesu mota
Xurgapena	10^{-15}	-
Barne-konbertsioa	10^{-11} - 10^{-9}	Ez-erradiatzailea
Bibrazio-erlaxazioa	10^{-12} - 10^{-10}	Ez-erradiatzailea
Fluoreszentzia	10^{-10} - 10^{-7}	Erradiatzailea
Sistema arteko gurutzaketa	10^{-10} - 10^{-8}	Ez-erradiatzailea
Fosforeszentzia	10^{-6} - 10	Erradiatzailea

Konposatu baten argi-xurgapenaren karakterizazioa egiteko uhin-luzera (λ) jakin batean, A absorbantzia edo T transmitantzia bidez egiten da, ondorengo ekuazioetan oinarrituta:

Argi xurgapenaren karakterizazioa.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log T(\lambda) \quad (3.1)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0} \quad (3.2)$$

I_{λ}^0 eta I_{λ} argi-intentsitateak dira, hain zuzen ere, argia ingurune xurgatzailetik sartu eta irteten denean. Transmitantzia argi erasotzailearen eta transmititutako argiaren arteko intentsitateen proportzio bezala definitzen da.

Beer-Lambert legea.

Kasu gehienetan, erlazio lineala dago kontzentrazioaren eta disoluzioaren absorbantziaren artean, Beer-Lambert Legea deritzona.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon(\lambda) lc \quad (3.3)$$

ε xurgapen molarraren koefizientea ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ unitateetan adierazia), c espezie xurgatzaileen kontzentrazioa ($\text{mol} \cdot L^{-1}$) eta l bide optikoaren luzera (cm) dira.¹

Hala ere, lagin solidoetan, erreflektantzia erabiltzen da xurgapena neurtu beharrean. Erreflektantzia-difusoa norabide guztietan gertatzen da gainazal lodietan, errefrakzio, islapen, xurgapen eta dispersio prozesuen ondorioz. Hauts lagin baten erreflektantzia, islatutako argi intentsitateen eta argi erasotzailearen arteko proportzioa da:

$$R_{\infty} = \frac{J}{I_0} \quad (3.4)$$

non R_{∞} erreflektantzia absolutua eta J islatutako erradiazioaren intentsitatea diren. Ikur infinituak lagina oso lodia dela adierazten du.

Laginaren karakterizazioa errazteko, beraz, neurketak erreflektantzia erlatiboan egiten dira:

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty \text{ sample}}}{R_{\infty \text{ standard}}} \quad (3.5)$$

$R_{\infty \text{ standard}}$ 1 bada, orduan erreflektantzia absolutuak eta erlatiboak berdinak izango dira.

Beer-Lambert-en legea erreflektantziarekin lotzeko, Kubelka eta Munk-en funtzioa erabiltzen da.³² Fenomeno horrek dio erradiazio erasotzailea moteldu egiten dela dispersio ingurune batean sartzean, argiak solidoa zeharkatzean ematen diren aldi bereko xurgapen eta dispersio prozesuengatik. Teoria horrek solidoaren geruza lodiera infinitutzat jotzen du, eta argia xurgatu eta dispersatzen duten partikulez osatuta dagoela dio. Hortaz, partikulak uniformeki banatzen dira espazioan, eta geruzaren lodiera baino askoz txikiagoak dira.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{2.303 \varepsilon C}{S} \quad (3.6)$$

non K xurgapen koefizientea den (Beer-Lambert legeko xurgapen koefizientearen bikoitza), S laginaren dispersio-koefizientearen bikoitza, ε absortibitatea, eta C analito kontzentrazioa.³³ Goiko ekuazioan oinarrituta, espezieen xurgapen antzeko espektroak erreflektantzia-difusoen neurketetatik erator daitezke Kubelka Mulk ekuazioa ($F(R)$, 3.6. Ekuazioan) aplikatu ondoren. Garrantzitsua da azpimarratzea metodo horren bidez ezin dela kuantifikatu.

Lagin solidoetarako, aldiz, erreflektantzia erabiltzen da.

Kubelka Mulk-en ekuazioa, erreflektantzia neurketetatik abiatuz xurgapenaren antzeko espektroak lortzeko.

3.1.2 *Bibrazio-erlaxazioa eta barne-konbertsioa*

*Prozesu
ez-erradiatzaileak.*

Argia xurgatu ondoren, zenbait prozesu gerta daitezke. Fluoroforo bat lehen egoera elektronikoko (S_1) $v = 0$ bibrazio-maila baino altuagora kitzikatzen denean, normalean bibrazio-erlaxazio bidez erlaxatzen da S_1 egoera elektronikoaren azken bibrazio-mailara, hau da, $v = 0$ mailara. Aitzitik, S_1 baino goragoko egoera elektronikoa batera kitzikatuz gero, lehenik eta behin barne-konbertsioa gertatuko litzateke, eta ondoren, bibrazio-erlaxazioa.³⁴ Barne-konbertsioa (IC) prozesu ez-erradiatzailea da eta anizkoiztasun bereko egoera elektronikoen artean (S_2 -tik S_1 -era) 10^{-11} - 10^{-9} s-an gertatzen da (3.1. Taula). Erlaxazio hori oso azkarra da, eta beraz, litekeena da xurgatu eta berehala gertatzea. Izan ere, kontuan izan behar da bibrazio-erlaxazioa barne-konbertsioa baino azkarragoa dela bat edo bi magnitude-ordenetan.

*Barne-konbertsioa
eta gero
bibrazio-erlaxazioa
gertatzen da.*

Zehazki, barne-konbertsioan trantsizio isoenergetikoak gerta daitezke bibrazio-energia txikiko egoera elektronikoa batetik egoera elektronikoa baxuago baina bibrazio-maila altuago batera. Gainera, prozesu horren ondoren, bibrazio-erlaxazioa ere gertatuko litzateke oinarriko egoerako bibrazio-mailarik baxuenera. Oro har, energia hori askatu egiten da molekulen mugimenduek ingurunearekin eragiten dituzten talken ondorioz (hots, hurbileko molekula, hala nola disolbatzailea) eta energia termikoa sortu edo transferitu egiten da.

*Beste trantsizio
lehiakor batzuk
daude.*

Egia da S_1 -etik S_0 -ra barne-konbertsioa ere posible dela, nahiz eta ez den S_2 -tik S_1 -era ematen den konbertsioa bezain probablea, S_1 eta S_0 -ren arteko energia-tartea askoz handiagoa baita. Horrek, sarritan, lehian dauden beste trantsizio batzuei bidea irekitzen die, hala nola singlete egoeratik ematen daitekeen fotoien igorpenari (fluoreszentzia) edota triplete egoeratik eman daitekeenari (fosforeszentzia) sistema arteko gurutzaketa baten ondoren.¹

3.1.3 *Fluoreszentzia*

Fluoroforo ona bada, erlaxazio prozesuan fotoi bat igorriko da, eta oinarrizko egoerara bueltatzeko hobetsitako bidea S_1 -etik S_0 energia mailako edozein bibrazio-mailara izango da. Fluoreszentzia prozesuaren bizitza denbora 10^{-8} s ingurukoa da, eta ondorioz, bibrazio-erlaxazioa eta barne-konbertsioa igorpena baino lehen gertatzen dira (trantsizio denborak [3.1. Taulan](#)). Hala, fluoreszentziaren desaktibazio erradiatzailea ez da kitzikapen uhin-luzeraren menpekoa (espezie bakarra dagoela suposatuz); esan bezala, normalean oreka termikoko egoera kitzikatu batetik, hau da, S_1 -en energiako baxueneko bibrazio-egoeratik ($v = 0$) ematen baita.¹ Horri, Kasha-ren araua deritzo.^{35,36}

[3.1. Irudian](#) ageri diren Jablonskiren diagramak eta espektroek adierazten dute fluoreszentzia espektroa xurgapen bandaren ispilu-irudia izan ohi dela, betiere oinarrizko egoeran eta egoera kitzikatuan bibrazio-mailak antzekoak badira, eta kitzikapenaren ondoren molekularen geometrian aldaketa garrantzitsurik gertatzen ez bada. Fluoreszentzia, uhin-luzera luzeagotara desplazatuta agertzen da, bibrazio-erlaxazioaren eta barne-konbertsioaren ondorioz egoera kitzikatuan energia galtzen delako. Xurgapen eta fluoreszentzia banden maximoaren arteko energia tarteari Stokes desplazamendua (Δv_{St} , uhin-zenbakitan adierazia) deritzo, eta desplazamendu hori hainbat faktoreren menpekoa da, hala nola, kontuan hartzekoak dira disolbatzailea, egoera kitzikatuan gerta daitezkeen erreakzio-kimikoak, konplexuen eraketa edota energia-transferentziak.

Fluoreszentzia fotoien igorpena prozesu espontaneo da. Fluoreszentziaren intentsitatea (I_{fl}) desaktibazio-konstantearen (k_{fl}) eta lehen egoera kitzikatuan dagoen molekula-populazioaren ($[S_1]$) arabera da. Honela definitzen da:

$$I_{fl} = k_{fl}[S_1] \quad (3.7)$$

non $[S_1]$ zuzenki proportzionala den kitzikapen-prozesuan laginak xurgatutako fotoi-kopuruarekiko.²⁴

Prozesu erradiatzailea da eta Kasha-ren araua betetzen du.

Normalean, xurgapen bandaren ispilu-irudia da.

Fluoreszentziaren intentsitatearen definizioa.

Fluoreszentzia etekin kuantikoaren determinazioa.

Fluoreszentziaren eraginkortasuna kuantifikatzeko etekin kuantikoa erabiltzen da. Parametro horrek, igorritako eta xurgatutako fotoi kopuruen arteko proportzioa adierazten du.

$$\phi_{fl} = \frac{I_{fl}}{I_a} \quad (3.8)$$

Kontuan izanik oro har kitzikapen prozesuak fotoi bakarrekoa direla eta, kitzikatutako egoera guztiak S_1 egoera fluoreszentezik igarotzen direla S_0 -ra desaktibatu aurretik; orduan, kitzikapen-egoera geldikorretan, xurgatutako fotoien kopurua (I_a) S_1 energia mailatik gerta daitezkeen desaktibazio-prozesuen kopuruaren berdina da (Jablonski diagraman [3.1. Irudian](#) adierazita: fluoreszentiaren desaktibazioa, barne-konbertsioa eta sistema arteko gurutzaketa):

$$I_a = k_{fl}[S_1] + k_{ic}[S_1] + k_{isc}[S_1] \quad (3.9)$$

non k_{ic} eta k_{isc} , barne-konbertsioaren (IC) eta sistema arteko gurutzaketaren (ISC) taseen konstanteak diren, hurrenez hurren.

Eta aurreko hiru ekuazioak ([3.7.](#), [3.8.](#) eta [3.9. Ekuazioak](#)) konbinatuz, ondorengo erlazioa lortzen da:

$$\phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{ic} + k_{isc}} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{nr}} \quad (3.10)$$

non $k_{nr} = k_{ic} + k_{isc}$, bi trantsizio ez-erradiatzaileen batura den. Hala, fluoreszentiaren etekin kuantikoa adierazteko fluoreszentsia-tasa neurtzen da S_1 energia mailako desaktibazio-prozesu posible guztien tasarekiko; hau da, lehian dauden prozesu guztiekiko duen proportzioa determinatzen da. Ekuazio horretatik ondoriozta daitekeenez, desintegrazio ez-erradiatzailearen tasa desintegrazio erradiatzailearen tasa baino askoz txikiagoa denean, etekin kuantikoa unitatetik gertu egongo da.

Fluoreszentiaren etekin kuantikoa disoluzioan zein lagin solidoetan neurtu daiteke. Zati esperimentalean, ϕ_{fl} determinatzeko kasu bakoitzean aplikatutako metodoak eta ekuazioak zehazten dira ([III. Zatia](#), [6.2. Atala](#)).

Xurgatutako fotoien kopurua eta S_1 mailatik gerta daitezkeen desaktibazio-prozesuen kopurua berdina da.

Desintegrazio ez-erradiatzailearen tasa desintegrazio erradiatzailearen tasa baino askoz txikiagoa denean, etekin kuantikoa unitatetik gertu egongo da.

Fluoreszentziaren beste ezaugarri garrantzitsu bat fluoroforoaren erdibizitza denbora (τ) da. Izan ere, kitzikatutako molekula denbora jakin bat igarotzen duite S_1 egoeran (10 ps-tik 100 ns-ra) fotoi bat igorri aurretik, edo beste prozesu ez-erradiatzaile batzuek desaktibatzen dituzte, hala nola barne-konbertsioak edo sistema arteko gurutzaketak (ISC). Hortaz, erdibizitza denbora honela definitzen da: fotoi batek egoera kitzikatuan igarotzen duen batezbesteko denbora oinarrizko egoerara itzuli aurretik, molekula gutxik igortzen baitituzte fotoiak $t = \tau$ denboran.¹ Erdibizitza hori estu lotuta dago S_1 mailatik gerta daitezkeen desaktibazio-prozesu guztien tasa konstanteekin, eta honela adieraz daiteke:

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl} + k_{ic} + k_{isc}} = \frac{1}{k_{fl} + k_{nr}} \quad (3.11)$$

Fluoreszentziaren iraupena modu esperimentalean determinatzeko, molekula kitzikatu eta ondorengo igorpen fluoreszentearen intentsitatearen bilakaera kontrolatzen da. Molekula baten intentsitate fluoreszentea honela definitzen da, baldin eta desintegrazio prozesuaren zinetika monoesponentziala bada:

$$I_{fl}(t) = I_{fl,0} e^{-t/\tau_{fl}} \quad (3.12)$$

non $I_{fl,0}$ kitzikapen-pultsua eta ondorengo berehalako intentsitatea den. Aurreko 3.12. Ekuazioaren irudikapen logaritmikoak lerro zuzen bat ematen du, eta malda horretatik abiatuta erdibizitza denbora lortzen da:

$$\ln(I_{fl}(t)) = \ln(I_{fl,0}) - \frac{t}{\tau_{fl}} \quad (3.13)$$

Esperimentalki, fluoroforoaren erdibizitza (τ_{fl}) denboran ebatzitako fluoreszentzia bidez neurtzen da, desintegrazio-kurbaren dekonboluziotik abiatuta. Baina errealitatea konplexuagoa izan ohi da, eta lagin solidoetan oso gutxitan lortzen dira erdibizitza monoesponentzialak. Hortaz, erdibizitza multiesponentzialak determinatzeko esperimentalki erabili diren ekuazioak 6.3. Atalean zehazten dira, bai eta neurtzeko aparatuen xehetasunak ere.

Fluoreszentziaren etekin kuantikoa lagin likido edo solidoetan neur daiteke.

Fluoroforo baten erdibizitzaren definizioa.

Erdibizitza balioaren determinazio esperimentalak.

3.1.4 *Sistema arteko gurutzaketa eta ondorengo prozesu fotofisikoak triplete egoeretatik*

Aniztasun desberdineko egoera elektronikoen arteko trantsizio ez-erradiatzailea.

Molekula batek energia disipatzeko duen hirugarren aukera sistema arteko gurutzaketa (ISC - InterSystem Crossing) izenekoa da, hau da, anizkoiztasun desberdineko eta bi egoera elektronikoen arteko bibrazio maila isoenergetikoen arteko trantsizio ez-erradiatzailea. Elektroien spin anizkoiztasuna aldatu egiten da kitzikatutako singlete egoera batetik triplete egoera batera (Jablonskiren diagraman [3.1. Irudian](#) gezi horizontal bidez adierazten da).

Printzipioz, sistema arteko gurutzaketa debekatuta dago, egoeren arteko anizkoiztasun ezberdintasuna dela eta, baina orbita-akoplamendua (momentu orbitalaren eta spin momentuaren artean) oso handia bada, prozesu hori ahalbidetu daiteke. Ikusi ahal izateko eta erlaxatzeko beste bideekin lehiari aritzeko, hala nola fluoreszentiarekin edo barne-konbertsioarekin, nahiko azkarra izan behar da (10^{-7} - 10^{-9} s, ikus [3.1. Taula](#)). Probabilitateari dagokionez, tartean diren singlete eta triplete egoeren arabera izango da.

ISCak zenbait ibilbide interesgarri ahalbidetzen ditu oinarriko egoerara itzultzeko: fosforeszentzia, hots, trantsizio erradiatzailea kitzikatutako triplete egoera baxutik oinarriko egoerara; eta fluoreszentzia atzeratua, triplete egoeratik emandako sistema arteko alderantzizko gurutzaketa dela eta, lehenengo kitzikatu single egoerara igarotzen da, eta horren ondorioz, S_1 -en igorpena gertatzen da baina askoz ere denbora luzeagoan (igorpen atzeratua).

ISCak beste prozesu batzuk sustatzen ditu, hala nola fosforeszentzia eta fluoreszentzia atzeratuta.

3.1.4.1 *Fosforeszentzia*

Fosforeszentzia fenomeno ere desaktibazio prozesu erradiatzailea da. T_1 triplete egoeratik argia igortzen da sistema arteko gurutzaketaren (ISC) ondorioz. Anizkoiztasun desberdineko egoera-trantsizioak debekatuta daude k_{ph} abiadura-konstante erradiatzailea oso motela delako (fluoreszentzian baino zenbait magnitude-orden txikiago). Horregatik, fosforeszentzia bizitza denbora mikrosegundo eta

segundoen artekoa izaten da (3.1. Taula, batzuetan begi hutsez ere ikus daiteke).

Triplete egoeren bizitza denbora luzea denez (10^{-6} - 10 s) singlete egoerek duten batezbestekoarekin alderatuta (10^{-10} - 10^{-7} s), zaila da fosforeszentziaren igorpena ikustea disoluzioa giro-tenperaturan badago, batez ere prozesu ez-erradiatzaileak erradiatzaileen gainetik daudelako eta disolbatzailearekin talka ugari ematen direlako. Hala ere, fosforeszentzia tenperatura baxuetan aktiba daiteke, hain zuzen ere, talka prozesuak minimizatzen diren ingurune zurrunetan.

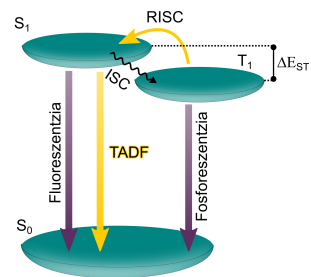
Oro har, fosforeszentzia espektroa fluoreszentzia baino uhin-luzera altuagoetara desplazatzen da, T_1 triplete egoeraren bibrazio-maila baxuenaren energia txikiagoa baita S_1 singlete egoerarena baino (ikus 3.1. Irudia).

3.1.4.2 Fluoreszentzia atzeratua

3.2. Irudian erakusten den bezala, termikoki aktibatutako fluoreszentzia atzeratua (TADF, lan honetan azalduko den mekanismo bakarra) sistema arteko gurutzaketa (ISC) baten ondorioz gertatzen da. Lehendabizi, kitzikatutako singlete egoeratik triplete egoerara ($S_1 \rightarrow T_1$), eta ondoren, sistema arteko alderantzizko gurutzaketa (RISC) bidez berriz ere singlete egoerara bueltatzen da triplete egoeratik abiatuz ($T_1 \rightarrow S_1$). Horren ondorioz, fluoreszentzia igortzen da S_1 egoeratik S_0 egoerara, hain zuzen ere, berehalako fluoreszentziaren espektro-banaketa berdinarekin, baina iraupen luzeagoko desintegrazio konstantearekin. Prozesu horren bereizgarritasuna bizitza denbora luzean datza, alegia, nanosegundoetatik milisegundoetara (baita zenbait segundora ere) doazen igorpen bizitzak izaten dituzte, eta zenbaitetan begi hutsez ere ikusten da kitzikapen-iturria kendu ondoren.³⁷

TADF prozesua gertatzeko S_1 -en eta T_1 -en arteko energia-aldea txikia izan behar da eta T_1 -en erdibizitza nahiko luzea. Beraz, tenperatura igotzean sistema arteko gurutzaketa aktibatzen da (S_1 -era itzultzeko behar den energia), eta horren ondorioz, fluoreszentzia aktibatu egiten da. Triple-

Oso erdibizitza luzeak dituzte eta zaila da giro-tenperaturan ikustea.



3.2. Irudia:

Berehalako fluoreszentzia eta sistema arteko gurutzaketa ondoren gerta daitezkeen erradiazio erlaxazio bideak: fluoreszentzia atzeratua (TADF) eta fosforeszentzia. (Adachi 2014, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53).

te egoeratik ematen den trantsizioa kitzikatutako singlete egoerara hainbat faktoreren menpekoa da: aktibazio termikoaren abiadura-konstantea (k_e), singlete eta triplete egoeren arteko energia-tartea (ΔE_{ST}) eta tenperatura (T) (3.2. Iru-dia). Arrheniusen ekuazioaren bidez honela definitzen da:

$$k_e = A e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{RT}} \quad (3.14)$$

non A maiztasun-faktorea den.

Sistema arteko alderantzizko gurutzaketa, RISCa, triplete egoerako desaktibazio-prozesuekin lehiari dagoenez (adibidez, desaktibazio ez-erradiatzaileekin eta fosforeszentziarekin), oso zaila da fenomeno hori giro-tenperaturan gertatzea; hala ere, kasu berezi batzuk ezagutzen dira.³⁸

3.2 PROZESU BIMOLEKULARRAK

Oro har, molekulen arteko elkarrekintzak oinarritzko egoeran eta egoera kitzikatuan gertatzen dira.

Arestian deskribatutako prozesu unimolekular guztiak molekula bakar batean neurri handiagoan edo txikiagoan gerta daitezke. Hala ere, praktikan egoera konplexuagoa da eta molekulen arteko elkarrekintzak edo prozesu bimolekularrak gertatzen dira. Molekulen arteko elkarrekintzak oinarritzko egoeran zein egoera kitzikatuan gerta daitezke, eta normalean fluoreszentzia intentsitatea murrizten dute. Hortaz, atal honetan zenbait prozesu bimolekular ezberdin aztertuko dira.

Fluoroforoen desintegrazio erradiatzailean intentsitatearen galera eragiten duen prozesu oro fluoreszentziaren moteltze (quenching) prozesutzat jotzen da, horren izaera eta jatorria edozein dela ere.¹ Nabarmendu behar da, oro har, moteltze prozesuak inolako aldaketa iraunkorrik gabe gertatzen direla molekuletan, erreakzio fotokimikorik gabe.²

Moteltze mekanismoak bi motatakoak izan daitezke. Alde batetik, *moteltze estatikoa* gerta daiteke. Prozesu horretan, igoerle kitzikatuaren sorrera inhibitzen da eta ez da difusio-prozesurik gertatzen. Bestetik, *moteltze dinamikoa* dago, fluoroforo baten egoera kitzikatuan aldaketak eragiten dituena. Beraz, *moteltze dinamikoan*, fluoroforoaren erdibizitza den-

boran aldaketak ematen dira, eta *moteltze estatikoan*, aldiz, ez da aldaketarik hautematen.^{2,39}

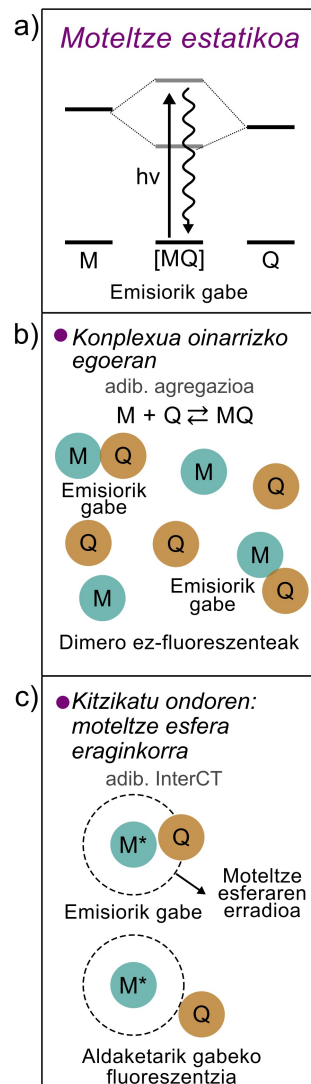
3.3. Irudian ikusten den bezala, *moteltze estatikoa* oinarrizko egoeran gerta daiteke fluoroforoaren eta moteltzailearen artean konplexu ez-fluoreszente bat sortzearen ondorioz (**3.3b. Irudia**); baita egoera kitzikatuan ere, moteltze-esfera eraginkor bat egonez gero (**3.3c. Irudia**). Aipatzekoa da batzuetan fluoroforo bera izan daitekeela moteltzailea. Gai hori hurrengo atalean aztertuko da (**3.2.1. Atala**).

Moteltze estatikoa egoera kitzikatutik abiatuta gertatzen denean (**3.3c. Irudia**), espazioan posizio erlatiboak aldatu ezin dituzten (esaterako zeolita moduko matrize zurruntan) M^* molekula kitzikatu eta Q moteltzaile baten arteko elkarrekintza ematen da. Hau da, M^* molekulak Q moteltzaile aurkitzen du, M^* -ren egoera kitzikatuan dagoen bitartean. Q moteltzaile molekula fluoroforoa inguratzen duen esfera baten barruan badago (esfera horri moteltze-esfera deritzo), kitzikapenaren ondoren fluoroforoa guztiz motelduko da. Eredu hori Perrinek proposatu zuen, eta hasierako molekulak ez dela aldaketarik emango adierazi zuen baldin eta moteltzaile molekula esfera aktibotik kanpo badago.⁴⁰

Bi egoera horietan, hau da, oinarrizko egoeran eta egoera kitzikatuan eman daitezkeen moteltze estatikoetan, disoluzioaren fluoreszentsia intentsitatea txikiagotu egingo da Q moteltzailea gehitu ahala, baina kitzikapen pultsuaren ondoren M monomeroaren erdibizitza denbora ez da aldatuko. Aitzitik, kontrakoa gertatzen da difusio bidez kontrolatutako erreakzioetan; non behatutako moteltze abiadura-konstantea denboraren arabera den.

Moteltze dinamikoan (**3.4. Irudia**), moteltzailea fluoroforoa hurbiltzen da egoera kitzikatuan; beraz, Q moteltzaile molekula batetik gertu dauden M^* kitzikatutako fluoroforoek denbora laburragoetan (batezbeste) erreakzionatu eta talka egingo dute urrutiago daudenek baino. Horren ondorio nagusia da kitzikapenaren ondoren fluoroforoaren igorpena azkarrago desintegratzen dela denbora laburretan.

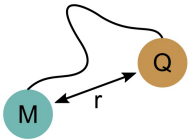
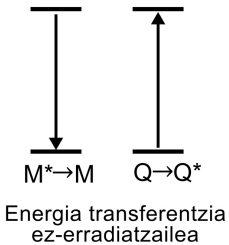
Ingurune batean fluoroforo bat baino gehiago txertatuta duen igorpen sistema heterogeneoari dagokionez, aurre-



3.3. Irudia: *Moteltze estatikoa* (a) oinarrizko egoeran (b) eta egoera kitzikatuan (c).

Moteltze dinamiko

adib. Förster (FRET),
Dexter (talka bidez),
Esziplexuak



3.4. Irudia: Moteltze dinamikoaren eskema.

Agregatutan, Beer Lambert-en legea ez da betetzen.

ko prozesu batzuk gertatzeko aukera handia dago.² Beraz, tesi honetan aurkeztutako material hibridoetarako garrantzitsuak diren kasuak hartuko dira kontuan, besteak beste, oinarrizko egoeran dagoen agregazio molekularra eta kitzikatutako egoeran dauden molekulen arteko prozesuak, hala nola eszimeru edo esziplexuen sorrera eta energia-transferentzia.

3.2.1 Agregazio molekularra oinarrizko egoeran

Tesi honen helburu nagusia aplikazio optikoetan erabiltzeko material hibrido fluoreszenteak lortzea izan da. Horrek koloratzaile-karga oso handia eskatzen du, eta nahiz eta koloratzaile molekulak kanaletan eta barrunbeetan sartzen diren, kromoforoek elkarrekintzan jardun dezakete bata bestearengandik nahiko hurbil badaude; ondorioz, sarritan agregatuak sortzen dira oinarrizko egoeran.

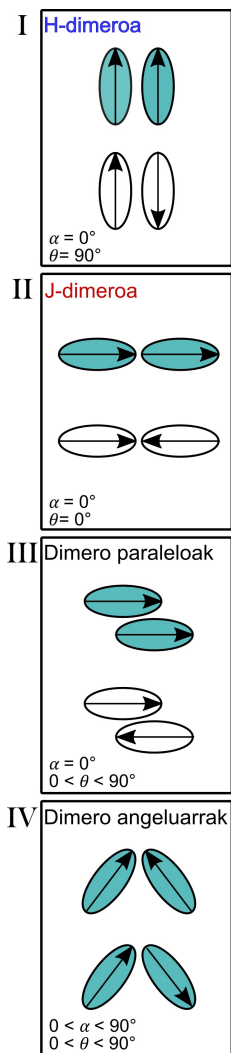
Egoera horretan Beer-Lambert-en legea ez da betetzen; hau da, kontzentrazioaren eta xurgapenaren arteko erlazioa ez da lineala, xurgapen espektroetan gertatzen diren aldaketak direla eta. Espezie monomerikoekin konparatuz, agregatuek desplazamenduak izan ditzakete xurgapen espektroan, sistema arteko gurutzaketaren tasa handiagoak eta desaktibazio ez-erradiatzaile prozesuak, eta azken hori izaten da, normalean, zenbait agregaturen moteltze-kausa nagusia.

Agregazioaren ondorioz gertatzen diren aldaketak propietate fotofisiko eta espektroskopikoetan kitzikapenaren teoriaren bidez azal daitezke,⁴¹ hain zuzen ere, Kashak garatutako kontzeptua aplikatuz.^{42,43} Teoria eszitonikoa, agregatua osatzen duten unitate monomerikoen arteko dipolo-dipolo elkarrekintzan oinarritzen da, eta monomeroen lehen egoera kitzikatuaren desdoblamendua aurrestaten du (E_m). Hori horrela, kitzikatutako bi egoera sortzen dira dimeroan, molekulen arteko trantsizio momentuaren arabera: E_2 , E_m baino energia handiagoarekin molekulen dipoloen arteko aldarapen elektrostatikoaren ondorioz; eta E_1 , E_m baino energia txikiagoarekin.

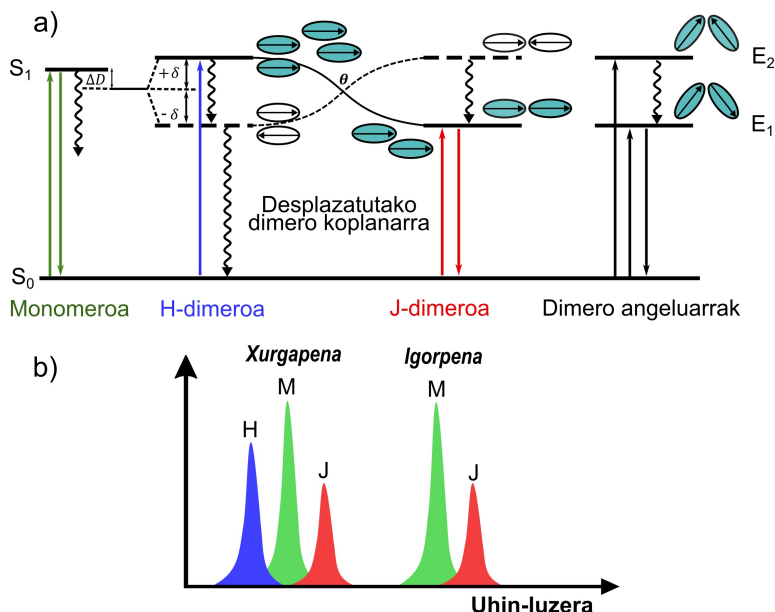
Monomeroek dimeroa osatzean har ditzaketen geometria-posizio ezberdinak 3.5. Irudian ageri dira. Agregatuaren trantsizio totalaren momentua monomero bakoitzaren trantsizio momentu dipolarren batura da. α , monomeroen trantsizio momentuen arteko angelua da, eta θ , berriz, bi monomero-zentroak lotzen dituen lerroaren eta monomeroaren trantsizio momentu dipolarren arteko angelua. 3.5. Irudian dimeroen balizko bi egoera kitzikatuak irudikatu dira. Geziek trantsizio dipoloak adierazten dituzte eta molekula obaloz inguratuta sinbolizatu dira. Horrek guztiak, trantsizio elektronikoko jakin batzuk baimenduta eta beste batzuk debekatuta egotearen zergatia argitzen dute (kolore urdinez eta zuriz irudikatuta 3.5. Irudian, hurrenez hurren); izan ere, monomero baten trantsizio momentua beste batekin deuseztatu daitekeelako.

3.6. Irudiko diagraman, monomeroari (molekula isolatua) dagozkion egoerak erakusten dira, bai eta dipolo elkarrekintzaren ondorioz lortutako agregatuei dagozkienak ere, bakoitzaren parametro eta posizio geometrikoetan oinarrituta. Eskema hori kontuan hartuta, orain geometria ezberdineko dimeroen eragina aztertuko da propietate espektroskopikoetan:

- I) **H-dimeroak: dipolo paraleloak** ($\alpha = 0^\circ$, $\theta = 90^\circ$, 3.5.I. Irudia): trantsizioa E_2 egoerara gertatzen da, S_0 -tik E_1 -erako trantsizioa debekatuta baitago (trantsizio momentua zero da); beraz, dimeroaren xurgapen espektroak urdineranzko lerrakuntza (desplazamendu hipsokromikoa, 3.6b. Irudia) erakutsiko du, monomeroaren espektroarekin alderatuta. Hala ere, E_2 mailako kitzikapen horren ondoren, E_1 egoerarako barnekonbertsio azkarra jazotzen da. E_1 -erako trantsizioa debekatuta dagoenez, ezin da modu eraginkorrean erradiazio-prozesurik gertatu, eta desaktibatu egiten da oinarritzko egoerara iritsi arte; edo bestela, sistema arteko gurutzaketa bidez desaktiba daiteke, eta triplete egoera igaro. Horren ondorioz, dimero mota horietan ez da fluoreszentziarik ikusten, monomeroaren igorpena erabat ezabatzen baitute (3.6b. Irudia).



3.5. Irudia: Dimeroen geometria posizio ezberdinak, eta bakoitzaren α eta β angeluak. (I) Sandwich formako H-dimeroa. (II) Burubuztan J-dimeroa. (III) Desplazaturako dimeroa. (IV) Dimero zeharria.



3.6. Irudia: (a) Monomero eta dimero ezberdinen energia-mailen diagrama (ulergarritasuna bermatzeko desdoblamenduak energia berdinarekin adierazten dira). (b) H- eta J-dimeroen banda espektroskopikoak (xurgapena eta igorpena) monomeroarekiko alderatuta. Bibliografiatik egokitutako irudia.⁴⁴

II) J-dimeroak: Dipolo kolinealak ($\alpha = 0^\circ$, $\theta = 0^\circ$, 3.5II.

Irudia: E_2 goi-energiako egoeran, molekulen dipoloak bata bestearekin deuseztatzen dira, eta beraz, debekatuta dago egoera horretara igarotzea. Aitzitik, E_1 egoerari energia minimoa dagokio eta dipoloen posizioak fasean daude. Onartutako trantsizio bakarra, beraz, E_1 energia mailara izango da, eta dimero horien xurgapen espektroak molekula isolatuaren espektroarekiko gorrirantz lerratuko xurgapen banda (desplazamendu batokromikoa) erakutsiko dute. Hortaz, J-dimeroek uhina-luzera altuagoetan fluoreszentzia izan dezakete, baina egoera kitzikatuaren energia txikia dela eta, igorpen erradiatzaileak bide ez-erradiatzaileen aurka lehiatzen du, hala nola barnekonbertsio edo sistema arteko gurutzaketa prozesue-

Xurgapen eta fluoreszentzia bandak gorrirantz lerratzen dira.

kin, eta askotan, dimero horien igorpena baxua izaten da (3.6b. Irudia).

I. eta II. egoeretan muturreko kasuak aztertu dira, dime-roek geometria idealak dituztelako. Baina, oro har, agregatuek tarteko angeluak (θ eta α) dituzten egiturak sortzen dituzte.

III) **Momentu dipolar paraleloak dituzten dimeroak** ($\alpha = 0^\circ$, $0 < \theta < 90^\circ$, 3.5III. Irudia): trantsizio momentu dipolarrak paraleloak dira ($\alpha = 0^\circ$) eta θ angelua 0 eta 90° artekoa da. Molekulen posizio erlatiboa kon-tuan hartuta, bi egoera posible daude: lehena, θ an-gelua ebaki-puntua ($\theta = 54.7^\circ$) baino txikiagoa de-nean, eta dimeroak J motako dimeroetatik gertuago daudenean (ebakiduraren eskumako aldea, 3.6a. Iru-dia); eta bigarrena, angelua handiagoa denean eta di-meroak H motako sandwich dimeroetatik hurbilago daudenean (ebakiduraren ezkerreko aldea, 3.6a. Iru-dia). Hori horrela izanik, lehenengo kasuan, dime-roek xurgapen banda uhin-luzera handiagoetara erakutsi-ko dute, eta fluoreszentzia edukitzeko aukera izango dute, non igorpena θ angeluaren magnitudearen ara-berakoa izango den. Bigarrenean, aldiz, urdinerantz lerratutako xurgapena nabarmenduko da eta ez da fluoreszentziarik hautemango.²⁴

Uhin-luzera handiagoetan xurgatzen dute eta fluoreszentzia izan dezakete.

IV) **Dipolo zeiharrak dituzten dimero angeluarrak** ($0 < \alpha < 90^\circ$, $0 < \theta < 90^\circ$, 3.5IV. Irudia): ondoriozko trantsizio momentua ez da ezein posiziotan deuseztatuko, eta bi egoera eszitonikoetarako trantsizioak baimen-duta daude. E_1 , bi monomeroen trantsizio-dipoloak fasean dituen egiturari dagokio; E_2 , berriz, fasez kan-po dituenari. Horren ondorioz, monomeroaren xurgap-en bandan desdoblamentua ikusiko da eta bi ban-den arteko intentsitate erlatiboa dimeroaren geome-triaren araberakoa izango da.⁴⁵

Xurgapen-banda bitan zatitzen da.

Teoria eszitonikoa Born-Oppenheimer-en (B-O) hurbilke-ta baliozkotzat jotzen den kasuetan aplikatzen da; alegia,

*Teoria eszitoniko hori
Born-Oppenheimer-
en hurbilketa
baliozkoa denean
aplikatzen da.*

akoplamendu sendoa ematen denean eta uhin elektriko-koen funtzioak molekula bakoitzaren bibrazioetatik bereizten direnean.⁴⁶ Hala, dimeroen xurgapen espektroetan desdoblamentu efektuak nabariak dira.⁴⁷

Sistema fluoreszenteak lortzeko, lan honen helburua agregazioa ekiditea edo mugatzea izan da, edota gutxienez J agregatu fluoreszenteak lortzea. Hori bilatze aldera, kromoforoak buxatu dira kanalez edo gelaxka barrunbeez osatutako aluminofosfato sistema porotsuetan.

3.2.2 Molekula arteko prozesuak egoera kitzikatuan

*Erlaxatzeko prozesu
askotan beste
molekula batekin
elkarrekintzak
gertatzen dira egoera
kitzikatuan.*

Arestian aipatutako molekula elkarrekintzak oinarrizko egoeran sortzen dira. Hala ere, beste hainbat fenomeno ere gerta daitezke egoera kitzikatuan, erlaxatzeko prozesu unimolekular guztiekin ere lehiatzen dutenak. Espazioan bereizitako molekulen (molekula artekoak) artean energia edo elektroiak transferitzeko erreakzioak dira oinarrizko prozesu fotokimiko ohikoenak. Kasu horietarako, molekulen erlaxazioa eragiten duten prozesu gehienak M^* molekula kitzikatu baten eta beste Q molekula baten arteko elkarrekintzan oinarritzen dira, besteak beste: atomo astun batekin edo espezie paramagnetiko batekin talka egitea, elektroiak transferitzea, eszimeru edo esziplexuak eratztea, protoiak transferitzea eta energia transferitzea. Kapitulu honetan, eszimeroen eta esziplexuen eraketan eta energia-transferentzian jarriko dugu arreta, horiek baitira orain arte gure sistemetan aurkitu ditugun ezaugarri interesgarrienak.¹

Q molekulak ingurunean egonik, M^* -ren fluoreszentziaren etekin kuantikoan eta erdibizitzan aldaketak izan daitezke, M molekularen berezko erlaxatzeko bideekin lehiatzen duten molekula arteko prozesuak suerta daitezkeelako; horren ondorioz, bi parametroen balioak txikitu egiten dira. Hortaz, Q -ren kantitatea funtsezko parametroa da propietate fotofisikoetan aldaketak eragiten dituelako. Bi egoera desberdin sortu daitezke:

- I) Q kantitatea handia denean, eta kitzikapenaren unean M^* eta Q-ren artean topo egiteko probabilitatea handia denean; izan ere, elkarrengandik distantzia oso txikira egon daitezke eta ondorioz, elkarrekintza esanguratsuak izan ditzakete. *Moteltze dinamikoaz gain, Q kontzentrazioa oso handia den inguruneetan moteltze estatikoa ere faboratua egongo da.*
- II) Q kantitatea handia ez denean, baina M^* eta Q-ren arteko hurbilketa dagoenean. Q molekula asko ez dauden arren, difusioa gerta daiteke egoera kitzikatuan (*moteltze dinamikoa*), eta bi molekulen arteko talka eragin (ikus 3.2. Atalaren sarrera).

Biak talka-prozesuak dira, konplexu desberdinak sortzen dira M eta Q molekulen izaeraren arabera. Q eta M berdinak badira, kitzikatutako egoeran sortutako bizitza laburreko dimero-espezieari eszimeru (MM)* deritzo. Hain justu, kitzikatutako (eszitatutako) dimeroa esan nahi du, eta fluoreszentzia espektro eta erdibizitza denbora ezberdinak izango ditu, M^* egoera kitzikatuan dagoen monomeroarekin alderatuta (automoteltzea). Aitzitik, Q eta M desberdinak badira, eratutako espezie heterodimerikoari eszipleku (MQ)* esaten zaio, eta abiadura konstantearekiko dagokionez $k_{MQ} (= 1/\tau_0')$ termino berria definitu behar da berezko erlaxazioa prozesua adierazteko. Konplexu horien sorrera hurrengo atalean azalduko da (3.2.2.1. Atala).

Esan behar da, orain arte nagusiki molekula arteko prozesuak aztertu diren arren, molekula bakar baten zonalde desberdinen artean elektroio edo energia-transferentzia erreakzioak ere (molekula barneko erreakzioak) gerta daitezkeela, eta horiek eragin zuzena dute fluoreszentziaren ezaugarrietan. Gai hori 3.2.2.2. Atalean labur aztertuko da, eta 3.6. Atalean azalpen zehatzagoa emango da, izan ere, tesi honen proiektuan erabilitako kromoforo-familia bakoitzaren prozesu fotofisiko adierazgarrienak aztertuko dira.

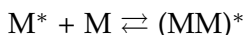
Q-ren presentzian gerta daitezkeen bi egoera posibleak.

Q eta M molekula berdinak badira, dimeroari eszimeru deritzo.

Q eta M desberdinak badira, dimeroari eszipleku deritzo.

3.2.2.1 *Eszimeroen eta Esziplexuak eraketa*

Eszimero terminoa “eszitatutako dimerotik” dator, eta molekula kitzikatu batek oinarritzko egoeran dagoen eta izaera berdina duen beste molekula batekin talka egiten duenean sortzen da. Ondorioz, konplexu ezegonkor bat eratzen da.



non $(MM)^*$ ikurrak kitzikapen-energiaren deslokalizazioa adierazten duen dimeroan. Konplexu hori existitzen da, baldin eta konplexua osatzen duten osagaietako bat egoera elektroniko kitzikatuan mantentzen bada, eta disoziatu egiten da fotoien igorpena gertatu ondoren.

Hidrokarburo aromatiko askok, naftalenoak eta pirenoak esaterako, eszimeroak osa ditzakete.⁴⁸ Eszimero horiek, normalean, bibrazio-egiturarik gabeko eta desplazamendu batokromikoa duen fluoreszentzia banda erakusten dute (banda zabalak; 3.7a. Irudiko adibidea). Dagokien fotofisika 3.7b. Irudian ageri den diagramarekin eta gainazal energiekin azaldu daiteke. Irudi horretan, beheko kurbak oinarritzko egoeran dauden bi molekulen arteko aldarapen-energia adierazten du. Goiko kurba ere bi molekulekin erlazionatuta dago, baina horietako bat oinarritzko egoeran dago eta bestea egoera kitzikatuan.

Goiko kurban, energia minimo bat dago eszimeroa eratzeko, non molekulak aurrez-aurreko sandwich moldaketa baten bidez kanporatzen baitira, oso distantzia txikian, eta horrek adierazten du eszimeroa errazago eratzen dela egoera horretan. Eszimero batek oinarritzko egoerarekiko duen erlaxazio-energiaren tartea txikiagoa denez monomeroarena baino, uhin-luzera luzeagoetan igortzen du; eta eszimero hori disoziatiboa denez, azkenean bere monomero egoerara itzultzen da, bibrazio-egiturarik gabeko igorpena jazozen delarik (monomeroaren eta eszimeroen arteko fluoreszentzia bandak alderatu 3.7a. Irudia).

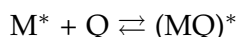
Bestalde, esziplexuak ere sor daitezke egoera kitzikatuan. Esziplexuak, bi molekula ezberdinen arteko elkarrekintza bidez eratutako konplexuak dira, betiere horietako bat

Batokromikoki desplazatutako fluoreszentzia banda dute.

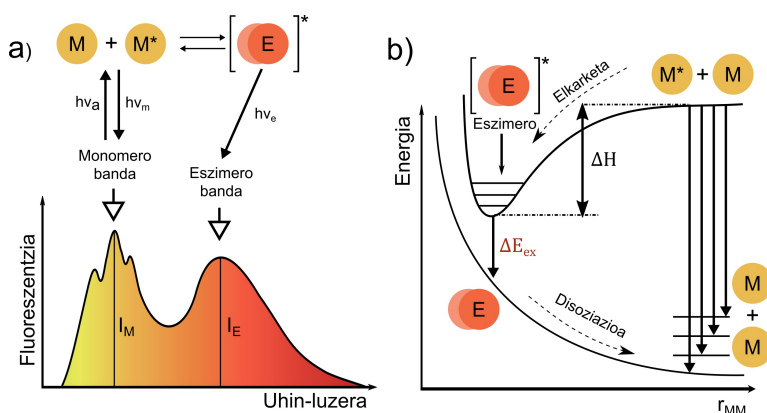
Eszimeroaren eraketaren azalpena eta haren energia-diagrama.

Eszimero hori disoziatiboa denez, banda jarraia ikusten da.

elektronikoki kitzikatuta egonik eta bestea, aldiz, oinarrizko egoeran.



Berriro ere bi molekulen arteko elkarrekintza molekularrean oinarritzen denez prozesua, esziplekxuen sorrera azaltzeko eszimerotarako erabiltzen den energia-diagrama bera erabili daiteke (ikus 3.7b. Irudia); izan ere, fluoreszentzia uhin-luzera luzeagotara desplazatuko da.⁴⁹



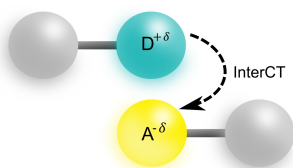
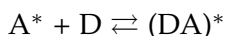
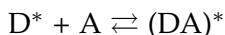
Energia-diagrama bera erabiltzen da eszimero eta esziplekxuetarako.

3.7. Irudia: (a) Bi monomeroetik eratutako eszimeroa eta bakoitzari dagozkien fluoreszentzia bandak. (b) Bi monomeroen arteko aldarapen-energia diagrama eta eszimero konplexua eratzeko gainazal energiak. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* (164. or.), by B. Valeur, and M.N Berberan-Santos, 2012, Willey erreferentziatik egokitua.

3.2.2.2 CT konplexuen eraketa

Gerta daiteke entitate molekular desberdineko bikoteek elektro-emaile eta hartzaile izaera esanguratsua izatea (3.8. Irudia), eta ondorioz, molekulen artean karga banaketa ematea. Kasu horretan, esziplekxuak bikote ioniko baten izaera du (lehen deskribatutako konplexuen desberdina) eta egoera kitzikatuaren momentu dipolar oso handia du. Ho-

rregatik, sarritan CT (*charge-transfer ingelesez*) konplexu gisa ezagutzen da.⁵⁰



3.8. Irudia: Bultzatira (emaile-hartzaile) izaera duten bi molekulen arteko karga-transferentzia prozesua.

Erreakzio produktuari, normalean, karga-transferentzia (CT) egoera edo molekula arteko karga-transferentzia (interCT) deitzen zaio, eta ingurune polarretan faboratua dago. Adibidez, antrazenoak eta N-dietilanilinak egoera kitzikatuan CT konplexu bat sor dezakete, dietilanilinaren amina taldetik antrazeno molekulara elektroik bat transferitzearen ondorioz.⁵¹

Esan beharra dago termino horiek guztiak (esziplexu eta CT konplexu edo interCT) asko erabiltzen direla bibliografian eta askotan nahastu egiten direla. Saiakera asko egin dira bereizteko eta bakoitza bere aldetik karakterizatzeko, baina lana korapilatsuegia da. Hala ere, orain aipatuko diren jarraibide batzuk erabilgarriak izan daitezke horietako zein prozesu nagusi gertatzen den zehazteko.

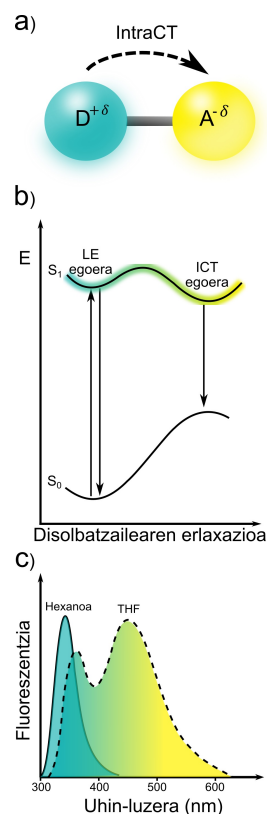
Oro har, kitzikatutako egoera elektronikoek bi izaten dituzte: alde batetik, karga-transferentzia izaera eta bestetik, lokalki kitzikatutako egoeraren erresonantzia eszitoniko izaera. Esziplexuetan, D (emaile) eta A (hartzaile) molekulen arteko posizio geometrikoak eta haien orientazio erlatiboak aginduko du. Horren ondorioz, elektroik-hartzailearen eta elektroik emaile aromatikoaren arteko aurrez-aurreko konfigurazioak (sandwich geometria π -loturen pilaketarekin) orbitalak modu eraginkorrean gainjartzea ahalbidetzen du. Aitzitik, CT konplexuetan igorpena gertatzen denean, D-A taldeen arteko karga diferentzia nahiko handia da disolbatzaile oso polarretan, baita polaritate ertaineko disolbatzaileetan. Beraz, disolbatzailearen polaritatea zenbat eta handiagoa izan, interCT edo CT konplexuaren (sinonimoak dira) igorpena orduan eta handiagoa izango da, eta ondorioz, esziplexu puruarena, aldiz, txikiagoa. Laburbilduz, CT edo interCT konplexuak faboratuago daude disolbatzaile polarretan, eta esziplexuak, berriz, disolbatzaile ez-polarretan.

Halaber, kontuan izan behar da bultza-tira izaera intrinsekua duten molekulak ere badaudela, eta molekula barneko karga-transferentzia (ICT) prozesua sustatu daitekeela egoera kitzikatuan. Nahiz eta prozesu hori bimolekularra ez izan, labur azalduko da ondorengo lerroetan, arestian deskribatutako interCT prozesuaren oso antzekoa baita.

Emaille-hartzaile taldeak dituzten molekuletan, kitzikapenak elektro transferentzia errazten du emaille-taldetik hartzailera (3.9a. Irudia). Hori dela eta, oinarrizko egoerarekin alderatuta nabarmen aldatzen da molekularen karga banaketa egoera kitzikatuan. Horri, molekula barneko karga-transferentzia (ICT-*Intramolecular Charge Transfer*) deritzo, eta haren igorpenak banda zabala du, LE (lokalki kitzikatutako egoera) egoerarekiko gorrirantz lerratuta, eta normalean, disolbatzaile polarretan faboratua dago (3.9b-c Irudiak).^{52,53}

Molekula batzuetan, disolbatzailearen polaritatearen arabera, LE eta ICT Franck-Condon bi egoera fluoreszenteak lor daitezke, eta ondorioz, fluoreszentzia bikoitza hautematen da (ikus DMABN konposatuaren fluoreszentzia espektroa THFan, 3.9c. Irudia).⁴⁶ Zenbat eta handiagoa izan disolbatzailearen polaritatea, orduan eta handiagoa izango da Stokesen desplazamendua; izan ere, ICT egoerarantz gehiago egonkortuko da eta LE igorpena are eta gehiago motelduko da (3.9b. Irudia).^{1,2}

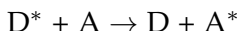
Elkarrekintza hori hertsiki lotuta dago eta antzekotasun handia dauka aurretiaz aipatutako interCT elkarrekintzarekin. Bien arteko desberdintasuna bakarra da; hots, interCT prozesuan ondoz-ondoko bi molekulen arteko elkarrekintza gertatzen da (prozesu bimolekularra), eta intraCT-n, berriz, molekula barneko emaillearen eta hartzailearen artean gertatzen da, CT konplexurik sortu gabe. Bitxia bada ere, bi egoeretatik igortzen duten egitura molekularrak ere diseinatu izan dira. Esaterako, Lee eta kolaboratzaileek teknika berri bat garatu dute argi zuri igorpena lortzeko, konposatu berdinean aldi bereko molekula barneko karga transferentzian eta molekula arteko karga-transferentzian oinarrituta.⁵⁴



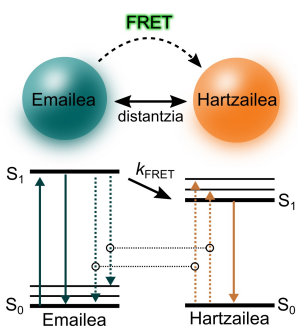
3.9. Irudia: (a) Bultza-tira (emaille-hartzaile) izaera duen molekularen barneko karga-transferentzia prozesua (ICT). (b) ICT prozesuaren energia potentzialaren diagrama, disolbatzailearen erlaxazioaren arabera. (c) DMABN konposatuaren fluoreszentzia espektroak hainbat disolbatzaileetan (hexanoa eta THF, lerro jarraiak eta ez-jarraiak, hurrenez hurren).¹

3.2.2.3 Energia transferitzeko prozesuak (FRET)

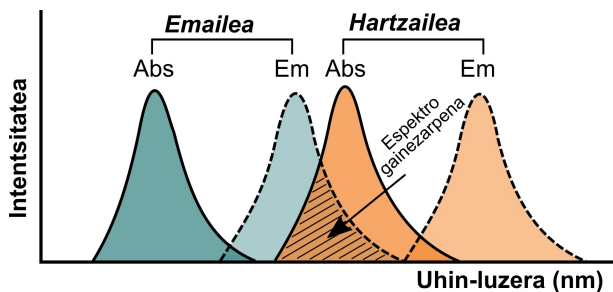
Egoera kitzikatuan gertatzen den beste prozesu fotofisiko garrantzitsu bat, molekula batetik (emailea) beste baterako (hartzailea) energia-transferentzia datza.



Transferentzia *ez-erradiatzailea* da eta distantzia luzeetara gertatzen da. Espazioan dauden bi molekulen arteko kontakturik gabe ematen da, talka prozesurik gabe. Hasiera batean, kitzikapen elektronikoko egoeran dagoen kromoforo batek energia transferitzen dio beste kromoforo hartzaile bati, dipolo-dipolo akoplamendu ez-erradiatzaileen bidez (3.10. Irudia). Horretarako, energia ematen duen fluoroforoaren igorpen espektroa hartzailearen xurgapen espektroarekin gainjarri behar da (3.11. Irudia). Transferentzia mota horri Förster erresonantzia bidezko energia-transferentzia (FRET) deritzo.



3.10. Irudia: Förster erresonantzia bidezko energia-transferentzia prozesuan parte hartzen duten emaile eta hartzaile molekulen energia maila diagrama.



3.11. Irudia: Emailearen igorpenaren eta hartzailearen xurgapenaren arteko espektro gainezarpenera FRET prozesuan.

Emailearen igorpen banda eta hartzailearen xurgapen banda gainezarri behar dira.

FRET prozesuak emailearen fluoreszentzia intentsitatea eta erdibizitza denbora murrizten ditu. Hartzaileari dagokionez, fluoreszentea izatekotan, horren fluoreszentzia handituko da, eta ez izatekotan, energia bero gisa disipatuko da. Horrenbestez, emailearen fluoreszentziaren ikuspegitik, FRET moteltze prozesutzat har daiteke.

Energia-transferentzia mailan eragina duten faktore garrantzitsuenak honako hauek dira:⁵³

- Espektro-gainezarpenera maila.

- D-ren etekin kuantikoa eta erdibizitza denbora.
- D eta A molekulen dipoloen orientazio erlatiboa.²⁴
- Emaile eta hartzaile molekulen arteko distantzia.

FRET prozesuan eragiten duten zenbait faktore.

Izan ere, magnitude garrantzitsu bat Förster-distantzia (R_0) da, hots, emailearen eta hartzailearen arteko distantzia FRET prozesuaren eraginkortasuna % 50ekoa denean

$$R_0^6 = 8.79 \cdot 10^{-5} (\kappa^2 n^{-4} \phi_D J(\lambda)) \quad (3.15)$$

non κ^2 emaile eta hartzaile espezieen trantsizio-dipoloen orientazio erlatiboa deskribatzeko faktorea den (κ^2 maximoa da buru-buztan antolamenduan, eta minimoa D eta A elkarrekiko perpendikularki kokatzen direnean), n errefrakzio-indizea da, ϕ_D emailearen fluoreszentsia etekin kuantikoa hartzailerik ez dagoenean, eta $J(\lambda)$ espektriko gainezarpina.

Beraz, bi molekulen kontzentrazioak oso faktore garrantzitsuak dira, molekulen arteko distantzia mugatu baitezakete. Kontzentrazio oso baxuetan, FRET prozesua ia ez da ikusiko; kontzentrazio handietan, aldiz, prozesuaren probabilitatea handiagoa izango da. Prozesu hori hertsiki lotuta dago distantziarekin. Hain zuzen ere, elkarrekintza distantzia luze samarretan gerta daiteke (10-100 Å⁵⁵), eta transferentzia hori, maiz, erregela espektroskopiko gisa erabiltzen da intereseko molekulen arteko distantziak neurtzeko.⁴⁹

Kontzentrazioak molekulen arteko distantzia baldintzatzen du, eta ondorioz, FRET prozesua.

Energia-transferentziaren tasa $k_T(r)$ honela adierazten da:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (3.16)$$

non r emailearen (D) eta hartzailearen (A) arteko distantzia den, eta τ_D energia-transferentziarik gabeko emailearen erdibizitza den.

FRET eraginkortasunaren determinazioa.

FRET prozesuaren eraginkortasuna (ϕ_{FRET}) ere kalkula daiteke, emailearen erdibizitza hartzailearen presentzian (τ) determinatuz eta hartzailerik gabeko erdibizitzarekin (τ_0) alderatuz:⁴⁹

$$\phi_{\text{FRET}} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.17)$$

3.3 ARGI POLARIZATUAREN ESPEKTROSKOPIA: ANISOTROPIA

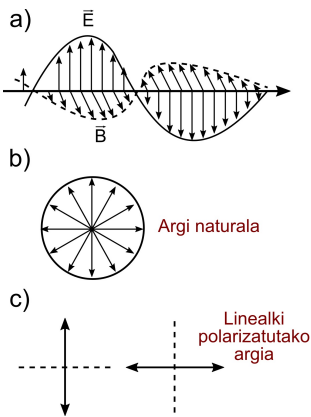
Mikroskopia erabiltzen da modu azkarrean egiaztatzeko koloratzaile molekulak sartu direla.

Material zeolitikoetan apopilo-espezieak sartu direla frogatzeko teknika sinpleena eta azkarrena mikroskopia da, kristalaren koloreek koloratzaile molekulen baneraketa adierazten baitute. Gainera, apopilo molekulen lerrokatzeari buruzko informazioa lortzeko harrera-sistemen dimentsio bakarreko kanal ingurune mugatuan, argi polarizatu lineala erabili daiteke.⁵⁶ Horrenbestez, argi polarizatuko espektroskopiaren oinarri teorikoa labur deskribatuko da.

3.3.1 Fotohautaketa polarizatua eta koloratzaileen lerrokatzea

Argia, uhin-elektromagnetiko bat da, elkarrekiko eta hedapen-norabidearekiko perpendikularrak diren \vec{E} eremu elektrikoaren eta \vec{B} eremu magnetikoaren osatuta dagoena (ikus 3.12a. Irudia). Argi-iturri ezagunenak, eguzkiko argi naturala eta argi artifiziala, polarizatu gabek dira eta horien eremuak ez dute lehentasunezko orientaziorik (3.12b. Irudia). Izan ere, orientazio espazial bat defini daitekeenean eta eremu elektrikoaren xy planoaren norabide jakin batean oszilatzen duenean, argi polarizatu lineala esaten zaio.¹ Ondorioz, argia x norabidean linealki polarizatuta badago, eremu elektrikoaren y osagaia zero izango da, eta alderantziz (3.12c. Irudia).

Argi polarizatu linealeko espektroskopia sistema mota asko karakterizatzeko erabiltzen da, teknikak eskaintzen duen aldakortasuna dela eta. Informazio oso erabilgarria eskuratu daiteke, hala nola, egitura molekularren ezaugarriak (trantsizio momentuak) eta horien propietate optikoak, bai eta egitura ordenatuen barruan molekulak duten orientazioa, hain zuzen ere, lan honen helburu nagusietako bat dena.



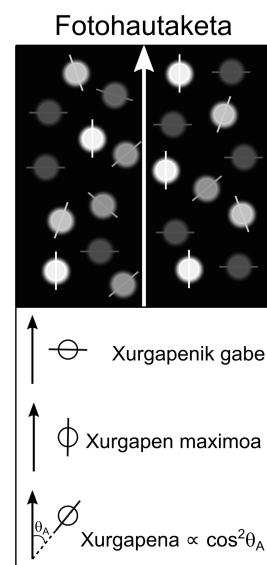
3.12. Irudia: (a) Erradiazio elektromagnetikoaren irudikapen espaziala. (b) Argi polarizatu naturala. (c) Linealki polarizatutako argia.

Anisotropia-neurketak fluoroforoen kitzikapen fotohautaketa printzipioan oinarritzen dira, argi polarizatu erabiliz. Prozesu hori fluoroforoaren trantsizio momentu dipolarraren menpe dago, non azken horrek orientazio espezifikoak duen molekularen ardatza nagusiarekiko. Hala, molekulak argi polarizatuz argiztatu direnean, argi erasotzailearen bektore elektrikoaren norabidearekiko paralelo orientatuta dauden trantsizio momentu dipolarrak lehentasunez kitzikatuko dira.¹

Horrenbestez, kromoforo molekula gehienetan, xurgatzeko probabilitatea eremu elektrikoarekiko duten orientazioaren arabera izango da, bai eta trantsizio elektronikoaren arabera ere, trantsizio elektroniko bakoitzak trantsizio momentua ezberdina baitu. Hala ere, igorpenari dagokionez, argi polarizatuaren erantzuna berdina izango da, trantsizio momentua berdina baita molekula guztietan; alegia, kitzikapenaren ondoren molekulek lortutako egoera kitzikatua edozein dela ere, lehenengo singlete egoerara erlaxatzen dira barne-konbertsioaren ondorioz.

Prozesu horri fotohautaketa deritzo eta 3.13. Irudian ageri da. Koloratzaile-molekula batek argia xurgatzeko duen probabilitatea $\cos^2(\theta_A)$ -rekiko proportzionala da, non θ_A , argiaren polarizazio-norabidearen eta molekularen (\vec{d}_A) xurgapen trantsizio-dipoloaren arteko angelua den. Beraz, molekularen igorpena (\vec{d}_E) trantsizio-dipoloa duen igorle batetik gertatuko da eremu urrunean. (\vec{d}_A) eta (\vec{d}_E) trantsizio-dipoloen norabideak xurgapen eta igorpen prozesuetan parte hartzen duten trantsizioen arabera da.

Sistema isotropiko batean fluoroforoen banaketa aleatorioa da, eta beraz, argi polarizatuz kitzikatzean, xurgapen trantsizio-dipoloa kitzikapen-bektorearekiko paralelo lerrotatuta duten molekulak baino ez dira kitzikatuko. Kitzikapena selektiboa denez, fluoreszentiaren igorpena ez da berdin polarizatuta egongo norabide ezberdinetan; hau da, polarizazioaren norabide paraleloan ($I_{||}$) eta perpendikularrean (I_{\perp}), eta ondorioz partzialki orientatutako fluoroforoen populazioa lortzen da (fotohautaketa).⁵⁷ Beraz, igorpena argi polarizatu eta molekularen momentu dipolarra



3.13. Irudia:

Fotohautaketa araua: aplikatutako polarizazioarekiko angelu-tarte jakin batean orientatuta dauden molekulak kitzikatuko dira.

ren norabideak antzekoak edo berdinak direnean bakarrik gerta daiteke; azken hori normalean, fluoroforoaren ardatz molekular nagusian egon ohi da.

Anisotropia kuantifikatzeko eta sistema molekular baten lehentasunezko orientazioa zehazteko D erlazio dikroikoa erabiltzen da. Fluoreszentziaren neurketetan, erlazio dikroikoa honela definitzen da: polarizazio ortogonalera-ko erregistratutako igorpen intentsitateen arteko erlazioa, kitzikapen-polarizazioa konstante mantenduz:

$$D = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (3.18)$$

Anisotropia D erlazio dikroikoaren bidez kuantifikatzen da.

non I_{\parallel} eta I_{\perp} fluoreszentzia intentsitateak diren, linealki polarizatutako argiaren bektore elektrikoa eta neurtutako laginaren ardatza elkarrekiko paralelo eta perpendikular (ikus 6.5. Atala fluoreszentzia mikroskopioarekin egindako polarizazio esperimenduei buruzko azalpenak jasotzeko) daudenean, hurrez hurren.

Bestalde, zenbait fenomenok eragina izan dezakete anisotropian, eta balio esperimentalak espero diren balio teori-koen azpitik egon daitezke, fluoreszentziaren despolarizazio partziala dela eta. Esaterako, disoluzio likidoetan, koloratzaile molekulek biratzeko askatasuna dute, eta errotazio difusio horiek, egoera kitzikatuan trantsizio momentuan aldaketak eragin ditzakete.^{2,58} Izan ere, lan honen helburu nagusietako bat efektu horiek guztiak mugatzea izan da, eta horretarako erabilitako estrategia izan da koloratzaileak egitura zeolitikoen barruan buxatzea. Halaber, metodo horren bidez erantzun ez-lineal handiagoko materialak lor daitezke.

Anisotropia birrefringentziaren bidez ere egiazta daiteke.

Aipatutako teknika horrez gain, ingurunearen anisotropia dagoen egiaztatzeke beste metodo eraginkor bat birrefringentzia fenomenoaz aztertzea da, bi polarizatzaile gurutzatu erabiliz. Portaera hori adibidez, koloratzailez kargatutako zenbait bahe molekularretan hautematen da, nolabaiteko antolamendu edo lerrokatzea duten kristaletan; eta bi errefrakzio-indize ezberdin izateagatik ezaugarritzen da, izan ere, sistema birrefringenteetan errefrakzio-indizea polarizazioarekiko menpekota baita. Material optiko aniso-

tropo horiei, beraz, birrefringente deritze, eta kristalek kolore artifizialak erakusten dituzte, ohiko eta ezohiko argi-uhinen interferentzien ondorioz, non kristala fase-abiadura desberdinetan igarotzen duten.⁵⁶

Laburbilduz, mikroskopia bidezko analisiak, hala nola fluoreszentzia polarizazioa eta birrefringentzia, metodo sinpleak dira eta hainbat helburutarako erabil daitezke:

- Harrera-sistema mikroporotsuan poroen orientazioa ezagutzeko eta barrunbe horiek kristalaren formarekiko duten korrelazioa determinatzeko.
- Bahe molekularren kanalen barnean, molekula apopi-loen lehentasunezko lerrokatzea egiaztatzeko.

Mikroskopia polarizatua erabiltzeko helburu nagusiak.

3.4 PROZESU EZ-LINEALAK

Azken urteotan, optika ez-linealaren eremuak (NLO) interes handia piztu hainbat aplikaziotan erabil daitezkeelako, hala nola fotonikan, nanofotonikan eta optoelektronikan.⁵⁹⁻⁶¹ Horren ondorioz, NLO material berrien diseinua oso garrantzitsu bilakatu da. Fenomeno horretan, eremu elektromagnetikoen elkarrekintza partikularrak dituzte hainbat inguruetan, eta eremu elektromagnetiko berriak sortzen dira. Eremu erasotzailearekin alderatuta, eremu horiek maiztasun, anplitude edo hedapen ezaguri berriak izaten dituzte.⁶² Beraz, optika ez-linealean, argiak propietate optiko ezberdinak eragiten ditu ingurunean, eta argiaren eta materiaren arteko elkarrekintza ez-lineal horiek aztertzen dira.

Oro har, argi-uhinek ez dute elkarrekintzarik izaten, eta inguruneak, normalean, portaera optiko lineala du. Matematikoki honela deskribatuko litzateke hori, inguruneko P polarizazioaren eta eremu elektrikoko E indarraren arteko erlazioa lineala denean:⁵⁶

Ingurune baten portaera optiko linealaren definizioa.

$$P = \chi^{(1)}E \quad (3.19)$$

non $\chi^{(1)}$ ingurunearen lehen mailako suszeptibilitatea den. Baieztapen hori argi-intentsitate baxuetan bakarrik be-

Intentsitate handiagoetan ingurunearen erantzun ez-lineala sortzen da.

tetzen da; izan ere, intentsitate handiagoetan, ingurunearen erantzun ez-lineala eragiten duten portaeretan desbiderape-
nak sortzen dira. Prozesu horiek definitzeko, efektu optiko ez-linealekin zerikusia duten termino gehigarriak erantsi behar zaizkio aurretik deskribatutako formulari.⁵⁶

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE \quad (3.20)$$

Hemen, $X^{(2)}$ eta $X^{(3)}$ koefizienteak maila goragoko suszeptibilitateak dira, zehazki bigarren eta hirugarren mailako efektuak. Izan ere, horiek dira garrantzitsuenak, sistema baten propietate ez-linealetan nabarmen eragiten baitute. Horregatik, bigarren harmonikoaren sorkuntzak (SHG) eta bi fotoien xurgapenak (TPA) garrantzi handia dute aplikazioetan, bigarren mailako suszeptibilitatearekin ($X^{(2)}$) eta hirugarren mailakoarekin ($X^{(3)}$) erlazionatuta baitaude, hurrenez hurren.

NLO sistema tradizionalak.

Orain arte, NLO sistema tradizionalak kristal ez-organikoetan oinarritu dira, hala nola bario-boratoan (BBO) edo fosfato monopotasikoan (KDP). Lan honek, ordea, beste sistema hibrido organiko-inorganiko batzuk diseinatzea du helburu, SHG aplikazioetarako beste aukera egoki batzuk garatu ahal izateko (SHG kristal tradizionalen historia zehatzagoa ezagutzeko eta material organiko berrietarantz eman den bilakaerari buruz jakiteko, ikus [III. Zatiko 7.2. Kapitulua](#)).

Hiperpolarizazio balio handiko sistema ez-zentrosimetrikoak funtsezkoak dira SHGerako.

Horretarako, oso garrantzitsua da antolamendu ez-zentrosimetrikoa duten sistemak diseinatzea, lehen mailako hiperpolarizagarritasun (β) balio esanguratsuekin. Azken parametro hori, zehazki, molekula organiko baten bigarren mailako erantzuna da. Hori horrela izanik, material baten erantzun ez-lineala hobetu daiteke, molekula organikoetan β balio hori handituz gero. Esaterako, estrategia posible gisa, molekularen asimetria elektronikoa handitu daiteke (emaile edo hartzaile talde indartsuagoak), edota D-A taldeen arteko konjugazio luzera aldatu daiteke.⁶³ Beraz, tesi honetan, π -sistema konjugatuak dituzten molekula organikoak kapsulatzeke saiakerak egin dira; alegia, elektroimaile eta hartzaile sendoak dituzten konposatuak (hiper-

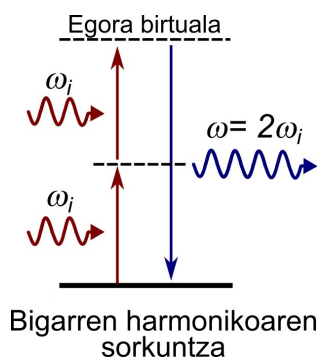
polarizagarritasun balio handiak) aukeratu dira, kanal txiki-ko barrunbeak dituzten aluminofosfato ez-zentrosimetriko harrera-sistematari barneratzeko.

3.4.1 Bigarren harmonikoaren sorkuntza (SHG)

Bigarren harmonikoaren sorkuntza edo maiztasun-bikoizketa gertatzen da, ν maiztasun-erradiazio koherentea duen laser izpi batek (erradiazio ultramore, ikusgaia edo infragorria) polarizagarritasun ez-lineala duen ingurune optikoa zeharkatzen duenean eta 2ν maiztasun bikoitzeko erradiazio koherentea sortzen duenean. Fenomeno hori **3.14. Irudian** ageri da: uhin-luzera bereko bi fotoi fasean elkartzen dira, eta jatorrizko argi izpiaren maiztasun (energia) bikoitzeko fotoi (2ν edo $\lambda/2$) bihurtzen da. SHG prozesuaren sorrera, ingurune koherentearen mailako suszeptibilitate ez-linealaren arabera da. Azpimarratzekoa da elkarrekintza horiek ingurune koherentearen mugatzen direla (dispertsio koherente ez-lineala).

Efektu hori lehen aldiz ikusi zuten Franken eta kolaboratzaileek 1961ean, kuartzo kristal batean,⁶⁴ eta gaur egun, fenomeno hori asko erabiltzen da laser industrian 1064 nm-ko laser-iturritik 532 nm-ko laser berdea ekoizteko (normalean Nd:YAG kristala). Laser horietan, argiak KDP kristal lodia zeharkatzen du eta jatorrizko argiaren zati bat 532 nm uhin-luzerako argi bilakatzen du. Pulsazio handiko laserrak erabiltzen dira normalean bigarren harmonikoaren sorkuntza eragiteko, eremu elektrikoaren dentsitate handia sortzen baitute kristalean, eta beraz, prozesuaren eraginkortasuna hobetzen baitute.

Fenomeno horretan oinarrituta material berri asko garatu daitezke, besteak beste, gero eta interes handiagoa dago zuntz optiko ez-linealak ekoizteko, hain zuzen ere, UV sakonean laser argia sortzeko gai direnak. Izan ere, 200-350 nm-ko uhin-luzera eremuan diharduten uhin jarrai laser ultramoreak oso erakargarriak dira hainbat aplikazio espektroskopiko eta biomedikorako, baina oso zailak dira lortze-



3.14. Irudia: Bigarren harmonikoaren sorkuntza prozesuaren diagrama.

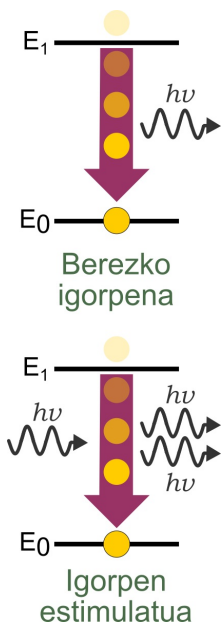
Gero eta interes handiagoa dago ultramore laserrak garatzeko.

ko. Zorionez, maiztasun-konbertsio teknikak (SHG) horrelako laserrak garatzeko aukera ematen du, eta horrexegatik, oso teknika baliotsua bihurtzen ari da.⁶⁵

3.5 MIKROLASER EKINTZA

Argiaren amplifikazioa erradiazio igorpen estimatutaren bidez; hots, laserra, tresna garrantzitsua bihurtu da aplikazio eremu askotan, espektroskopian zein materialen zientzian edota komunikazioaren teknologian.⁵⁶ Izan ere, laserrak teknika espektroskopikoen kitzikapen-iturri gisa erabiltzen dira, arestian deskribatutako prozesu asko aztertze-ko. Horietan, uhinen eremu elektriko eta magnetikoak fasean oszilatzen dute eta argi-uhin mailakatuak sortzen dituzte, eta ondorioz, argi-intentsitate handiagoak sortzen dira.

Laserra erdiesteko, ezinbestez honako hiru baldintzak bete behar dira:



3.15. Irudia: Bat-bateko igorpena vs igorpen estimatua.

- i) *Igorpen estimatua gertatzeko probabilitate handia izatea.* Argi-iturri gehigarrik ez badago, fotoien berezko igorpena gertatzen da eta gertaera aleatoriotzat jotzen da. Hala ere, intereseko trantsizioaren maiztasun bereko argi-iturri bat gehitzean, egoera kitzikatu bat estimatu daiteke beste fotoi bat igortzeko. Kasu horretan, maiztasun egokiko (fotoi erasotzailea) eremu elektriko oszilatzaile batek elkarrekintzak ditu atomo kitzikatu batekin (3.15. Irudian irudikatua) eta fotoi erasotzailearen ezaugarri berdinak dituen bigarren fotoi baten igorpena eragiten du. Bada, laser ekintza lortzeko, estimatutako igorpenaren probabilitatea bat-bateko igorpenarena baino handiagoa izan behar da.
- ii) *Populazio inbertsioa:* atomo edo molekula gehiago egon behar dira energia handiagoko egoeretan baxuagoko egoeretan baino. Horren ondorioz, igorpen estimatua laser igorpen jarioa (argi bizi jarraia) abiaraz dezake, oinarrizko egoerara itzultzeko erlaxazio bidean.

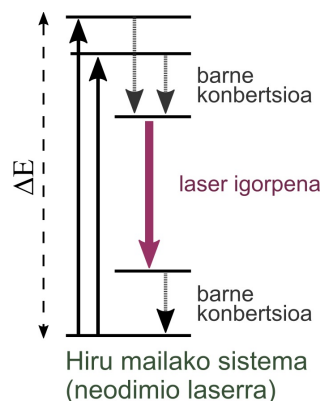
iii) *Erresonantzia barrunbea*. Ingurune aktiboan islapen ugari sorrarazten ditu eta ondorioz, argi fluoreszen-tearen joan-etorriak gertatzen dira. Horrela, igorritako argiaren koherentzia handitzen da eta igorpen estimulatua sortzen da. Beraz, ponpaketa-barrunbeak, iturriaren eta material xurgatzaile aktiboaren arteko akoplamendu egokia ahalbidetzeaz gain, laser-elementuan ponpaketa-dentsitatea banatzeaz ere arduratzen da. Azken hori funtsezko ezaugarria da uniformetasuna lortu eta irteera-izpien distortsio optikoak saihesteko.

Laser-fisikan, potentzia optikoa handitzeko (irabazia edo amplifikazioa), goiko egoerako erdibizitza maximizatu behar da, eta prozesu ez-erradiatzaile lehiakide guztiak minimizatu. Horretarako, lehen egoera kitzikatuan bizitza luzeak dituzten koloratzaileak aukeratu behar dira, populazio-inbertsioa ($N_{S_1} > N_{S_0}$) bideragarria izan dadin. Inbertsio hori lortzeko gutxienez hiru mailako eskemak behar dira; izan ere, bi maila baino ez dauden kasuetan ezin baita inoiz populazio-inbertsiorik gertatu. Lau mailako laser solido ezagunena Nd:YAG-a da (neodimioz dopatutako itrio-aluminio granatea). Haren mekanismoa 3.16. Irudian ageri da. Kasu horretan, laser-igorpena beste egoera kitzikatu metaegonkor batera gertatzen da, eta horrela, oinarrizko egoera ez den beste energia maila batera erlaxatzen da.

Gainera, egoera solidoko laserrak eta bereziki mikrolaserrak, interes handikoak dira gailuen teknologian, laserren dimentsioak murriztu daitezkeelako eta propietate interesgarriagoak erdietsi. Mikrolaserretan, igorpen estimulatua prozesua mikrobarrunbe nanoegituretan gertatzen da, eta mikro/nanoeskalako argi koherente bizia sortzen da.

Mikrolaser bat osatzeko ondorengo osagarriak izan behar dituzte: ingurune aktibo bat, ingurune aktiboa kitzikatze eta populazio-inbertsioa sortzeko ponpa bat, eta igorritako argia amplifikatzeko barrunbe elektromagnetiko erresonadore bat ingurune aktiboa barne hartzen duena. Izan ere, inguruneak igorpen estimulatua bidez argia

Laser emisioa lortzeko ezinbesteko baldintzak.



3.16. Irudia: Nd:YAG laserraren lau energia mailako diagrama.

*Mikrolaserra
lortzeko baldintzak.*

anplifikatzen du eta erresonadore baten barruan sartzean, irteera monokromatiko eta koherentea duen laserra sortzen da.⁶⁶

Laser konpaktuak fabrikatzeko, material organikoak ezin hobeak dira ingurune aktibo gisa.⁶⁷ Horiek, honako baldintza hauek betetzea gomendatzen da laser errendimendu ona lortzeko: xurgapen eta igorpen banda sendoak, desaktibazio ez-erradiatzaileen probabilitate txikia, agregaziorako joera txikia, Stokesen desplazamendu handia; eta egonkortasun kimiko, termiko eta fotoegonkortasun bikainak. Hori horrela izanik, laser-koloratzaile on batek igortzen duen argiak maiztasun optiko diskretu batzuk erakutsiko ditu, baina bestetik maiztasun-diferentzien bidez bereizita (mikrolaser baten ohiko espektrorik esperimenterik bat [6.8. Atalean](#), [6.12. Irudian](#) erakusten da), eta maiztasun horiek erresonadore optikoaren islatzeko modu desberdinekin lotuta egoten dira. Gaur egun, laser koloratzaileetan ingurune aktibo gisa erabil daitezkeen molekula organiko ugari daude.

*Molekula organikoak
aproposak dira laser
koloratzaileetan
ingurune aktibo gisa
erabiltzeko.*

Lan honetan ahaleginak egin dira harrera-apopilo sistema zeolitikoetan oinarritutako mikrolaserak garatzeko. Ingurune organiko aktiboak ([3.6.1. Atalean](#) estiriloen deskribapena) eta mikroresonadore ez-organiko kristalinoak mikrotamainako laser material batean konbinatu dira, aplikazio fotonikoetarako interesgarriak izan daitezkeen frogatzeko ([III. Zatikoa 7. Kapituluan](#) xehetasun gehiagorekin azaltzen da). Beraz, mikrobarrunbeak (AIPO kristala) argiaren atzeraelikadura selektiboa eman dezake amplifikazio-ingurunean eta uhin-luzera espezifikoen igorpen estimulatua lortu; izan ere, kristalaren kanpo-gainazalak berez Fabry-Perot motako barrunbearen antzeko erresonantzia barrunbe gisa jarduten du.⁶⁷ Beraz, geometria definituak dituzten aluminofosfato kristalak eratzeko metodo erraza izango litzateke, laser-koloratzaile kontzentrazio handien bidez laser-ekintza fenomenoak lortzeko.

*Tesi honen
ikuspuntua,
harrera-apopilo
sistema zeolitikoetan
oinarritutako
mikrolaser bat
lortzeko.*

3.6 KOLORATZAILE APOPILOEN EGITURA MOLEKULARRA ETA EZAUGARRI FOTOFISIKOAK

Edukiontzi molekular gisa (nanobarrunbe) jarduten duten zeotipoen barruan kapsulatzeko egokiak diren koloratzaile apopiloen bilaketaren helburu nagusia da horien ezaugarri fotofisikoak hobetzea, aplikazio optiko potentzialetan erabili ahal izateko. Atal honetan, bereziki aukeratutako koloratzaileak deskribatuko dira eta horien ezaugarri fotofisikoak nabarmenduko dira.

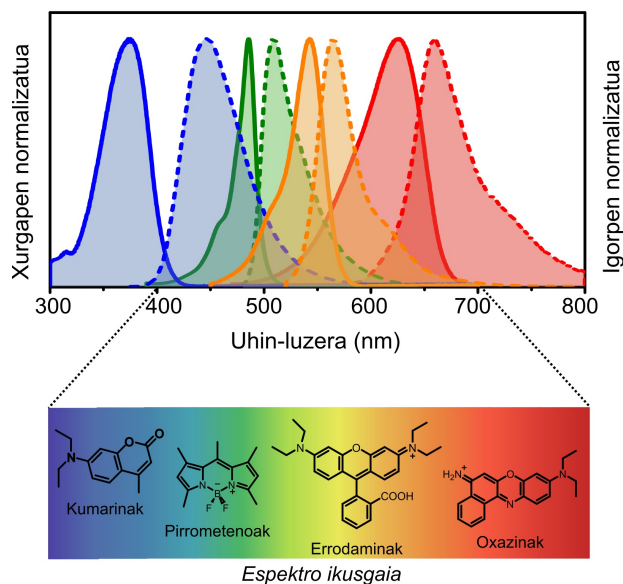
Oro har, UV/Ikusgai espektro guztia estaltzen duten koloratzaile ugari erabil daitezke aplikazio optikoetarako. Horiek familiatan multzokatzen dira; besteak beste, kumarinak, akridinak, xantenoak, oxazinak, pirometanoak, nitro/azo koloratzaileak, zianinak eta estirilo koloratzaileak ezagutzen dira. 3.17. Irudian, koloratzaile familia handi horietako batzuen xurgapen eta fluoreszentzia espektroak ageri dira, espektro bakoitzari dagokion koloratzaile espe- zifikoaren egitura molekularrarekin batera.

Aipatutako familia guztien artean, lan honetan, alde batetik estiriloak hautatu dira, eta bestetik, fusionatutako hiru eraztun aromatikoaren familiako beste hainbat koloratzaile (akridinak, xantenoak eta oxazinak). Denak dira aluminofosfato egituretan sartzeko hautagai ezin hobeak. Izan ere, guztiak konposatu organiko aromatikoak dira eta laser-koloratzaile gisa erabili ohi dira. Horrez gain, koloratzaile kationikoak direnez, karga negatiboko matrizeetan sendo xurgatu daitezke indar elektrostatikoen bidez. Ezaugarri fluoreszenteak horien izaeraren eta egitura kimikoaren menpekoak dira.¹ Beraz, atal honetan aluminofosfato harrera-konposatuetan sartzeko erabilitako kromoforoen fotofisikaren oinarriak deskribatuko dira (propietate fotofisiko zehatzagoetarako ikus emaitzen atala, III. Zatia).

*Helburu nagusia
koloratzaileen
propietate
fotofisikoak hobetzea
da.*

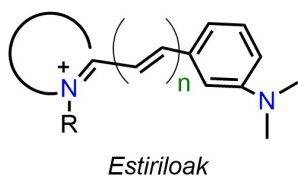
*Hainbat familiatako
koloratzaile
organikoen sorta
zabala dago.*

*Lan honetarako
hautatu diren
koloratzaileak.*



3.17. Irudia: Zenbait familiako koloratzaileen xurgapen eta fluoreszentzia bandak. Beheko egitura molekularrak goiko espekto elektromagnetikoan agertzen diren bandei dagozkie eta orden berean ageri dira: kumarinak, pirrometanoak, errodaminak eta oxazinak.

3.6.1 Estirilo koloratzaileak



3.18. Irudia:

Estiriloen egitura orokorra.

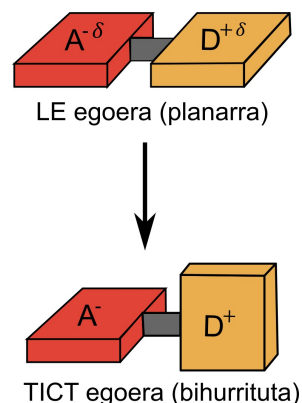
Estirilo koloratzaileek elektroien emaile (D, *donor*) eta hartzaile (A, *acceptor*) talde bana izaten dute, π -sistema konjugatu baten bidez lotzen direnak. Hori horrela izanik, D- π -A egiturak eratzen dituzte, 3.18. Irudian irudikatzen den bezala.⁶⁸ Oro har, espekto ikusgaiaren eremu urdinean xurgatzeko ahalmen handia dute; eta igorpen fluoreszentea, gorrirantz indartsu lerratuta izaten dute, Stokesen desplazamendu handi samarrak baitituzte. Desplazamendu horiek bultzatzen dira π -sistema konjugatuen ezaugarri dira (3.4. Atalean azaldutakoak) eta oso garrantzitsuak dira barneiragazki eraginak minimizatzeko (birxurgapena eta birigorpena, 6.2. Atalean aipatutakoak). Gainera hiperpolarizabilitate handiko koloratzaileak direnez, oso interesgarriak dira NLO aplikazioetarako.

Lotutako bi taldeak, D eta A, geometria nahiko planarra duen molekula batean integratzen dira.⁶⁹ Hala ere, molekula guztiz malgua da (cis-trans isomerizazioak, esaterako), eta kitzikapenaren ondoren, malgutasunak biraketa-mugimenduak eragiten ditu loturen inguruan. Horiek izugarri handitzen dute barne-konbertsio prozesua (ikus 3.1.2. *Atala*) eta desaktibazio ez-erradiatzailea gertatzen da. Horregatik, fluoreszentzia etekin kuantiko oso txikiak izaten dituzte ($\phi_{fl} < 0.1$).^{70,71}

Bultza-tira izaeraren ondorioz (amina eta iminio taldeak) estiriloen igorpenak ICT egoera batetik datoz; alegia, lokalki kitzikatutakoa (LE) baino energia gutxiagoko egoera desberdin batetik (ikus intraCT prozesua 3.2.2.2. *Atalean*), eta aurretik aipatutako Stokes desplazamendu handia eragiten dute. Izan ere, molekula barneko karga-transferentzia prozesua energetikoki bideragarria da eta momentu dipolarren berehalako aldaketa eragiten du egoera kitzikatuaren. Hortaz, elektroi dentsitatearen banaketa ezberdina dela eta, oinarrizko egoeraren eta egoera kitzikatuaren uhin-funtzioak ezberdinak dira.

Bereziki, estirilo gehienetan gertatzen den karga-transferentzia prozesu espezifikoari molekula barneko karga-transferentzia bihurritu (TICT - Twisted Intramolecular Charge Transfer) deritzo.^{72,73} Fluoreszentziarik gabeko prozesua da. Zehazki, talde emailearen eta hartzailearen arteko molekula barneko bihurtura gertatzen da fotokitzikapenaren ondoren (ikus 3.19. *Irudia*). Beste era batera esanda, molekularen frakzio bat biratu eta bihurritu egiten da, eta TICT egoera sortzen da. Hori da, hain zuzen ere, etekin kuantiko txikien arrazoa, biraketak (desaktibazio ez-erradiatzailea) orbital emailearen eta hartzailearen arteko desakoplamendua baitakar. Hori dela eta, dipolo elektrikoak fluoreszentzia fenomenoaren bidez oinarrizko egoerara erlaxatzea debekatzen du.⁷⁴

Gainera, egoera hori egonkortu egiten da disolbatzaile polarretan, molekula emaileen eta hartzaileen arteko kargabereizketa osoa errazten baitu.⁷² Disolbatzaile ez-polar batean, bestalde, karga-transferentzia ez dago faboratua, eta igorpenik edukitzeokotan ahulak izaten dira, beti ere lokalki



3.19. Irudia:

Kitzikapenaren ondoren sortzen diren bi egoera ezberdinak: lokalki kitzikatutako egoera planarra (LE, karga transferentzia partziala) eta molekula barneko karga-transferentzia bihurritu (TICT, karga transferentzia osoa).¹

kitzikatutako egoeratik (LE, S_1 egoera, 3.2.2.2. **Atalean** ere azaltzen da eta 3.9. **Irudian** adierazten da).

Laburbilduz, estirilo koloratzaileek, oro har, gorrirantz lerratutako fluoreszentzia izaten dute, kitzikatzean TICT egoera sortzearen ondorioz.⁵² Kasu batzuetan, baliteke disolbatzailearen polaritatea nahikoa ez izatea oreka egoera alde baterantz edo besterantz bideratzeko, eta hori dela eta, batzuetan fluoreszentzia bikoitza (LE + TICT) ikus daiteke.¹

TICT egoera dela eta, gorrirantz lerratutako fluoreszentzia dute.

Praktikan, hainbat faktorek eragiten dute fluoroforo horien igorpenean. Etekin kuantikoa aldatu egingo da molekularen konformazio aldaketen eta desintegrazio-tasa ez-erradiatzaileen (k_{nr}) arabera. Kontuan hartu behar da pH-ak ere eragin handia duela koloratzaile horietan, sor daitezkeen espezie azidoak edo basikoak direla eta. Adibidez, amino taldea protonatuz gero, ICT egoeraren sorrera zailduta egongo da eta ezaugarri fotofisiko oso desberdinak espero daitezke.

Barne-konbertsioa murriztu daiteke estirilo molekulak estu konfinatzearen ondorioz.

Hori horrela izanik, molekula horiek bahe molekularretan modu estuan konfinatzeak murriztu egin ditzake molekulen mugimenduak, eta ondorioz, barne-konbertsio prozesuak. Beraz, D- π -A molekula planar eta zurrun bat lortzean, ICT egoera eraginkor bat sortuko litzateke anplitude handiko mugimendurik gabe, eta fluoreszentzia edo laser-eraginkortasuna indartuko lirateke.⁷¹ Bestalde, 1D-nanokanalen barruko lehentasunezko orientazioak antolamendu ez-zentrosimetrikoa eragingo luke, beste beharreko funtsezko baldintza dena optika ez-linealeko aplikazioetarako.⁷⁴

Tesi honetan aukeratutako estiriloak.

3.2. Taulan, tesi honetako aluminofosfato matrizeetan sartzeko hautatu diren estiriloen egiturak ageri dira; besteak beste, LDS 722, LDS 730, DMASBT eta 4-DASPI, baita etorkizunerako interesgarria izan daitezkeen LDS 751 egitura ere. Horietako bakoitzaren izen kimikoa, emaile eta hartzaile taldeak eta talde horien arteko π -estekatzaileak zerrendatu dira.

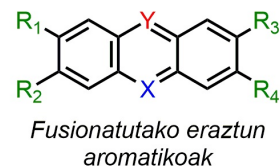
3.2. Taula: Hautatutako estirilo kromforo guztiak eta bakoitzaren emale-estekatzaile-hartzaile egitura molekular espezifikoa.

	HARTZAILE	ESTEKATZAILE	EMAILE
LDS 730 2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1,3,3-trimetil-3Indolio perkloratoa			
LDS 722 4-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1-etil-piridinio perkloratoa			
DMASBT trans-2-[4-(Dimetilamino)estirilo]benzotiazola			
4-DASPI trans-4-[4-(dimetilamino)-estirilo]-1-metilpiridinio ioduroa			
LDS751 2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-3-etilbenzotiazolio perkloratoa			

3.6.2 Hiru eraztun aromatiko fusionatu dituzten koloratzaileak

Estiriloen egiturako difenilmetanoa (3.18. Irudia) oxigeno edo nitrogeno atomo batekin lotzean, fusionatutako eraztun aromatikoak dituzten konposatuak lortzen dira (3.20. Irudia). Alkilo-katea eraztun bategatik ordezkatzean nabarmen murrizten dira molekula barneko biraketak, eta ondorioz, fusionatutako konposatu aromatiko horiek, hala nola xantenoak, tioninak, pironinak eta oxazinak, askoz ere fluoreszentzia etekin kuantiko handiagoak dituzte.

Hala ere, aplikazio optikoetarako kromoforo kontzentrazio handiak behar dira, eta tamalez, molekula horiek oso geometria planarra dute eta egoera horietan agregatzeko joera izaten dute.⁷⁵ Disoluzioan eratu ohi diren agregatuak ez dira (edo ia ez dira) fluoreszenteak; alegia, monomeroen igorpena desaktibatzen dute (H agregazioa) eta fluoreszentzia orokorraren galera eragiten dute (3.2.1. Atala). Gainera, agregazio efektu hori nahiko kontzentrazio baxuetan ikus daiteke, eta kontzentrazioa igo ahala, xurgapen espe-



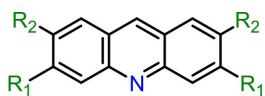
3.20. Irudia: Hiru eraztun aromatiko fusionatu dituzten koloratzaile molekulen egitura orokorra.

Agregatzeko joera handia dute.

troetan aldaketa handiak hautematen dira. Oro har, agregatuen erdibizitzak monomeroenak baino laburragoak dira, monomeroen arteko pilaketaren ondorioz (agregazioa) desaktibazio-prozesu eraginkorrak sortzen baitira. Bestalde, azpimarratu behar da agregazio joera hori ere neurri handi batean ingurunearen hidrofobizitatearen menpe da goela, eta horrek, agregazio graduari ez ezik, eraturako agregatu motari ere eragiten diola.

Fenomeno hori minimizatzeko eta prozesu fotofisiko berriak aktibatuzko, antzeko tamainako aluminofosfatoen poro/barrunbeetan koloratzaile molekularak kapsulatu dira. Harrera-sistemaren egitura molekularren arabera eta bereziki, poro moten arabera (norabide bakarrek kanalak edo barrunbe hirudimentsionalak), agregatuen eraketa modulatu edo inhibititu daiteke.⁷⁶ Horretarako, hiru familia nagusitako hainbat koloratzaile aukeratu dira: akridinak, xantenoak eta oxazinak.

3.6.2.1 Akridinak



Akridina koloratzaileak

	R ₁	R ₂
Akridina (AC)	H	H
Akridina Laranja (ACO)	N(CH ₃) ₂	H
Akridina Horia (ACY)	NH ₂	CH ₃

3.21. Irudia: Akridina koloratzaileen egitura orokorra eta azpian, erabilitako koloratzaileen taula.

Akridinak nitrogeno atomo bat edo gehiago dituzten konposatuak dira, eta azareno ere esaten zaie. Konposatu horien propietate fotofisikoek pH-aren eta ingurunearen polaritatearen menpekotasun nabarmena dute.⁷⁰ Disolbatzaile protikoetan, hala nola alkoholetan, fluoreszentiaren etekin kuantikoak askoz handiagoak dira disolbatzaile apolarretan baino, eratzen diren hidrogeno loturen ondorioz maila minimoko $n-\pi^*$ eta $\pi-\pi^*$ egoerak alderantzikatzen baitira. Gainera, oinarrizko egoeran, hidrogeno-loturak hobeto egonkortzen dira egoera kitzikatuan baino. Horren ondorioz, espektroetan gorriranzko lerrakuntza nabari da disolbatzaile ez-polarretatik hidrogeno-loturak eman ditzaketen disolbatzaileetara aldatzen denean.¹ Konposatu heterozikliko batzuetan, akridinan esaterako, zaila izan daiteke $n-\pi^*$ xurgapen banda bereiztea askoz biziagoak diren $\pi-\pi^*$ xurgapen bandarekiko.

Lan honetan akridina koloratzailea (AC) aukeratu da (3.21. Irudia). Akridinak hiru eraztun aromatiko ditu. Erdiko eraztunean nitrogeno heteroatomo bat du eta ez dau-

ka ordezkatzailerik muturretan. Bere egitura antrazenoaren oso antzekoa da, hau da, -CH talde zentral baten ordeztrogeno bat dauka ordezkaturata, eta basikotasun antzekoa dute. Akridinaren deribatuen artean, ordea, asko erabiltzen diren beste batzuk ere badaude, hala nola, akridina laranja (ACO)¹ edo akridina horia (ACY, 3.21. Irudian ere ageri dena). Akridina laranja, akridina molekularren eskeleto heteroziklikoan oinarritzen da, baina bi dimetilamino ordezkatzaille ditu R₁ posizioetan. Akridina horiak, aldiz, amino eta metil taldeak ditu R₁ eta R₂ posizioetan. Biak probabilitate handia dute sistema arteko gurutzaketa sustatzeko, eta matrize zurrundetako fosforeszentzia (3.1.4.1. Atala) edo fluoreszentzia atzeratua lortzea (3.1.4.2. Atala) ahalbidetzen dute (gai horrekin lotutako emaitzak etorkizunerako aurreikusten diren esperimenteruen kapituluaren labur azaltzen dira *ingeleseko bertsioan*).

Oro har, denak dira fluoreszenteak eta espektror banden kokapena ordezkatzailen arabera da.

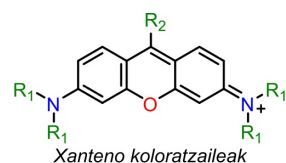
3.6.2.2 Xantenoak

Xantenoaren deribatuak ere konposatu heterozikliko garrantzitsuak dira. Hiru eraztun ziklikoz osaturata daude eta erdiko eraztunean oxigeno atomo bat dute. Egitura molekularreko 9. posizioan dauden ordezkatzailleak (3.22. Irudian R₂ posizioa) eragin zuzena dute haien propietate fisiko eta kimikoetan, baita aplikazioetan ere. Konposatu horien egitura orokorra 3.22. Irudian erakusten da, baita lan honetan erabili diren deribatuen taula bat ere: 123 Errodamina (R₁₂₃) eta Y pironina (PY)

Y pironina (PY) xantenoak ACOren antzeko egitura molekularra du, baina oxigeno heteroatomo bat du nitrogenoaren ordeztro. Kolore hori bizia du, eta fluoreszentzia berde distiratsua, hain zuzen ere, fluoreszentzia etekin kuantiko nahiko ona baitu.

R₁ eta R₂ posizioetan hidrogeno eta karboxifenilo ordezkatzailleak txertatuz gero, 123 Errodamina lortzen da. Errodaminek xurgapen eta fluoreszentzia banda sendoak izaten dituzte, espektror ikusgaiaren eskualde berde/gorrian (500-

123 Errodaminaren ezaugarri fotofisikoak.

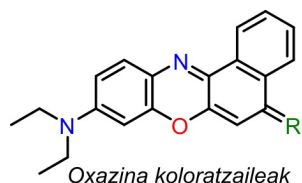


	R ₁	R ₂
Y Pironina (PY)	CH ₃	H
123 Errodamina (R ₁₂₃)	H	

3.22. Irudia: Xanteno koloratzaileen egitura orokorra eta azpian, zeotipoetan sartzeko aukeratu diren koloratzaileen taula.

600 nm) eta Stokes desplazamendu txikiak dituzte. Fluoreszentzia etekin kuantikoei dagokienez, ia unitatera (% 100) heltzen dira eta 4 ns inguruko erdibizitza denborak dituzte.^{1,70} Dituzten bandak S_0 eta S_1 egoera elektronikoen trantsizioen ondorio dira,¹ eta zehazki, xanteno taldea da trantsizio horren erantzule, hiru eraztun hexagonalez osatua dagoena. Karboxifenilo taldeak ez du parte hartzen sistema aromatikoaren konjugazioan, xanteno eraztunarekiko ia perpendikular jarrita baitago arrazoi esterikoengatik.⁷⁵ Beraz, banden posizioak ez dira asko aldatzen Y pironinatik R_{123} -ra, R_2 posizioko ordezkapenak ez baitu eragin handirik. Izan ere, R_{123} -k urdineranzko lerrakuntza txiki bat erakusten du, eta Y pironinaren antzeko Stokes desplazamendua du.¹

3.6.2.3 Oxazinak



R= NH₂ Nilo Urdina (NB)

3.23. Irudia: Oxazina koloratzaileen egitura orokorra eta azpian, Nilo Urdina koloratzailea lortzeko behar den ordezkatzailea.

Oxazinak konposatu heteroziklikoak dira, eta oxigeno atomo bat eta nitrogeno atomo bat ditu sei aldeko eraztun asegabe bikoitzean. Familia horretan sartzen da Nilo Urdina koloratzaile fluoreszente ezagunena. Konposatu hori **3.23. Irudian** ageri da eta bentzofenoxazina aromatikoan oinarritzen da. Konposatu aromatiko fusionatua da, zehazki, 4 eraztun aromatikok osatzen dute, eta dimetilamino elektroimaile bat dauka ordezkatzaile 9. posizioan.

Nilo Urdina koloratzaileak karga transferitzeko izaera du egoera kitzikatuan eta portaera solbatokromikoa erakusten du.⁷⁷ Polaritate handiko inguruneetan, igorpena gorriantz desplazatzen da, eta oro har, behatutako etekin kuantikoak txikiagoak dira ingurune apolarretan baino.⁷⁰

3.6.3 BODIPY-ak

Laser-koloratzaile berrien artean, azken urteotan, familiarik esanguratsuen pirrometenoen familia izan da. Berezik, dipirrometeno boro-difluoruroak (BODIPY-ak) nabarmendu behar dira, kimikoki oso aldakorrek direlako eta horien ezaugarri fotofisikoak erraz sintonizatu daitezkeelako. BODIPY (4,4-difluoro-4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-

BODIPY
koloratzaileen
propietate bereziak.

indazeno izenaren laburdura) konposatuek indazenoaren antzeko egitura dute (ikus egitura 3.17. Irudian). Fluoroforo horiek abantaila ugari dituzte: fluoreszentzia etekin kuantiko handiak, egitura zurrinak, absortibitate molar koefiziente handiak ($40,000-10,000 \text{ L}^{-1}\text{cm}^{-1}$), disolbagarritasun ona eta egonkortasun bikaina (termo eta fotoegonkorak).

Horrenbestez, molekula horien zurruntasuna eta propietate fotofisiko bikainak direla eta egokiak dira hainbat aplikaziotan erabiltzeko. Adibidez, koloratzaile horiek aminoazidoak, nukleotidoak eta pisu molekular txikiko beste estekatzaile batzuk etiketatzeko erabiltzen dira.¹ Laborategian, material hibridoaren sintesiaz gain, BDP koloratzaile berriak diseinatzen eta ikertzen dira. Azken urteotan, aztertutako BDP egitura berrien inguruan zenbait argitalpen egin dira (8-aryl BODIPY deribatuak,⁷⁸ zubi BODIPY simetrikoak,^{79,80} BINOLetan oinarritutako O-BODIPY-ak⁸¹ eta BODIPY karbohidrato deribatuak⁸²). Koloratzaile horiek ez dira tesi honetan aztertuko duten izaera zwitterionikoa dela eta. Izan ere, esperimentera, molekularen izaera neutroak eragotzi egiten du zeotipoen barrunbeetan barneratzea, harrera-konposatuarekin elkarrekintza elektrostati-koak ezin baitira lortu. Hala ere, etorkizun hurbilerako esperimentu berriak aurreikusten dira.

Doktorego tesian argitaratutako artikulua BDP koloratzaileen inguruan.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., *Molecular fluorescence: principles and applications*; John Wiley & Sons: 2012.
- (2) Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*; Springer: 2006.
- (3) Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*; Springer Laboratory: 1992.
- (4) Andrews, D. L.; Lipson, R. H., *Molecular photophysics and spectroscopy*; Morgan & Claypool: 2014.
- (5) Cronstedt, A. F. Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites: *Kongl. Vetenskaps. Acad. Handl. Stockh* **1756**, 17, 120-123.
- (6) Von Ballmoos, R; Higgins, J.; Treacy, M., *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*; Elsevier Butterworth-Heinemann: 2013.
- (7) Guozhong, C; Ying, W, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; ACS Publications: 2004.
- (8) Tielen, M; Geelen, M; Jacobs, P. non *Proc. Int. Symposium on Zeolite Catalysis*, 1985, orrk. 1-18.
- (9) Harris, J. W.; Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Greeley, J.; Gounder, R. Opportunities in catalysis over metal-zeotypes enabled by descriptions of active centers beyond their binding site. *ACS Catalysis*, **2020**, 10, 9476-9495.
- (10) Lowenstein, W Apparatus for Separating Fluorine from Aluminosilicates by Pyrohydrolysis. *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- (11) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Crystalline silicoaluminophosphates, 1984.

- (12) Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, *106*, 6092-6093.
- (13) Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T. non *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1986; bol. 28, orrk. 103-112.
- (14) Hartmann, M.; Kevan, L. Transition-metal ions in aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves: location, interaction with adsorbates and catalytic properties. *Chemical reviews*, **1999**, *99*, 635-663.
- (15) Martens, J.; Jacobs, P. Crystalline microporous phosphates-A family of versatile catalysts and adsorbents. *Studies in surface science and catalysis*, **1994**, *85*, 653-685.
- (16) Gómez-Hortigüela Sainz, L. et. al., *Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos*; Universidad Autónoma de Madrid: 2006.
- (17) Husing, N, *Porous hybrid materials*; Kickelbick, G., ed.; Wiley Online Library: 2006.
- (18) Bernardo Maestro, M. B., *Efecto director de estructura de moléculas quirales derivadas de (1R, 2S)-efedrina en la síntesis de aluminofosfatos microporosos*; Universidad Autónoma de Madrid: 2018.
- (19) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*; Elsevier: 2007.
- (20) IZA-International Zeolite Association, Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- (21) Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, **2002**, *417*, 813-821.
- (22) Pan, H.; Chu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Zhao, S.; Li, G.; Li, D. Optical nonlinearity of zeolitic imidazolate framework-67 in the near-infrared region. *Materials Chemistry Frontiers*, **2020**, *4*, 2081-2088.

-
- (23) Jacobs, P.; Flanigen, E.; Jansen, J.; van Bekkum, H., *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Elsevier: 2001.
- (24) Sola Llano, R., *Synergism between organic and inorganic moieties: in the search of new hybrid materials for optics and biomedicine*; University of the Basque Country UPV-EHU: 2017.
- (25) PetteráLillerud, K.; Szostak, R.; Long, A. Two members of the ABC-D6R family of zeolites: zeolite phi and linde D. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1994**, *90*, 1547-1551.
- (26) Turrina, A.; Garcia, R.; Watts, A. E.; Greer, H. F.; Bradley, J.; Zhou, W.; Cox, P. A.; Shannon, M. D.; Mayoral, A.; Casci, J. L.; A. Wright, P. STA-20: an ABC-6 zeotype structure prepared by co-templating and solved via a hypothetical structure database and STEM-ADF imaging. *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*, 2180-2190.
- (27) Wilson, S. T.; Broach, R. W.; Blackwell, C. S.; Bateman, C. A.; McGuire, N. K.; Kirchner, R. M. Synthesis, characterization and structure of SAPO-56, a member of the ABC double-six-ring family of materials with stacking sequence AABBCB. *Microporous and mesoporous materials*, **1999**, *28*, 125-137.
- (28) Dent, L.; Smith, J. Crystal structure of chabazite, a molecular sieve. *Nature*, **1958**, *181*, 1794-1796.
- (29) Saxton, C. G.; Kruth, A.; Castro, M.; Wright, P. A.; Howe, R. F. Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, **2010**, *129*, 68-73.
- (30) Martínez-Franco, R.; Sun, J.; Sastre, G.; Yun, Y.; Zou, X.; Moliner, M.; Corma, A. Supra-molecular assembly of aromatic proton sponges to direct the crystallization of extra-large-pore zeotypes. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2014**, *470*, 20140107.
- (31) Jablonski, A. Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes. *Nature*, **1933**, *131*, 839-840.

- (32) Kubelka, P The Kubelka-Munk theory of reflectance. *Zeitschrift für Physik*, **1931**, *12*, 539.
- (33) Mirabella, F. M., *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*; John Wiley & Sons: 1998; bol. 14.
- (34) Lichtman, J. W.; Conchello, J. A. Fluorescence microscopy. *Nature methods*, **2005**, *2*, 910-919.
- (35) Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday society*, **1950**, *9*, 14-19.
- (36) McNaught, A. D.; Wilkinson, A., *Compendium of chemical terminology*; Blackwell Science: 1997; bol. 1669.
- (37) Suggett, D. J.; Prášil, O.; Borowitzka, M. A., *Chlorophyll a fluorescence in aquatic sciences: methods and applications*; Springer: 2010; bol. 4.
- (38) Salla, C. A.; Farias, G.; Rouzières, M.; Dechambenoit, P.; Durola, F.; Bock, H.; de Souza, B.; Bechtold, I. H. Persistent Solid-State Phosphorescence and Delayed Fluorescence at Room Temperature by a Twisted Hydrocarbon. *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, *58*, 6982-6986.
- (39) Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, **2007**, *79*, 293-465.
- (40) Perrin, F Law of decrease in the fluorescent power according to concentration. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **1924**, *178*, 1978-1980.
- (41) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and applied Chemistry*, **1965**, *11*, 371-392.
- (42) Kasha, M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiation research*, **1963**, *20*, 55-70.

-
- (43) Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, **1959**, 27, 7-17.
- (44) Arbeloa, F. L.; Martínez, V. M.; Arbeloa, T.; Arbeloa, I. L. Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2007**, 8, 85-108.
- (45) Lopez, S. G., *Fotofísica de colorantes en medios heterogéneos*; Universidad de Buenos Aires: 2010.
- (46) Born, M.; Oppenheimer, J. R. On the quantum theory of molecules. *Annalen der physik*, **1927**, 389, 457-484.
- (47) Tomasini, E. P., *Caracterización espectroscópica y fotofísica del estado triplete de colorantes en sistemas heterogéneos*; Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales: 2010.
- (48) Demchenko, A. P. The concept of λ -ratiometry in fluorescence sensing and imaging. *Journal of fluorescence*, **2010**, 20, 1099-1128.
- (49) Montero, R. P., *Novel systems for bioimaging and photodynamic therapy: bodipy dyes and silica-based nanocarriers*; University of the Basque Country UPV-EHU: 2020.
- (50) Eisenthal, K. B. Intermolecular and intramolecular excited state charge transfer. *Laser Chemistry*, **1983**, 3, 145-162.
- (51) Hoang, H. M.; Pham, T. B. V.; Grampp, G.; Kattnig, D. R. Exciplexes versus loose ion pairs: How does the driving force impact the initial product ratio of photoinduced charge separation reactions? *The journal of physical chemistry letters*, **2014**, 5, 3188-3194.
- (52) López Arbeloa, F; Banuelos, J; Martínez, V; Arbeloa, T; López Arbeloa, I. Structural, photophysical and lasing properties of pyrromethene dyes. *International Reviews in Physical Chemistry*, **2005**, 24, 339-374.

- (53) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chemical reviews*, **2003**, *103*, 3899-4032.
- (54) Lee, H. L.; Jang, H. J.; Lee, J. Y. Single molecule white emission by intra-and inter-molecular charge transfer. *Journal of Materials Chemistry C*, **2020**, *8*, 10302-10308.
- (55) Dos Remedios, C. G.; Moens, P. D. Fluorescence resonance energy transfer spectroscopy is a reliable "ruler" for measuring structural changes in proteins: dispelling the problem of the unknown orientation factor. *Journal of structural biology*, **1995**, *115*, 175-185.
- (56) Hoffmann, K.; Marlow, F., Molecular sieve-based materials for photonic applications non *Handbook of Zeolite Science and Technology*; CRC Press: 2003, orrk. 1177-1212.
- (57) Gozhyk, I.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R.; Dvorko, M; Pansu, R.; Audibert, J.-F.; Brosseau, A.; Lafargue, C; Tsvirkun, V; Lozenko, S.; Forget, S.; Chénais, S.; Ulysse, C.; Zyss, J.; M., L. Polarization properties of solid-state organic lasers. *Physical Review A*, **2012**, *86*, 043817.
- (58) Gozhyk, I; Boudreau, M; Haghighi, H. R.; Djellali, N; Forget, S; Chénais, S; Ulysse, C; Brosseau, A; Pansu, R; Audibert, J.-F.; Gauvin, S.; Zyss, J.; Lebental, M. Gain properties of dye-doped polymer thin films. *Physical Review B*, **2015**, *92*, 214202.
- (59) Suresh, S; Ramanand, A; Jayaraman, D; Mani, P Review on theoretical aspect of nonlinear optics. *Reviews on Advanced Materials Science*, **2012**, *30*, 175-183.
- (60) Liu, J.; Gao, W.; Kityk, I.; Liu, X.; Zhen, Z. Optimization of polycyclic electron-donors based on julolidinyl structure in push-pull chromophores for second order NLO effects. *Dyes and Pigments*, **2015**, *122*, 74-84.

-
- (61) Wang, Y.; Pan, S. Recent development of metal borate halides: Crystal chemistry and application in second-order NLO materials. *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, *323*, 15-35.
- (62) Williams, D. J. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1984**, *23*, 690-703.
- (63) Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chemical Reviews*, **1994**, *94*, 195-242.
- (64) Franken, e. P.; Hill, A. E.; Peters, C.; Weinreich, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, **1961**, *7*, 118-119.
- (65) Degl'Innocenti, R.; Guarino, A; Poberaj, G; Günter, P. Second harmonic generation of continuous wave ultraviolet light and production of β -BaB₂O₄ optical waveguides. *Applied physics letters*, **2006**, *89*, 041103.
- (66) Gierschner, J.; Varghese, S.; Park, S. Y. Organic single crystal lasers: A materials view. *Advanced Optical Materials*, **2016**, *4*, 348-364.
- (67) Zhang, W.; Yao, J.; Zhao, Y. S. Organic micro/nanoscale lasers. *Accounts of chemical research*, **2016**, *49*, 1691-1700.
- (68) Wuskell, J. P.; Boudreau, D.; Jin, L.; Engl, R.; Chebolu, R.; Bullen, A.; Hoffacker, K. D.; Kerimo, J.; Cohen, L. B.; Zochowski, M. R. et. al. Synthesis, spectra, delivery and potentiometric responses of new styryl dyes with extended spectral ranges. *Journal of neuroscience methods*, **2006**, *151*, 200-215.
- (69) Safir Filho, M.; Fiorucci, S.; Martin, A. R.; Benhida, R. Design, synthesis and photophysical studies of styryl-based push-pull fluorophores with remarkable solvatofluorochromism. *New Journal of Chemistry*, **2017**, *41*, 13760-13772.

- (70) Dsouza, R. N.; Pischel, U.; Nau, W. M. Fluorescent dyes and their supramolecular host/guest complexes with macrocycles in aqueous solution. *Chemical reviews*, **2011**, *111*, 7941-7980.
- (71) Zhang, Z.; Zhang, G.; Wang, J.; Sun, S.; Zhang, Z. The mechanisms of Large Stokes Shift and Fluorescence Quantum Yields in anilino substituted Rhodamine analogue: TICT and PICT. *Computational and Theoretical Chemistry*, **2016**, *1095*, 44-53.
- (72) Kim, J.; Lee, M.; Yang, J.-H.; Choy, J.-H. Photophysical Properties of Hemicyanine Dyes Intercalated in Na- Fluorine Mica. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 1388-1392.
- (73) Lee, Y.; Lee, M. Volume Increment Effect on the Photoisomerization of Hemicyanine Dyes in Oligo(ethylene glycol)s. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, *117*, 12878-12883.
- (74) Epelde Elezcano, N. et. al., *Photoactive nanostructured hybrid materials for optical and biomedical applications*; University of the Basque Country UPV-EHU: 2016.
- (75) Martínez, V. M., *Intercalación de rodamina 6G en películas ordenadas de arcilla*; Universidad del País Vasco: 2005.
- (76) Alarcos, N.; Cohen, B.; Ziótek, M.; Douhal, A. Photochemistry and photophysics in silica-based materials: ultrafast and single molecule spectroscopy observation. *Chemical reviews*, **2017**, *117*, 13639-13720.
- (77) Jose, J.; Burgess, K. Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 11021-11037.
- (78) Del Río, M.; Lobo, F.; López, J. C.; Oliden, A.; Banuelos, J.; López-Arbeloa, I. i.; García-Moreno, I.; Gómez, A. M. One-pot synthesis of rotationally restricted, conjugatable, BODIPY derivatives from phthalides. *The Journal of organic chemistry*, **2017**, *82*, 1240-1247.

-
- (79) López, J. C.; Del Rio, M.; Oliden, A.; Banuelos, J.; López-Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Gómez, A. M. Solvent-sensitive emitting urea-bridged bis-BODIPYs: ready access to one-pot tandem Staudinger/aza-wittig reaction. *Chemistry- A European Journal* **2017**, *23*, 17511-17520.
- (80) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; Banuelos, J.; García-Moreno, I.; Uriel, C.; López, J. C.; Gómez, A. M. Tuning the photonic behavior of symmetrical bis-BODIPY architectures: the key role of the spacer moiety. *Frontiers in chemistry*, **2019**, *7*, 801.
- (81) Jiménez, J.; Prieto-Montero, R.; Maroto, B. L.; Moreno, F.; Ortiz, M. J.; Oliden-Sánchez, A.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V.; de la Moya, S. Manipulating Charge-Transfer States in BODIPYs: A Model Strategy to Rapidly Develop Photodynamic Theragnostic Agents. *Chemistry-A European Journal*, **2020**, *26*, 601-605.
- (82) Gómez, A. M.; Uriel, C.; Oliden-Sánchez, A.; Banuelos, J.; Garcia-Moreno, I.; López, J. C. A Concise Route to Water-Soluble 2, 6-Disubstituted BODIPY-Carbohydrate Fluorophores by Direct Ferrier-Type C-Glycosylation. *The Journal of Organic Chemistry* **2021**, *86*, 9181-9188.

II. Zatia

XEHETASUN ESPERIMENTALAK

Zati honetan, harrera-apopilo material hibridoen prestakuntza eta karakterizazioari buruzko xehetasunak jasotzen dira, [III. Zatikoa](#) azalpenen ulergarritasuna bermatzeko.

Sintesi kimiko ez-organikoak, ikerketa-proiektu honen ardatz denak, zenbait material hibridoen prestakuntza ahalbidetu du, balizko propietate optiko berriak dituzten koloratzailez dopatutako zeotipoetan oinarrituta. Beraz, lehenik eta behin, [4. Kapituluaren](#), aluminofosfatoak prestatzeko lan honetan erabili den sintesi prozedura orokorraren oinarria azaltzen da eta material zeotipiko mota bakoitzerako urratsez urrats jarraitutako pausuak (koloratzailearekin edo gabe) deskribatzen dira.

Kristalizazio prozesuaren ondoren, garrantzitsua da lortutako sistemen azken faseak aztertzea eta egiaztatzea. Liburuaren zati esperimental honetan, [5. Kapituluaren](#), aluminofosfatoak karakterizatzeko erabiltzen egitura-teknikak aztertzen dira. Horien artean daude X-izpien difrakzioa (XRD) eta ekorketa-mikroskopia elektronikoa (SEM), azken faseak identifikatzeko eta kristalaren morfologia aztertzeko erabili direnak, hurrenez hurren.

Hortik aurrera, [6. Kapitulu](#)n, erabilitako koloratzaile organikoen eta, batez ere, sortutako material hibridoen propietate optikoak zehazteko erabiltzen diren teknika fotofisikoak azaltzen dira, besteak beste, xurgapena, igorpena eta denbora-korrelazio espektroskopia, fluoreszentzia mikroskopioa eta beste teknika optiko batzuk. Teknika guzti horiek proiektu honen bizkarrezurra osatzen dute.

Tesi hau, CSICeko (Madril) *Katalisi eta Petroleokimika Institutuaren* eta gure taldearen arteko lankidetzaren emaitza da; hain zuzen ere, zeoliten sintesian eta kalkulu teorikoetan espezializatuak baitira, eta gure taldea, aldiz, koloratzaileen eta sistema hibridoek karakterizazio optikoan. Horrez gain, teknika optiko sofistikatuak ere erabili dira bigarren harmonikoaren sorkuntzaren erantzuna eta solido egoerako mikrolaser ekintza aztertzeko, *Paris-Saclay Unibertsitateko (ENS) LuMIn (Light, Material eta Interfaces)* taldearekin elkarlanean.

4

KOLORATZAILEZ DOPATUTAKO ALUMINOFOSFATOEN SINTESIA

Jatorrian, material zeolitikoak sintetizatzeko iturri ez-organikoak erabiltzen ziren sintesi-geletan. 1961. urtean, aldiz, errektiboen aukera sorta zabaldu egin zen eta egitura-zuzentzaile agente (SDA) deritzenak erabiltzen hasi ziren.¹ Agente horiek, amina organikoak edo amonio katioi kuaternarioak izan ohi dira, eta horien erabilpenak erabat aldatu zuen zeoliten sintesia; izan ere, zeotipo familia berrien aurkikuntzari bultzada handia eman zion.

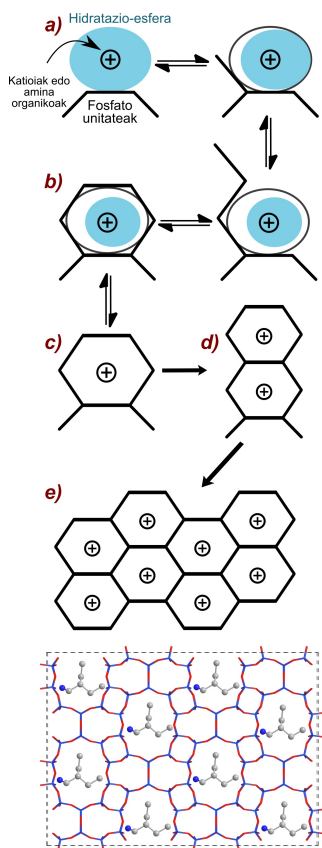
Gaur egun ezagutzen diren material zeolitiko gehienak (zeolitak eta zeotipoak), sintesi hidrotermalaren bidez lortzen dira laborategian. Hain zuzen, lehen aluminofosfato mikroporoso kristalinoak (ALPOak) sintesi metodo hori erabiliz aurkitu zituzten Wilson-ek eta kolaboratzaileek 1982an.²

Aluminofosfatoen sintesi hidrotermalean, sintesi-gel homogeneo bat prestatzen da; hau da, hainbat metal-iturri dituen ur-disoluzioa, eta nahaste hori autoklabe batzuetan 50 eta 200 °C arteko kristalizazio-tenperaturan berotzen da presio autogenoan. Baldintza horiei esker, erreakzio ingurunean dauden espezie kimikoen solbatazioa eta disolbagarritasuna errazten da, eta ondorioz, egitura zeolitikoa sortzen da.³⁻⁵

Beste era batera esanda, material zeolitikoen sintesian, lehen urrats batean sintesi-gela prestatzen da eta gero, solido kristalinoa eratzen da. Hurrengo paragrafoetan, doktorego-tesi honetan aztertutako material zeolitikoen sintesi-gelak prestatzeko jarraitutako prozesu oroko-

Egitura-zuzentzaile agenteek (SDA) aldatu egin zuten zeolita sintesiaren historia.

Zeolitak sintesi hidrotermalaren bidez prestatzen dira.



4.1. Irudia: Zeoliten mihiztaduraren oinarritzko mekanismoa, egitura-zuzentzaile agenteek bultzatuta.⁶

rra azalduko da, eta ondoren, egitura ez-organiko bakoitzerako aplikatu diren pausu zehatzak azalduko dira (4.1. Ataletik 4.7. Atalera).

Oro har, sintesi-gelak prestatzeko, aluminio- eta fosforoturriak uretan nahasten dira egitura-zuzentzaile agentearekin batera. Lan hau zeotipoetan oinarritzen denez, eta bereziki, magnesio edo silizio aluminofosfatoetan (ikus 2. Kapitulu), hirugarren iturri metaliko bat gehitu behar zaio nahasteari; beraz, Mg-a gatz moduan gehitzen da lehenengo egitura lortzeko, eta Si-a silize moduan bigarrenez.

Hasierako urrats horretan, egitura-zuzentzaile agentearen papera funtsezkoa da azken egituraren eraketan, zeolitaren sintesia fase baterantz ala besterantz zuzentzen baitu. Efektu horri, hasiera batean, “patroi efektu” deitu zitzaion,⁷ espezie organikoek unitate tetraedrikoak (T-O-T, 2. Kapituluan azalduakoa) horien inguruan antolatzen dituztelako, eta horren ondorioz, geometria berezi bat zehazten dutelako. Prozesu horretan gelaren fase amorfoa ordenatu egiten da eta T-O-T loturak pixkanaka sortu eta hautsi egiten dira. Sistemetan dauden amina organikoek oxido espezieak erakartzen dituzte euren koordinazio-esferan, eta hobetsitako geometriak sortzen dituzte energetikoki lehenetsita dauden orientazioekin.⁸ Egitura-elementuen mihizadura prozesua 4.1. Irudian eskematikoki adierazten da. Horren ondorioz, molekula organikoak egitura jakin baten sorrera bultzatzen du eta sare zeolitikoarekin molekulen arteko elkarrekintzak ezartzen ditu, Van der Waals motakoak zein elektrostatiakoak. Urratsez urrats, honako mekanismo hau jarraitzen dute:

- Ur molekulek hidratazio-esfera bat sortzen dute katioien inguruan, eta pixkanaka, silikato/fosfato¹ unitateek ordezkatzten dituzte.
- Silikato/fosfato unitateak kate bat sortu eta katioiaren inguruan kondentsatzen dira, harik eta ur-molekula guztiak ordezkatu arte.

¹ Aluminosilikatoetan silikato unitateak eta aluminofosfatoetan fosfato unitateak

- Fosfato katearen eta katioi zuzentzailearen arteko elkarrekintza maximoaren bidez ezartzen da lehentasunezko topologia.
- Azkenik, unitate egonkor bat sortzen da, antzeko beste unitate batekin elkartzeko gai dena. Horrela, unitateen mihiztaduraren ondorioz, egitura ordenatua eta periodikoa sortzen da.

Aluminofosfatoak lortzeaz gain, lan honek egituren kanal edo barrunbeetan koloratzaileak kapsulatzea du helburu. Horretarako, *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez sartzen dira koloratzaileak.⁹ Fluoroforoa zuzenean gehitzen da sintesi-gelera, eta “in situ” buxatzen da poroen barruan egitura ez-organikoa sortu ahala, [4.1. Irudian](#) deskribatutako mekanismo bera jarraituz.

Txertatze metodo horretan, molekula apopiloak sintesi-gellean disolbagarriak izan behar dira, batez ere uretan, eta SDAREN egitura molekular antzekoa izan behar dute, sistemen azken fasearen sorreran aldaketarik ez eragiteko.¹⁰ Horrez gain, koloratzaileen tamaina ere faktore erabakigarria da sintesiaren emaitzan, oso garrantzitsua baita molekularen geometria eta tamaina ondo doitzea sarearen dimentsioekiko, bien arteko elkarrekintzak maximizatu ahal izateko.

Arrazoi guzti horiengatik, hemen hautatutako koloratzaile fluoreszente ia guztiak kationikoak dira, edo bere egituretan amina edo amonio taldeak dituzte patroiaeren mekanismo bera simulatzeko eta egitura ez-organikoaren kristalizazioa molekula horien inguruan bultzatzeko (salbuespen bat dago eta [7.3. Atalean](#) azaltzen da). Hautatutako koloratzaileen deskribapen zehatzagoa [3.6. Atalean](#) gehitu da (egitura molekularra eta propietate fotofisikoak). Planteamendu horri “eltze bakarrek sintesia”¹¹ deritzo, eta sintesi osteko difusio-prozesuen aurrean hobesten den metodoa da, eskaintzen dituen abantailak direla eta:

- Poroen sarreretan ez dago molekula-ilararik, eta partikula handietan molekulen barneraketa homogenea da lortzen da.

Koloratzailea kristalizazio-inklusio metodoaren bidez kapsulatzen da.

SDAREN mekanismo bera da; beraz, fluoroforoek izaera antzekoa izan behar dute.

Kristalizazio-inklusio metodoaren abantailak difusio prozesuekin alderatuz.

- Poro-irekidurak baino tamaina molekular handiagoa duten koloratzaile-apopiloak kapsulatu daitezke, beste metodoen bidez ezinezkoa litzatekeena. Izan ere, kasu batzuetan, nahiz eta molekulak egituraren poroen gelaxketan sartzeko dimentsio aproposak eduki, ezin dira poro irekiduren leihotatik (dimentsio desberdinak izateagatik) igaro difusio prozesuen bidez, eta horrek aukerak izugarri mugatzen ditu.¹²
- Poroen eta koloratzaile molekulen neurrien arteko doitze estua lortzen da, eta molekulak harrapatuta geratzen dira, ihes egiteko aukerarik izan gabe. Faktore hori funtsezkoa da azken harrera-apopilo sisteman propietate optiko berriak edo hobetuak lortzeko.
- Lagina prestatzeko denbora laburragoa da, sintesia urrats bakarrean egiten baita.

Gela prestatu ondoren, ontziko nahastea filmez estali eta irabiatzen uzten da (30 min eta 2 h artean kasu bakoitzaren arabera). Gelaren pH-a neurtu eta ondoren, nahasketa tefloizko ontzi batera transferitzen da. Ontziak betetzean garrantzitsua da bolumen osoaren heren bat libre lagatzea presio optimoa bermatzeko (4.2. Irudia).

Gela prestatu ondoren jarraitutako sintesi prozedura, ohiko berotze metodoa eta mikrouhin labeara erabiliz.



4.2. Irudia: Aluminofosfatoen sintesi prozedura ohiko berotze metodoaren bidez (goian) eta mikrouhin labearen bidez (behean).

Berotze metodoaren arabera, hau da, ohiko berotze sistema (CH, *Venticell*) edo mikrouhin labearen bidezko beroke-

ta (MW, ETHOS, *Advanced Microwave Digestion system*), ur nahastea tefloizko ontzi eta autoklabe desberdinetara transferitzen da (ikus 4.2. Irudia).

Labearen kasuan, tefloi ontzi estandarrak erabili dira. Mikrouhin-laberako, bi tefloi ontzi mota daude eskuragarri: estandarrak eta txertatutakoak. Azken horiek txikiagoak dira eta erreaktibo kantitatea murrizteko erabili daitezke. Horrexegatik, gure kasuan, tefloi ontzi txikiak (txertatutakoak) erabili dira. Esperimentalki, horietako bi aldi berean eta bata bestearen gainean sartzen dira tefloi ontzi estandarren barruan (4.2. Irudian ageri da). Ondoren, urez betetzen da, beroketa homogeneoa lortzeko. Laberako 7.8 g inguru behar dira eta mikrouhin-laberako, berriz, 2.8 g baino ez. Azkenik, tefloi ontziak autoklabeen barruan sartzen dira, altzairu herdoilgaitzezko autoklabeen lehenengo kasurako (ohiko labea) eta tefloizko autoklabeen bigarren kasurako (mikrouhin labea). Estatikoki edo dinamikoki berotzen dira (etengabe biraka), presio autogenoan eta denbora jakin batez. Erreakzio-denborak orduetatik hasi eta egunetara luza daitezke.

Galerak dauden ala ez egiaztatzeko, autoklabea pisatu egiten da erreakzio-prozesua hasi aurretik eta amaitu ondoren. Erreakzioa amaitu eta berehala, autoklabea uretan hozten da kristalen hazkuntza geldiarazteko. Azkenik, nahastea iragazi eta kristalizatutako materiala jasotzen da, ur destilatuarekin eta etanolarekin sakon garbitu ondoren. Solidoa hurrengo goizerarte lehortzen uzten da.

Hurrengo ataletan, egitura bakoitzaren sintesia deskribatuko da eta kasu bakoitzerako erabilitako sintesi baldintzak eta erreaktibo proportzioak zehaztuko dira. Azpimarratu behar da, halaber, kristalizazio-prozesua faktore askoren menpe dagoela eta horrek bukaerako egitura kristalinoa eta materialen ezaugarri fisiko-kimikoak baldintzatzen dituela. Azken egituraren erabakigarriak diren aldagai nagusiak tenperatura, sintesi-gelaren konposizioa eta erreakzio-denbora dira.¹³⁻¹⁵

- Hasierako gelaren konposizioak eta erreaktiboak gehitzeko ordenak eragina dute kristalizazio prozesuan eta

CH eta MW tekniketan erabiltzen diren tefloi eta autoklabe ontziak eta sintesi prozesuaren azken urratsak.

Bukaerako sistema baldintzatzen duten aldagai nagusiak.

beraz, amaierako egitura eta fasearen konposizioan. Izan ere, erreaktiboaren kantitatean edo gehitze ordenan edozein aldaketa txikik eragin handia izan dezake nahastearen hasierako fase solido eta likidoetan, eta horrek, batzuetan, guztiz bestelako produktuak sortzea eragiten du.

- Prozesuaren *temperatura*. Kristalizazio-tasa tenperaturarekiko zuzenki proportzionala da. Hala, tenperaturaren altuagoetan, kristalaren hazkundera sustatzen da eta oro har, fase dentsuagoak eratzen dira.
- *Erreakzio-denbora*. Material zeolitikoak fase metaegonkorrak dira eta erreakzio ingurunean zenbait oreka egoera izaten dituzte. Ondorioz, erreakzio-denbora handitu ahala fase termodinamiko egonkorrena eratu da; eta denbora laburragoetan, aldiz, zinetikoki egonkorragoa dena. Horri, Ostwald-en araua deritzo, eta eskuarki, denbora luzeagoetan fase dentsuagoak sortzea eragiten du.¹⁶

Kontuan hartu beharreko beste aldagai batzuk.

Hala ere, beste parametro askok eragina izan dezakete erreakzio produktuetan; hala nola, erreaktibo motak, nahaste-mailak, ingurunearen pH-ak, ereintzak, egitura-zuzentzaile agente gisa jarduten duten katioien presentziak, autoklabeak jausteak...¹⁷ Aldagai horien guztien ondorioz, oso zaila da sintesi prozesua ulertzea, nahiz eta liburuaren hurrengo zatian (III. *Zatia*) jarraibide batzuk ematen saiatu garen.

4.1 KOLORATZAILE/MAPO-5 (AFI) MATERIALAK

MgAPO-5 eta SAPO-5 sintetizatzen erabilitako erreaktiboak.

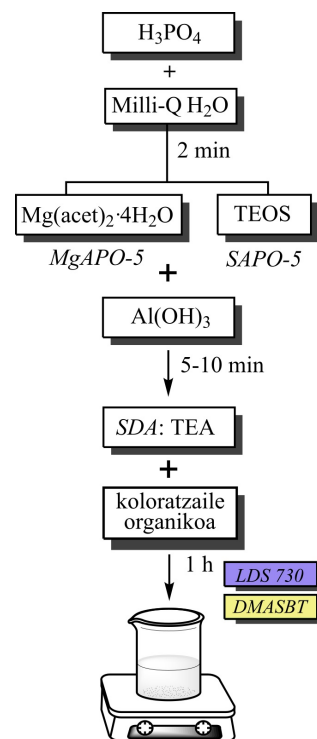
Mg-z edo Si-z dopatutako AIPO-5 mikroporotsua honako erreaktibo hauek erabiliz prestatu da: azido fosforikoa (H_3PO_4 , *Aldrich*, % 85 pisutan), magnesio azetato tetrahidratoa ($\text{Mg}(\text{acet})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Aldrich*, % 99) magnesio aluminofosfato egitura prestatzeko (MgAPO) edo tetraetilo ortosilikatoa (TEOS, *Aldrich*, % 99) silikoaluminofosfato egiturarako (SAPO), aluminio hidroxidoa ($\text{Al}(\text{OH})_3$, *Aldrich*) eta trietilamina (TEA, *Aldrich*, % 99.5)

egitura-zuzentzaile agente gisa. Koloratzaileei dagokienez, ondorengo hauek aukeratu dira: LDS 730 (Estirilo 6, 2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1,3,3-trimetil-3H-indolio perkloratoa, *Exciton*, laser gradua) eta DMASBT (trans-2-[4-(dimetilamino)estirilo]benzotiazola, *Aldrich*).

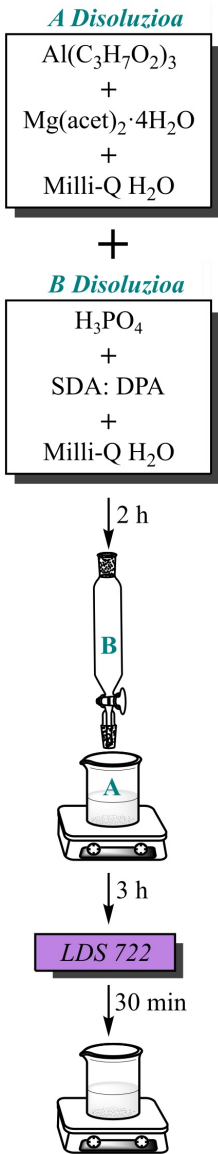
Gela prestatzeko prozedura orokorra 4.3. Irudian deskribatzen da.¹⁸ Hona hemen urratsez urrats jarraitutako pausoak:

- i) Azido fosforikoa Milli-Q urarekin nahasten da poli-propilenoazko ontzi batean eta 2 minutuz biziki irabiatzen uzten da.
- ii) Ondoren, lortu beharreko zeotipoaren arabera, magnesio edo silizio iturria gehitzen da erreaktibonahastean: magnesio azetato tetrahidratatua MgAPO-5 egitura lortzeko eta TEOSa SAPO-5 egiturarako.
- iii) Aluminio hidroxidoa (aluminio iturria) pixkanaka gehitzen da eta lortutako nahastea beste 5-10 minutuz irabiatzen uzten da.
- iv) Egitura-zuzentzaile agentea, trietilamina, eta koloratzailea (gehitu behar den kasuetan) aldi berean gehitzen dira eta nahastea 1 h irabiatzen uzten da.
- v) Gelen pH balioak neurtzen dira. Gure kasuan, 3 eta 6 arteko balioak erregistratu dira.
- vi) Ur nahastea autoklabe baten barruan estatikoki berotzen da tenperatura jakin batean (160 °C edo 180 °C). Mikrouhin labearen kasuan, 2 eta 3.5 h artean berotzen uzten da 500 W-tan eta ohiko labearen kasuan, aldiz, 24 h lagatzen da.
- vii) Produktu solidoak iragazten dira, etanolarekin eta urarekin sakon garbitzen dira, eta giro-tenperaturan lehortzen uzten dira hurrengo egunera arte. Azkenik, lortutako materiala jasotzen da.

Azken hiru urratsak (v-vii) etengabe errepikatzen dira aluminofosfato material bakoitzerako (MgAPO edo SAPO) baina berotze baldintzak aldatuta.



4.3. Irudia: MAPO-5 gela prestatzeko prozedura orokorra.



4.4. Irudia: MgAPO-11 kristal handiak ekoizteko sintesi metodoa, LDS 722 koloratzailearekin.

Aurkeztutako erreaktibo horiekin guztiekin, gelak prestatu dira ondorengo konposizio molar orokorrekin:

0.2 SiO_2 edo $x \text{ MgO} : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : (1 - x/2) \text{ Al}_2\text{O}_3 : y \text{ TEA} : z$ koloratzailea : $w \text{ H}_2\text{O}$,

non x 0.1 edo 0.2 den; eta y 0.75etik 1.5era, z 0.008tik 0.024ra, eta w 300etik 500era aldatzen diren.

AFI egituraren sintesian erabilitako koloratzaileak LDS 730 eta DMASBT izan dira. Aipatzekoa da oso gel diluituak prestatu direla koloratzailearen disolbagarritasuna gel urtsuan bermatzeko. Egitura mota hori **7. Kapitulu**an aztertuko da (**7.1.** eta **7.3. Ataletan**).

4.2 KOLORATZAILE/MgAPO-11 (AEL) MATERIALAK

MgAPO-11 kristalen sintesia bi modutan egin da. Lehenengo metodoa kristal handiak ekoizteko erabili da, eta Cheng eta lankideen sintesi batean oinarritu da, aldaketa gutxi batzuekin.¹⁹

Kasu honetan, aluminio triisopropoxidoa ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, Aldrich, % 98 pisutan), magnesio azetato tetrahidratoa ($\text{Mg}(\text{acet})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, % 99 pisutan) eta azido ortofosforikoa (H_3PO_4 , Aldrich, % 85 pisutan) erabili dira aluminio, magnesio eta fosforo iturri modura, hurrenez hurren. Erabilitako egitura-zuzentzaile agentea dipropilamina izan da (DPA, Aldrich, % 99), eta gel guztiak hurrengo konposizioarekin prestatu dira:

$1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.04 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.28 \text{ MgO} : 1.9 \text{ DPA} : 500 \text{ H}_2\text{O}$.

Prozedura **4.4. Irudian** ageri da, eta honako pausu hauek jarraitu behar dira:

- i) Bi disoluzio prestatzen dira eta biziki irabiatzen dira 2 orduz: A disoluzioan, aluminio triisopropoxidoa eta tetrahidrato magnesio azetatoa Milli-Q uretan disolbatzen dira; eta B disoluzioan, azido ortofosforikoa eta DPA Milli-Q uretan disolbatzen dira.
- ii) B disoluzioa A disoluzioari gehitzen zaio eta beste 3 orduz biziki irabiatzen lagatzen da.

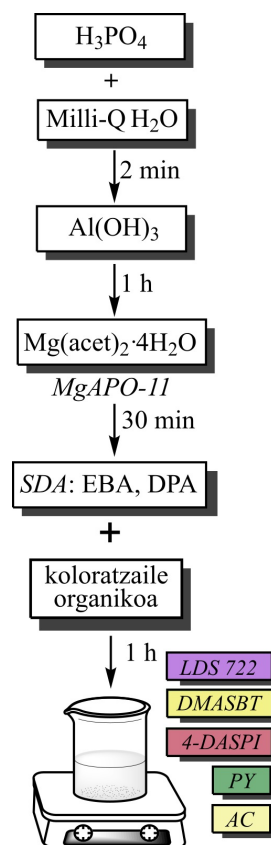
- iii) Sistema hibridoa nahi den kasuetan soilik sintesigelera LDS 722 koloratzailea (Piridina 2,4-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1-etil-piridinio perkloratoa, *Exciton*) gehitzen zaio, eta beste 0.5 orduz irabiatzen da.

Prestatutako gel-disoluzioa altzairu herdoilgaitzeko autoklabe batean hermetikoki ixten da eta 180 °C-an berotzen da presio autogenoan, 45-135 orduz.

MgAPO-11 egitura oinarritutako material hibridoak sortzeko bigarren planteamendua, aurreko kasuan dopatutako AFI egituretarako (4.1. Atala) erabilitako ia errektibo berdinekin prestatzen da, baina SDA desberdin bat gehitzen da bereziki egitura jakin horren hazkundera bultzatzeko. Oraingo honetan, sintesirako zenbait patroi zuzentzaile probatu dira: N-etilbutilamina (EBA, *Aldrich*, % 98) eta dipropilamina (DPA, *Aldrich*, % 99). Sintesi horiek arestian deskribatutako AFI egituraren (4.1. Atala) gel-konposizio molar berean oinarritu dira, baina gela prestatzeko prozesuan beste aldaketa batzuk egin behar izan dira AEL fase puru bat lortzeko. AEL fasearen sintesi prozedura 4.5. Irudian ageri da, eta urrats bakoitzean errektiboak gehitzeko ordena eta irabiatze-denbora adierazi dira.^{20,21}

Metodo hori erabiliz egitura honetan buxatu diren koloratzaileak LDS 722 (Piridina 2, 4-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1-etil-piridinio perkloratoa, *Exciton*), DMASBT (trans-2-[4-[Dimetilamino) estirilo]benzotiazol, *Exciton*), 4-DASPI (trans-4-[4-(dimetilamino)estirilo]-1-metil-piridinio ioduroa, *Aldrich*, % 98), Y pironina (PY, 3,6 nis(dimetilamino)xantilio, *Acros Organics*) eta akridina (AC, 9-azaantraceno, *Aldrich*, % 97) izan dira.

Gelak estatikoki berotzen dira ohiko labean, 180 °C-an edo 195 °C-an, 24 h-tik 6 egunera bitartean (kristal handi-agoak lortzeko periodo luzeagoak aplikatzen dira). Aipatzen da, zehazki, LDS 722/AEL sistemari alkohol kantitate jakin bat ere gehitzen zaiola (2-propanola, *Scharlab*) azken urratsean, kristalen hazkundera handiagoa lortzeko baldintzak hein batean erreproduzitzeko (atal honen hasieran deskribaturiko sintesia); izan ere, jakina baita egitura hori



4.5. Irudia: MgAPO-11ren sintesi-gela prestatzeko prozedura.

prestatzeko lehenengo sintesian gehitzen den aluminio iturriak, aluminio isopropoxidoak, isopropanola sortzen duela sintesi-gelean.

Egitura mota hori [7. Kapituluan](#) (7.2., 7.3. eta 7.4. [Atale-tan](#)) eta [8. Kapituluan](#) (8.2. [Atala](#)) aztertuko da.

4.3 KOLORATZAILE/MgAPO-36 (ATS) MATERIALAK

Koloratzailez dopatutako MgAPO-36 material mikroporotsuak prestatzeko erabilitako errektiboak, gel-konposizio molarra eta sintesi prozedura, MgAPO-5 materialen sintesian ([4.1. Atala](#)) erabiltzen diren berdinak dira, egitura-zuzentzaile agentea izan ezik, non kasu honetarako tripropilamina (TPA, *Aldrich*, % 98) molekula gehitzen den.²²⁻²⁴ Buxatutako kromoforo bakarra DMASBT koloratzailea izan da. Gelak estatikoki berotzen dira ohiko labean, 180 °C-an eta 24 orduz.

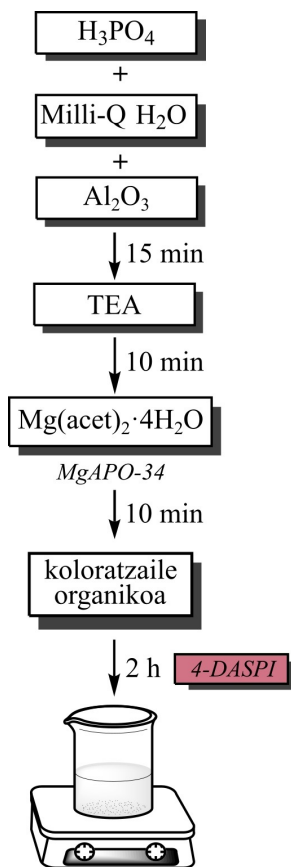
4.4 KOLORATZAILE/MgAPO-34 (CHA) MATERIALAK

Sintesi-gelak honako konposizio molarra erabiliz prestatu dira:

0.80 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : 0.47 MgO : 3.3 TEA : 47 H₂O : 0.024 koloratzailea

Azido ortofosforikoa (H₃PO₄, *Aldrich*, % 85), pseudo-bohemia (Al₂O₃, *Sasol*, % 75), magnesio azetato tetrahidratoa (Mg(acet)₂·4H₂O, *Aldrich*, % 99) eta trietilamina (*Aldrich*, % 99,5 TEA) egitura-zuzentzaile agentea erabili dira errektibo gisa. Kapsulatzeko, 4-DASPI (trans-4-[4-(dimetilamino)estirilo]-1-metil-piridinio ioduroa, *Aldrich*, % 98) aukeratu da.

Sintesi prozedura orokorra [4.6. Irudian](#) deskribatzen da. Pseudoboehmita azido ortofosforikoa duen disoluzio urtsu bati gehitzen zaio, eta 15 minutuz irabiatzen da. Gero, TEA gehitzen da disoluziora eta 10 minutuz irabiatzen da. Ondoren, magnesio gatza bota eta beste 10 minutuz irabiatzen da. Segidan, koloratzaile organikoa gehitzen da eta 2 orduz



4.6. Irudia:

Koloratzailez dopatutako MgAPO-34a prestatzeko sintesi prozedura.

irabiatzen da.²⁵ pH-a neurtu eta gela autoklabeetan sartzen da ohiko labeen estatikoki berotzeko, 150 °-an eta 48 orduz.

Autoklabeetako gela iragazi, etanol eta urarekin garbitu eta hurrengo goizera arte lehortzen uzten da. Egitura mota hori **7. Kapitulu**an (7.4. Atala) aztertuko da.

4.5 KOLORATZAILE/MAPO-56 (AFX) MATERIALAK

Silizioz dopatutako AFX egituraren sintesirako, H_3PO_4 (Aldrich, % 85) eta pseudobohemita (Al_2O_3 , Sasol, % 75) erabili dira alde batetik; eta bestetik metal iturri eta SDA gisa silize pirogenikoa (SiO_2 , Aerosil, % 98) eta N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (TMHD, Aldrich, % 99) erabili dira. Magnesioz dopatutako AFX gela prestatzeko, berriz, magnesio azetato tetrahidratoa ($\text{Mg}(\text{acet})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, % 99) eta 1,5-bis-(metilpirrolidinio dihidroxidoa)-pentanoa ($\text{MPP}(\text{OH})_2$, laborategian sintetizatua eta 4.5.1. Atalean azaltzen dena) erabili dira.

Silizioz dopatutako AFX materialen kasuan, sintesi-gelak ondorengo konposizio kimikoekin prestatu dira:

0.8 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0.6 SiO_2 : 2 TMHD : 40 H_2O : z koloratzailea

non z 0.008tik 0.024ra aldatzen den.

Bibliografian deskribatutako prozedurari jarraituz,^{26,27} errektibo guztiak ordena jakin batean gehitzen dira (H_2O , H_3PO_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , TMHD eta koloratzaile organikoa, behar izanez gero), eta 1.5 orduz irabiatzen dira. Ondoren, pH-a neurtu (\approx 9-10) eta labean uzten da 200 °C-an 96 orduz.

Magnesioz dopatutako AFX materialetan, sintesi-gelak honako konposizio molar orokor honekin prestatu dira:

0.8 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0.4 MgO : 1.2 $\text{MPP}(\text{OH})_2$: 150 H_2O : 0.024 koloratzailea

Prozedura antzekoa izan arren, beste erreferentzia iturri batzuetan oinarritzen da.²⁷ Hori horrela izanik, errektibo guztiak orden zehatz bat jarraituz gehitzen dira (H_2O ,

SAPO-56 edo Si-z dopatutako AFX egituraren sintesi prozedura.

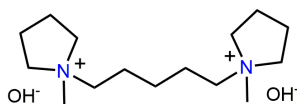
MgAPO-56 edo Mg-z dopatutako AFX egituraren sintesi prozedura.

H_3PO_4 , Al_2O_3 , $Mg(acet)_4$, $MPP(OH)_2$) eta 1 orduz irabiatzen dira.

Ondoren, koloratzaile organikoa sintesi-gelera gehitu eta beste 30 minutuz irabiatzen uzten da. Segidan, pH-a neurtu eta ohiko labeaz uzten da $170\text{ }^\circ\text{C}$ -an edo $190\text{ }^\circ\text{C}$ -an 45 orduz.

Berotu ondoren, hautsa iragazi, garbitu eta lehortu egiten da, aurreko kasuetan deskribatu bezala. Akridina laranja (ACO, N,N,N',N'-tetrametilakridina-3,6-diamina, *Aldrich*, % 99) eta akridina horia (ACY, 3,6-Diamino-2,7-dimetilakridina-monohidrokloratoa, *Aldrich*, % 90) egitura horren barrunbeetan barneratu da. Egitura hori etorkizunerako aurreikusten diren esperimenteren kapituluan aipatzen da (*ingeleseko bertsiora jo*). Atal hori, ez da emaitzen kapituluan sartu, oraindik optimizazio prozesuan dagoelako.

4.5.1 $MPP(OH)_2$ -ren sintesia



4.7. Irudia:

$MPP(OH)_2$ -ren egitura molekularra.

Lehenik eta behin, 1,5-bis-(metilpirrolidinio)-pentano dibromuroa ($MPP^{+2} Br^{-}$, 4.7. Irudia) N-metilpirrolidinaren (*Aldrich*, % 97) eta 1,5 dibromopentanoaren (*Aldrich*, % 97) arteko S_N2 erreakzio baten bidez prestatzen da.²⁸ N-metilpirrolidina (25.5 g, 300 mmol) 350 ml azetonatan disolbatzen da, eta 23.0 g (100 mmol) 1,5 dibromopentano gehitzen zaio tantaka biziki irabiatzen den bitartean. Nahasketa 48 orduz birfluxuan irabiatzen uzten da, eta gatz organikoaren produktua iragaziz biltzen da, azetonarekin eta eter dietilikoarekin sakon garbitzen da, eta hutsean lehortzen da giro-tenperaturan.

Azkenik, lortutako bromuro gatz hidroxido bilakatzen da ioi-truke bidez erretxina anioniko bat erabiliz (*Amberlite IRN-78*, truke ahalmena, 4 meq/g; *Supelco*). Lortutako disoluzio basikoa HCl-ren beste disoluzio bat (0.1 N, *Panreac*) erabiliz baloratzen da fenolftaleina indikadore gisa erabiliz, eta errotaporea erabiliz kontzentratu egiten da $40\text{ }^\circ\text{C}$ -an, (1*S*,2*S*)-N,N-etil-metil-pseudoefedrinio hidroxidoaren % 25-30 pisuko kontzentrazioa lortu arte.

Sintesi hori Luis Gómez-Hortigüelak egin zuen *Katalisi eta Petroleokimika Institutuan* (CSIC).

4.6 KOLORATZAILE/STA-20 (SWY) MATERIALAK

Sintesi-gelak ondoren adierazitako konposizio molarra erabiliz egin dira, Turrina eta kolaboratzaileek jarraitutako prozedura oinarrituta.^{29,30}

1 Al(OH)₃ : 0.9 H₃PO₄ : 0.1 SiO₂: 0.42 TrMA : 0.1 (diDABCO)-C6Br₂ : 0.08 TBAOH : 40 H₂O: z koloratzailea

SAPO-56 (AFX) % 2.0 pisutan gehitzen da eta z 0.005etik 0.024ra aldatzen da.

STA-20 prestatzeko prozedura orokor batean, erreaktiboak orden zehatz batean gehitzen dira irabiaketa mantenduz: H₃PO₄ (*Aldrich*, % 85), H₂O, ketutako silizea (*Carbosil*), Al(OH)₃ (*Alfa Aesar*), diDABCO-C6 (1,6-(1,4-diazabiziklo[2.2.2]oktano)hexil dibromuroa, % 98, laborategian sintetizatuta eta 4.6.1. *Atalean* azaltzen dena, trimetilamina TrMA (% 45 pisutan eta H₂O-n, *Aldrich*), TBAOH (tetrabutilamonio hidroxidoa, % 40 pisutan eta H₂O-n, *Fluka*) eta azkenik, SAPO-56 hazien % 2 (pisutan Al₂O₃-ren, P₂O₅-ren eta SiO₂-ren baturarekiko eta arestian deskribatutako prozedura jarraituz prestatzen da, 4.5. *Atala*).

Nahasketa hori ordubetez irabiatzen da. Koloratzailez dopatutako STA-20 materialak prestatu nahi diren kasuetan, fluoroforoa azken urratsean gehitzen da. Egitura honetarako, LDS 751² (6-(Dimetilamino)-2-[4-[4-(dimetilamino)fenil]-1,3-butadienil]-1-etil-kinolinio perkloratoa, *Exciton*) aukeratu da.

TBAOHa gelaren pH-a 7ra doitzeko erabiltzen da, beharrezkoa baita SWY fasea eratzeko. Beraz, urrats horretan, pH-a etengabe neurtzen da TBAOHa tantaka gehitzen den heinean. Aipatzekoa da, egitura horretarako bi patroi behar direla, egitura osatzen duten bi barrunbe ezberdinak eratzeko.

STA-20 sintesiaren prozedura orokorra.

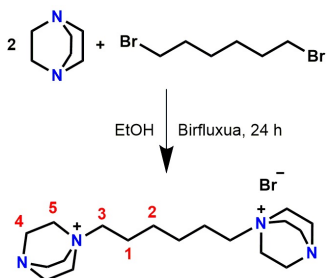
TBAOHren eginkizuna sintesi-geleko pH-a 7ra doitzeko da.

² Koloratzaile organiko hori ez dago jada merkatuan, eta sarritan estirilo 8-arekin nahasten da.

ko: diDABCO-C6 barrunbe handietarako (STA-20 gelaxkak) eta TrMA txikietarako.

Sintesia optimizatzeko eta fase puruak lortzeko aldaketa sistematikoak egin dira. Horretarako, hainbat tratamendu (estatikoak eta dinamikoak), temperatura (165 °C eta 180 °C) eta denbora (24 h eta 48 h) probatu dira. Egitura hori etorkizunerako aurreikusten diren esperimentuan kapitulu- luan aipatzen da (*ingeleseko bertsiora jo*). Atal hori, ez da emaitzen kapitulu- luan sartu, oraindik optimizazio prozesuan dagoelako.

4.6.1 diDABCO-C6-ren sintesia



4.8. Irudia: diDABCO-C6 molekularen sintesi prozedura.

STA-20 konposatuaren egitura-zuzentzaile agentearen sintesi organikoa (4.8. Irudia) bibliografiatik hartu da.³¹ Laburbilduz, prozedura honako hau da: 13.0 g 1,6-dibromohexano (0.05 mol) 50 mL etanolean disolbatzen dira, eta 32.0 g (0.29 mol) 1,4-diazabizikloa[2,2.2]oktano (DABCO) 100 mL etanolean disolbatutako disoluzioari gehitzen zaio tantaka, uneoro irabiatzen eta 50 °C-an. Nahastea birfluxuan uzten da 24 orduz, eta hoztu ondoren, gehiegizko etanola errotabaporea erabiliz kentzen da solido zuri bat agertu arte. Lortutako solidoa eter dietil hozzarekin, azetonitriloarekin eta azetonarekin garbitzen da, eta 50 °C-an lehortzen uzten da gau osoan. Egindako sintesian 24.11 g produktu lortu ziren (% 98ko etekina).

4.7 KOLORATZAILE/MgITQ-51 (IFO) MATERIALAK

Sintesiak ondorengo konposizio molar orokorrak jarraituz egin dira:

0.95 Al₂O₃ : 1 P₂O₅ : x MgO : 1.2 DMAN: y H₂O : 0.008 koloratzailea

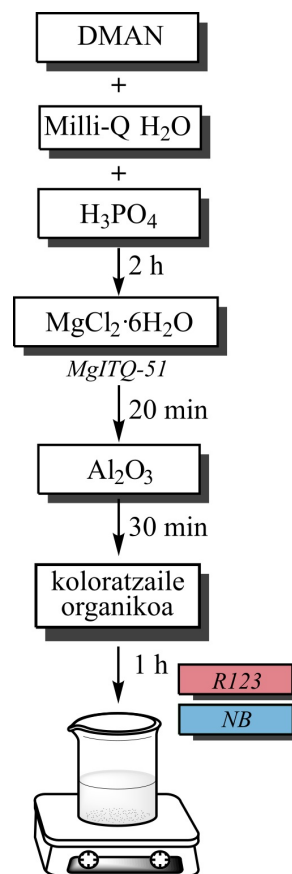
non x 0.1 edo 0.2 den eta y 40 edo 100.

Lehenik eta behin, DMAN (1,8-bis(dimetilamino) nafalenoa, % 99 pisutan, protoi-esponja deritzona, Aldrich), Milli-Q H₂O eta H₃PO₄ (% 85, Aldrich) nahasten dira,

eta nahastea 2 orduz irabiatzen da. Ondoren, disoluzioari magnesio kloruro hexahidrato ur disoluzioa % 20 pisutan ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Aldrich*) gehitzen da eta 20 minutuz irabiatzen da. Azkenik, alumina gehitzen da (Al_2O_3 , % 75, *Condea*) gelera eta 30 minutuz uzten da.^{32,33}

Koloratzailei dagokienez, 123 Errodamina (R123; 3,6-Diamino-9-(2-(metoxikarbonil)fenil)xantilium kloruroa, *Kodak*, laser gradua) eta/edo Nilo Urdina (NB; 5-aminobenzo[a]fenoxazin-9-ilidenoa)-dietilazania, *Exciton*) urrats horretan gehitzen dira gelera (gehitu beharreko kasuetan bakarrik), eta irabiatzen uzten da beste ordu batez (4.9. Irudia)

pH-a neurtu ondoren, gelak autoklabeetara transferitzen dira eta labean 150°C -an berotzen dira baldintza estatikoe-tan 1-5 egunez. Aluminofosfato mikroporotsua koloratzaile-rik gabe lortzeko, azken urratsa ez da kontuan izan behar. Egitura hori azken kapituluan aztertuko da (8. Kapitulu, 8.1. Atala).



4.9. Irudia:

Magnesioz dopatutako ITQ-51ren sintesi-gela pres-tatzeko prozedura orokorra.

5

EGITURA KARAKTERIZAZIOA

Kapitulu honetan materialen egiturak karakterizatzeko aplikatu diren teknika guztiak deskribatzen dira.

5.1 X-IZPIEN HAUTS-DIFRAKZIOA (PXRD)

Solidoen egitura kristalinoak identifikatzeko X-izpien hauts-difrakzioa (PXRD) erabili da. Difrakzio patroiak Philips X'pert PRO difraktometro automatiko baten bidez jaso dira. 40 kV-ean eta 40 mA-n funtzionatzen du, Cu-K erradiazioa duen monokromadore sekundarioarekin ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) eta PIXcel egoera solidoko detektagailuarekin (luzera aktiboa $2\theta = 3.347^\circ$). Datuak 2θ RTan jaso dira, 5-80 tartean (0.026naka eta neurketa bakoitzean 60 segundoz egonik). Dibergentzia finkoko eta dispertsioaren kontrako zirrikitu bat erabili da, eta laginaren argiztapen-bolumena konstante mantendu da. Neurketa horiek *Euskal Herriko Unibertsitatean (UPV-EHU)* egin dira, *SGIker* ikerkuntzarako Zerbitzu orokorrean.

PXRD egitura kristalinoak identifikatzeko erabiltzen da.

5.2 EKORKETA-MIKROSKOPIA ELEKTRONIKOA (MEB)

AlPO materialen tamaina eta morfologia ekorketa-mikroskopia elektronikoa (MEB) erabiliz karakterizatu dira, JEOL JSM-6400 (tungstenozko filamentua) eta JEOL JSM-7000F (eremu-igorpeneko kanoia) mikroskopioetan, 20 kV eta 10^{-11} A-tan. Neurketa horiek *Euskal Herriko Unibertsitatean (UPV-EHU)* egin dira, *SGIker* ikerkuntzarako Zerbitzu orokorrean.

MEB teknika lortutako materialen tamaina eta morfologia zehazteko erabiltzen da.

6

PROPIETATE FOTOFISIKOAK

Espektroskopia optikoa erabili da disoluzioan dauden koloratzaile organikoen eta material hibridoan portaera fotofisikoa aztertzeko, hain zuzen ere, sistema horien propietate nagusiak ulertu nahian. Beraz, atal honetan, tesian landutako sistemen karakterizazio fotofisikorako erabili diren teknika esperimentalei buruzko informazio zehatza ematen da. Teknika optiko horien artean sartzen dira xurgapen (UV-Vis espektrofotometria) eta igorpen espektroskopia (egoera-iraunkor eta denbora-korrelazio espektrofluorimetria eta fluoreszentzia mikroskopia).

Oro har, koloratzaile organikoak disoluzio diluituetan ($2 \cdot 10^{-6}$ M) eta kuartzozko kubetetan (1 cm) neurtu dira. Hala ere, hainbat sistemetan kontzentrazioaren eragina aztertzean, bide optiko ezberdineko kubetak erabili dira zenbait efektu ekiditeko, hala nola barne-iragazki efektua (6.2. Atala). Hori horrela izanik, 10^{-6} M-tik 10^{-5} M-ra bitarteko disoluzioetan 1 cm-ko kubetak erabili dira, 10^{-5} M-tik 10^{-4} M-ra bitartekoetan 0.1 mm-ko kubetak, eta kontzentrazioa 10^{-4} M baino handiagoko disoluzioetan, berriz, 0.1 mm-ko bide optikoa duten kubetak. Koloratzaile/MAPO hibridoan hauts laginak esfera integratzaile batean neurtu dira (6.1. Atalean azaltzen da).

Beste teknika eta metodo espezifikoko batzuk ere aurrerago azaltzen dira; besteak beste, NLO neurketak, mikrolaser neurketak eta kalkulu konputazionalak.

Lagin likido eta solidoen propietate fotofisikoak neurtzeko prozedura orokorra.

6.1 XURGAPEN ESPEKTROSKOPIA



6.1. Irudia: Argi izpi bikoitzeko UV-Vis espektrofotometroa (Cary 7000).

Lagin likidoen xurgapen neurketak transmitantzia egin dira.

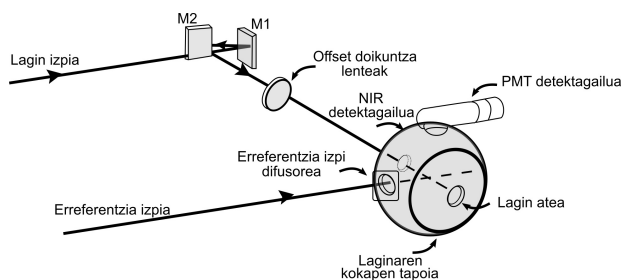
Xurgapen espektroak argi izpi bikoitzeko *Agilent Cary 7000* neurketa unibertsaleko espektrofotometroan erregistratu dira (UMS, [6.1. Irudia](#)). UV-Vis espektrometroak bi argi iturri ditu: alde batetik, tungstenozko lanpara halogenoa eremu ikusgairako, eta bestetik, deuterio arku lanpara UV eremurako. Planoz kanpoko Littrow monokromadore bikoitza du, 1.200 lerro/nm-ko lerro erregelatua duen difrakzio-sareta eta ± 0.048 nm-ko bereizmena. Seinaleak jasotzeko *Hamamatsu R928 fotomultiplikatzaila* detektagailua erabili da.

Teknika instrumental hori erabiliz lagin likidoak zein solidoak neurtu dira, baina modu desberdinetan. Disoluzioen kasuan (koloratzaile organikoak, estandarrak, eta koloratzaile kargaren kuantifikazioa), neurketak transmitantzia egin dira 200-800 nm leiho tartean, 600 nm/min-ko ekorketa-abiaduran, 0.1 s-ko batezbesteko denborarekin eta 0.5 nm-ko tartearrekin. Neurketa guztiak oinarri-lerroa erregistratuz zuzendu dira, disoluzio bakoitzari dagokion disolbatzailea erreferentziatzen hartuta. Koloratzailez dopatutako materialen kuantifikazioen kasuan, koloratzaile gabe egitura ez-organikoa hartu da erreferentzia gisa eta aztertutako laginaren baldintza berdinetan disolbatu da (ikus xehetasun gehiago [6.6. Atalean](#)).

Hauts laginen xurgapen datuak erregistratzeko, esfera integratzaile bat erabili da (*Barne DRA 900*, [6.2. Irudia](#)) islatutako argia detektatzen (ikus eskema optikoa [6.3. Irudian](#)) duena. Barne islapen difuso osagarriaren (DRA) barnean 110 mm-ko esfera integratzaile bat dago, eta bertan, lagin baten islapena neurtzen da erreferentzia material batekin (BaSO_4 xafla edo AlPO₄ koloratzaile gabe). Ondoren, xurgapen espektroak islapen difuso neurketetatik deribatzen dira [3.1.1. Atalean](#) deskribatutako Kubelka Mulk ekuazioa (F(R), [3.6. Ekuazioa](#)) aplikatuta.



6.2. Irudia: Barne DRAREN irudia.



6.3. Irudia: DRaren diseinu optikoa.

6.2 FLUORESZENTZIA ESPEKTROSKOPIA

Egoera-iraunkorreko neurketak *Edinburgh Instruments Espektrofluorimetro (FLSP920* modelo, 6.4. Irudia) batean egin dira, 450 W-eko xenon arku jarraituko lanpara kitzikapen iturriarekin (*Xe900* modelo) eta hodi fotomultikanal batekin. Seinaleak jasotzeko PMT (Hamamatsu R2658P) detektagailua erabili da UV-Vis leihorako, eta InGaAs fotodio-*do (Hamamatsu G8605-23)* infragorri hurbilerako. Osagai optikoez uhin-luzerarekiko duten erantzun desberdina zuzentzeko, neurtutako espektroei igorpen zuzentze-faktore bat aplikatu zaie.

Fluoreszentziaren etekin kuantikoak zehazteko, laginarek egoeraren arabera teknika desberdinak erabili dira: metodo erlatiboa disoluzioetarako eta metodo absolutua egoera solidoan dauden laginetarako. Metodo erlatiboa fluoreszentziaren etekin kuantikoa esperimentalki kalkulatzeko datza, laginarek igorpena erreferentzia konposatu batekin konparatuz. Erreferentzia horiek hainbat baldintza bete behar dituzte: fluoreszentzia etekin kuantiko finko bat kitzikapen uhin-luzerarekiko aldatzen ez dena, lagin ezezagunaren antzeko xurgapen intentsitatea kitzikatutako leihoez espektrean, eta igorpen banda lagin ezezagunaren antzeko zonaldean.

Esperimentalki, laginarek eta erreferentziaren absorban-*tziak ia berdina izan arte doitzen dira, eta baldintza berdi-
netan neurtutako xurgapen eta igorpen espektroak erregis-
tratu ondoren, bi disoluzioen igorpen espektroak konpara-
tzen dira. Fluoreszentzia banda bakoitzaren azalera kalku-*



6.4. Irudia: *Edinburgh Instruments* espektrofluorimetroa, FLSP920 modelo.

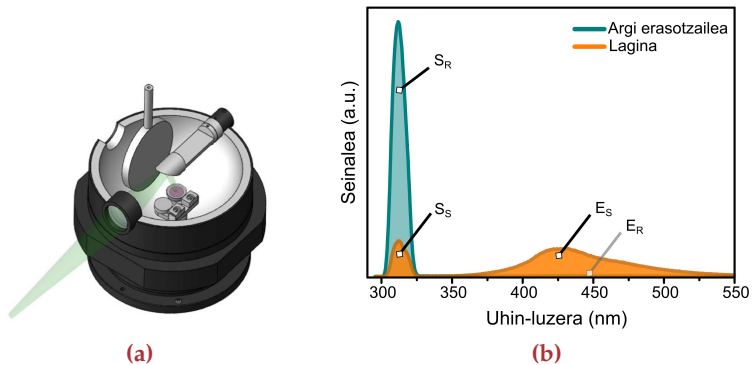
Fluoreszentziaren etekin kuantikoak lortzeko, disoluzioetan metodo erlatiboa eta lagin solidoetan metodo absolutua erabili da.

latzen da eta honako ekuazio hau erabiliz etekin kuantikoa kalkulatu da:

$$\Phi_{fl} = \Phi_{fl,R} \frac{I}{I_R} \frac{1 - 10^{-A_R}}{1 - 10^{-A}} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (6.1)$$

non I igorpen bandaren kurbaren intentsitate azalera den, A kitzikapen uhin luzerako absorbantzia eta n konposatua disolbatuta dagoen ingurunearen errefrakzio indizea den. Kontuan izan R azpiindizeak erreferentzia den fluoroforoa adierazten duela. Lan honetan, zenbait erreferentzia komertzial erabili dira fluoreszentzia estandar gisa. **III. Zatian** aipatzen dira kasu zehatz bakoitzerako erabilitakoak.

Aitzitik, lagin solidoetako fluoreszentzia etekin kuantikoak neurtzeko, hala nola hauts laginak (izan ere, aztertu beharreko lagin gehienak), aurreko prozedura hori ezin da jarraitu. Beraz, balio zehatzak lortzeko, fluoreszentzia absolutuaren etekin kuantikoak kalkulatu dira. Hortaz, espektrofluorimetro bera erabiliz, esfera integratzaile bat akoplatu da eta neurketak politetrafluoroetilenoz (PTFE) egindako tapoi baten bidez egin dira. Osagarri horrek 120 mm-ko diametroa du, eta barneko azala BenFlect materialarekin estalita dauka, argia modu eraginkorrean dispersatzeko (ia % 100eko islapen difusoa) uhin-luzeraren tarte zabal batean (**6.5a. Irudia**).



6.5. Irudia: (a) Esfera integratzailea. (b) Fluoreszentzia absolutuaren etekin kuantikoa zehazteko erregistratutako lagin solido baten espektroen adibidea.

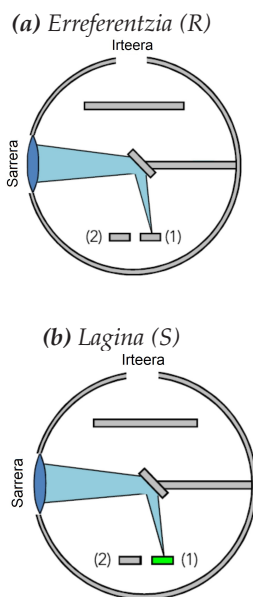
Neurketak laginak zuzenean kitzikatuz egin dira. Erreferentziaren dispertsioa eta lagina konfigurazio eta baldintza berdinetan erregistratzen dira esfera integratzailean, 6.6. Irudian adierazten den bezala. Lanpararen dispertsioaren igorpen eremua ere bi kasuetarako erregistratzen da (adibide bat 6.5b. Irudian ageri da), eta bi espeketroak 6.2. Ekuazioaren arabera konparatzen dira.

$$\phi_{fLD} = \frac{E_S - E_R}{S_R - S_S} \quad (6.2)$$

non E igorpen bandaren kurbaren (integralaren) azpiko eremuari dagokion eta S islapen edo dispertsio prozesuei. S eta R azpiindizeek lagina eta erreferentzia adierazten dute, hurrenez hurren.

Noizbehinka, igorpen esperimendu batean gerta liteke koloratzailearen fluoreszentzia etekin kuantikoan galera nabarmena hautematea. Horrelako efektuak, esaterako, kitzikapen argia asko xurgatzen duten konposatuetan eman daitezke.³⁴ Efektu horri barne-iragazki deritzo, eta fenomeno hori dela eta, disoluzio kontzentratuen propietate fluoreszenteak erregistratzea zaila izaten da; izan ere, banda forma desitxuratuak izaten dituzte igorritako erradiazioa berriz xurgatzearen ondorioz (bereziki Stokesen desplazamendu txikia duten igorleetan gertatzen da, espeketro gainzarpenarekiko menpekotasun handia baitu).³⁵ Efektu horiek minimizatu egin daitezke fluoreszentzia seinalea aurreko aurpegi konfigurazio batean erregistratuz (hau da, islapen konfigurazioan eta kitzikatzen den aurpegi berean neurtzen), baina ezin dira ezabatu.

Fluoreszentziaren benetako etekina zehazteko eta kuantifikatzeko, metodo matematikoak erabiltzen dira. Beraz, benetako fluoreszentziaren etekin kuantikoak zehazteko, honako urrats hauek jarraitzen dira. Lehenik eta behin, esfera integratuarekin neurtutako espeketroak lagin oso diluitu batekin konparatzen dira, konfigurazio modu arruntean neurtuta. Ondoren, 6.7. Irudian ikus daitekeen bezala, igorpen espeketroak bata bestearekin gainjartzen dira doitasunez bi banden kurben buztanak bat egin arte (tail fitting). Bien

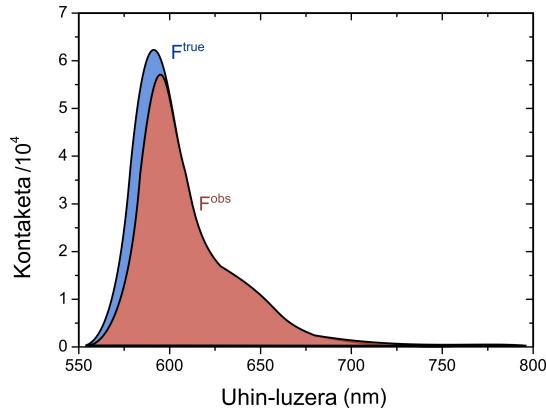


6.6. Irudia:

Kitzikapen zuzenaren bidez etekin kuantikoak neurtzeko konfigurazioa esfera integratzailean. (a) Erreferentzia lagina (PTFE) 1 posizioan. (b) Lagina 1 posizioan. 2 posizioa hutsik geratzen da bi neurketetan. *Edinburgh Instruments*-ek emandako irudia.

arteko diferentziatik abiatuta, birxurgatze efektuaren ondorioz murriztutako frakzioa kalkulaten da:

$$a = \frac{\text{Integral}(F^{\text{true}}) - \text{Integral}(F^{\text{obs}})}{\text{Integral}(F^{\text{true}})} \quad (6.3)$$



6.7. Irudia: Benetako igorpen espektro baten (F^{true}) eta esfera integratuan neurtutako fluoreszentzia espektro baten (F^{obs}) konparaketa.

Benetako fluoreszentzia etekin kuantikoaren determinazioa eta barne-iragazki efektuak minimizatzea.

Azkenik, honako formula hau erabiliz benetako fluoreszentiaren etekin kuantikoa lortzen da:

$$QY^{\text{true}} = \frac{QY^{\text{obs}}}{(1 - a) + (a \cdot QY^{\text{obs}}/100)} \quad (6.4)$$

6.3 DENBORA-KORRELAZIO ESPEKTROSKOPIA

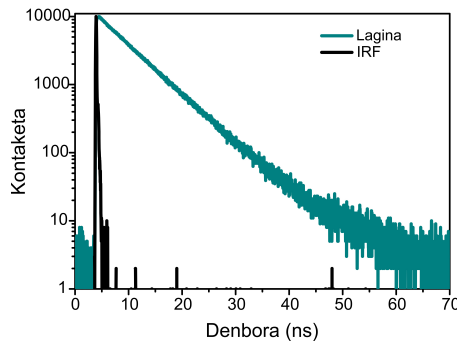
Fluoreszentiaren desintegrazio kurbak lehenago aipatutako *Edinburgh Instruments* espektrofluorimetroan erregistratu dira (6.4. Irudia), denbora-korrelazio fotoi bakarreko kontaketa teknikaren bidez (TCSPC - Time-Correlated Single Photon Counting) eta seinaleak mikrokanalez osatutako xafla fotomultiplikatzailer baten bidez (MCP PMT, *Hamamatsu R38090-50*) detektatu dira.^{36,37}

Fluoreszentiaren desintegrazio kurbak erregistratzeko, laginak FIANIUM argi zuri superjarraitua duen laser bat

erabiliz kitzikatu dira, 150 ps FWHM (Full Width at Half Maximum) pultsuekin.

Laserraren dispersioa detekzio kanalera ez heltzeko, kitzikapen argia iragazi egin da dagokion ebaki-iragazkia (cut-off, *Lambda Research Optics, Inc.*) laginaren eta detektagailuaren artean kokatuz. Oro har, neurketak egiteko 0.5 mW-eko potentzia, 50 ns-tik 100 ns-ra bitarteko denbora leihoak eta 10 MHz-eko errepikapen tasa erabili dira.

Fluoreszentziaren erdibizitza denborak (τ) dekonboluzio metodoaren bidez lortzen dira (6.8. Irudia). Metodo horretan, erregistratutako desintegrazio-kurbetatik erantzun instrumentalaren seinalea iragazten da. Doikuntzen kalitatea egiaztatzeko, chi-karratu parametro estatistikoa (χ^2) eta hondar-analisia ere monitorizatu da.



Fluoreszentzia erdibizitza denborak dekonboluzio metodoaren bidez lortzen dira.

6.8. Irudia: Lagin baten fluoreszentzia desintegrazioaren kurba eta erantzun instrumentala (biak erabiltzen dira dekonboluziorako).

Oro har, lagin solidoetan, disoluzioekin alderatuta heterogeneotasun handiagoa dagoenez, portaera esponentzial anitz izaten dira.^{38,39} Beraz, desintegrazio kurbak desintegrazio esponentzialen baturari doitzen dira, hurrengo 6.5. Ekuazioa erabiliz:

$$I_{fl}(t) = \sum_i A_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (6.5)$$

non A_i termino aurre-esponentziala den eta τ_i fluoreszentziaren erdibizitza denbora. Batzuetan, zaila da kurba multiesponentzialen interpretazio fisikoa egitea, eta horregatik,

Lagin solidoetan, normalean portaera multiesponentziala izaten da; beraz, desintegrazio esponentzialen batura zehazten da.

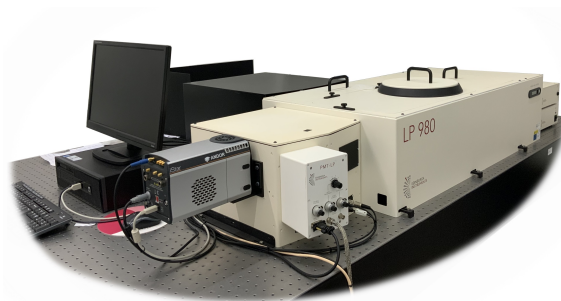
batezbesteko bizitza τ hartzen da 6.6. Ekuazioan oinarrituta:

$$\langle \tau \rangle_{ia} = \frac{\sum A^i \tau_i^2}{\sum A^i \tau_i} \quad (6.6)$$

Luminiszentzia luzeko desintegrazio kurbak ere antzera neurtu dira, espektrofluorometro bera erabiliz, eta lagina mikrosegundoko flash-lanpara batekin kitzikatuz ($\mu F900$ model, *Edinburgh Instruments*). Igorpenak fluoresentzia maximoko uhin-luzeran erregistratu dira, kanal maximoan 10.000tik 200.000rainoko kontaketa eginez. Fluoresentzia erdibizitzak FAST softwarearen bidez (*Fluorescence Analysis Software Technology*) metodo iteratibo bat aplikatuz determinatu dira.

6.4 LASER FLASH-FOTOLISIA

Laser flash-fotolisia (*LP 980, Edinburgh Instruments, 6.9. Irudia*) erabili da laser pultsuaren ondoren igorpen espektroak erregistratzeko, atzerapen denbora desberdinetan. Espektroak ICCD detektagailu (*Andor iStar*) batekin jaso dira. Laginak uhin-luzera desberdinetan kitzikatu dira, ordenagailu bidez kontrolatutako Nd:YAG laserrarekin (LS-2134UT-UV3, 1 Hz) eta LOTIS IIIren OPO sistemara akoplatuta dagoena (LT-2215-PC).



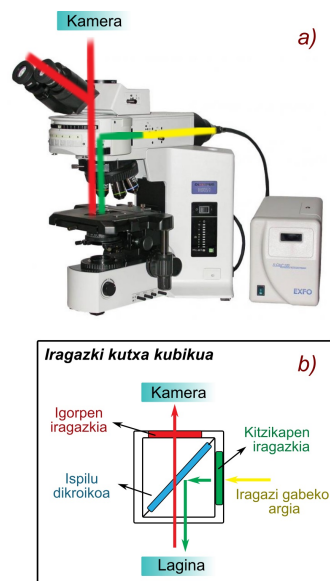
6.9. Irudia: LP980 *Edinburgh Instruments*-en espektrometroa.

6.5 FLUORESZENTZIA MIKROSKOPIA

Koloratzailez dopatutako konposatu zeotipikoak aztertze-ko metodorik sinpleena mikroskopia bidez kristalak bisualki aztertzea da. Kristalen koloreak apopilo espezieak sartu izana adierazten dute, eta kolore desberdintasunen araber, maiz, kristalen akatsak ere hauteman daitezke. Ohi bezala, kromoforoek dopatutako zeolita kristalek hasierako koloratzaile solidoaren ia kolore bera izaten dute, nahiz eta batzuetan kolore aldaketa bortitzak ere ikus daitezkeen. Izan ere, hori gertatuko balitz, harrera-sistemak koloratzailean aldaketak eragiten dituela adierazi dezake edota sintesi prozesuan koloratzaileak izaera aldaketa bat jasaten duela.

Beraz, harrera-apopilo sistemen transmisio eta fluoreszentzia irudiak eremu zabal eta zuzeneko mikroskopio optiko batekin erregistratu dira, Epi konfigurazioarekin (Olympus BX51, 6.10a. Irudia) eta koloretako CCD kamerarekin (DP72). Igorpena kitzikapenaren norabide berean jaso da. Hain zuzen, lanpara (120 W-ko arku laburreko lanpara, X-Cite R Series 120Q, EXFO) kutxa episkopikoan posizionatua dago eta igorritako argia iragazi gabe (argi zuria) pasatzen da kutxa kubikoan dagoen lehenengo interferentzia iragazkitik (kitzikapen-iragazkia, EX) igaro aurretik. Argi hori ispilu dikroiko batera (DM, 6.10b. Irudia) zuzentzen da eta laginean uhin-luzera laburragoak islatzen ditu. Laginak igorritako fluoreszentziak aske bidaiatzen dute berriro ere atzerantz ispilu dikroikoan zehar (uhin-luzera luzeenak pasatzen utzita), eta azkenik igorpen iragazkiekin (EM) fluoreszentzia iragazi egiten da kamera sistemara iritsi aurretik. Aztertutako fluoroforoaren ezaugarri foto-fisikoaren araber, iragazki-kutxa kubiko desberdinak aukeratu dira: D350/50x kitzikapen banda-pasa (380 DCLP dikroikoa eta E400LP v2 iragazkia) UV eremurako, D470/70 banda-pasa (495DCLP dikroikoa eta E515LPv2 iragazkia) eremu urdinerako eta HQ530/30m banda-pasa (Q660LP dikroikoa eta E580lp iragazkia) eremu gorrirako.

Linealki polarizatutako igorpen esperimientuetarako, polarizatzaile bat (*U-AN-3603*) jarri da CCD kameran irudia



6.10. Irudia: (a) Olympus BX51 mikroskopia. **(b)** Iragazki-kutxa kubikoaren eskema.

*Linealki
polarizatutako
igorpen
esperimentuak
mikroskopia optikoa
erabiliz.*

erregistratu aurretik. Lan honetan egindako esperimientuetan, sistemen fluoreszentzia igorpenean jarri da arreta. Alde horretatik, aipatu behar da fluoreszentiaren igorpena maximoa izango dela detekzio aurretik jarritako polarizatzailea molekulen trantsizio momentu dipolarrarekiko koloneala bada; eta minimoa, aldiz, perpendikularra bada (ikus Oinarriak [3.3. Atala](#)).

6.6 KOLORATZAILEAREN KUANTIFIKAZIO FOTOMETRIKOA

*EtOH kantitate bat
gehitzen da
koloratzailearen
disolbagarritasuna
errazteko.*

Aluminofosfato egituretan sartutako koloratzailearen azken kopurua espektrometrikoki kuantifikatu da, lagin hautsaren kantitate jakin bat (10 mg) azido klorhidrikoan (5 M) disolbatu ondoren.

Hala ere, koloratzailea uretan guztiz disolbagarria ez den kasuetan, 80:20 edo 50:50 H₂O:EtOH disoluzioak prestatu dira, koloratzaile organikoaren disolbagarritasuna inguru-nean bermatzeko.

Laginen xurgapen espektroak prestatutako koloratzaileen disoluzio estandarren (kontzentrazio ezagunak) xurgapenekin konparatzen dira, eta baldintza berdinetan kalibrazio-kurba bat egiten da. Xurgapen espektroak UV-Vis espektrofotometroarekin (*Cary 7000*) erregistratu dira. Espektrofotometro hori xehetasunez deskribatzen da [6.1. Atalean](#). Lan honetan, koloratzaile edukien balioak koloratzaile mmol-tan eman dira 100 g lagin hautsarekiko, eta ehunekotan, sintesi-gelean gehitutako hasierako koloratzailearen kantitatearekiko.

*Kuantifikazioak
kalibrazio
metodoaren bidez
zehazten dira.*

6.7 BIGARREN HARMONIKOAREN SORKUNTZAREN (SHG) ERANTZUNA

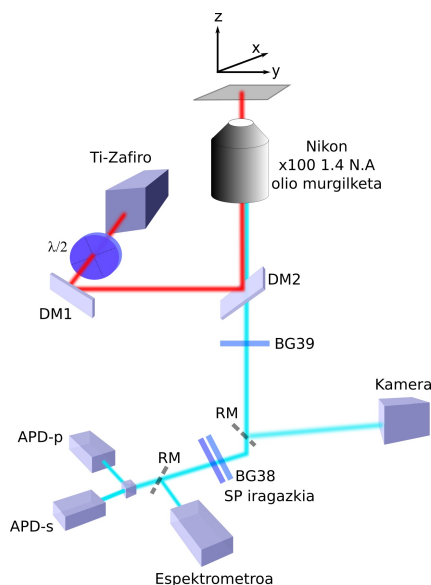
Kristal bakarreko neurketa optiko ez-linealak *École Normale Supérieure-n (ENS, Paris-Saclay)* egin dira, *Laboratory of Light, Matter and Interfaces (LuMIn)* taldean.

SHG erantzuna MAPO laginen banakako kristaletan neurtu da, [6.11. Irudian](#) irudian ageri den muntai siste-

ma jarraituz. Horretarako, zafiro ultraazkar Ti laserra erabili da: (*Maitai-SP, SpectraPhysics*) NIR pultsuak sortzeko (700 nm-tik 1100 nm-ra), pultsuen iraupena 120 fs-koa (errepikapen-maiztasuna 80 MHz), eta pultsuen polarizazioa uhin-erdiko plater baten bidez kontrolatzen da. Izpiak uhin laburren behe-paseko bi argi banatzaile dikroiko (*FF700-SDio1-25x36, Semrock*) erabiliz islatzen dira, s eta p polarizazio faseen atzerapenak konpentsatzeko, eta gero laginetan kontzentratzen da objektibo bat erabiliz (*PlanApo N.A. 1.4, x100, Nikon*).

Konfigurazio horrekin, laginaren gainean fotoi fluxu sorta zabala bermatzen da. Izan ere, laser potentziaren menpeko esperimentuetarako eta prozesu ez-linealak aztertzeko ezinbesteko baldintza da.

Bigarren harmonikoaren sorkuntza neurtzeko muntaiaren argibideak.



6.11. Irudia: SHG neurketa muntaiaren irudi eskematikoa.

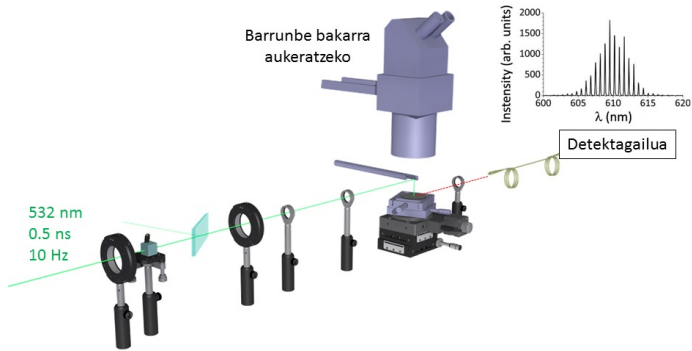
Lagina hiru ardatzeko (xyz) posizioan kokatzen da, eta horri esker, irudiak eskaneatu eta eraiki daitezke. SHG erantzuna objektibo bera erabiliz jasotzen da atzera-dispersio efektuen bidez. Sortutako seinale optikoa argi banatzaile dikroikotik transmititzen da eta kolore urdineko beirazko iragazki bat eta behe-paseko beste iragazki bat (*ET750SP-2P, Chroma*) zeharkatzen ditu kitzikapen-argia ezabatze-

ko. Igorritako argia bi polarizazioetan banatzen da, s eta p, eta seinalea bi elektroi-oldezko fotodiodotan kontzentratzen da intentsitatea neurtzeko.

6.8 LASER EKINTZA SOLIDO EGOERAN

Mikrolaser neurketak egiteko muntaia.

Solido-egoerako kristal bakarreko laser neurketak *École Normale Supérieure-n* (ENS, Paris-Saclay) egin dira, *Laboratory of Light, Matter and Interfaces* (LuMIn) taldean. Erabilitako muntaia eskema 6.12. Irudian ageri da.



6.12. Irudia: Mikrolaser ekintza neurtzeko konfigurazio esperimentalak.

Kristalen barrunbeak, pulstuzko eta linealki polarizatutako maiztasun bikoitzeko Nd:YAG laserrarekin (532 nm, 500 ps, 10 Hz) ponpatu dira. Igorpena substratuaren plano berean jaso eta zuntz baten bidez espektrometro batera bideratzen da. Espektrofotometroa CCD hoztutako kamera batera konektatuta dago eta 0.03 nm-ko bereizmena du. Esperimentu guztiak giro-tenperaturan egin dira.

6.9 XEHETASUN KONPUTAZIONALAK

Oinarrizko egoerako geometria optimizatuaren kalkulua.

Oinarrizko egoerako geometriak (S_0) Dentsitatearen Teoria Funtzionalaren bidez (DFT) optimizatu dira, eta B3LYP funtzional hibridoa eta balentzia hirukoitzeko oinarria erabili dira polarizazio-funtzio batekin (6-311g*) kalkuluen zehaztasuna hobetzeko.^{40,41} Hala ere, kasu batzuetan, wB97XDA

funtzionala erabili da, irismen luzeko elkarrekintzak kon-tuan hartu behar izan direnean.⁴² Geometriak maiztasun-analisiaren bidez egiaztatu dira, hau da, benetako energia minimoa determinatu den ala ez jakiteko analisiak balio ne-gatiborik ematen ez duela egiaztatu da.

Geometria optimizatuetatik abiatuta, koloratzaile organi-koen molekulen momentu dipolarrrak, eta HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) betetako azken orbital molekula-rra eta LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) hutsik dagoen lehen orbital molekularra zehaztu dira. Simulazio guztiak *Gaussian 16* softwarearekin egin dira, *Euskal Herri-ko Unibertsitateko (UPV-EHU) ARINA* kluster konputaziona-lean.

MAPO material ([III. Zatia](#)) nanoporotsuetan txertatutako koloratzaileen kokapenari buruzko kalkuluak Luis Gómez-Hortigüela doktoreak egin ditu, *Katalisi eta Petroleokimika Institutuko (CSIC)* ikertzaileak. Kalkulu teoriko horiek, me-kanika molekularreko simulazioetan oinarritzen dira, Forci-te moduluan implementatuta, *Materials Studio 2019* softwa-rea erabiliz.⁴³

*HOMO eta LUMO
orbitalen
determinazioa.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) Barrer, R.; Denny, P. 201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1961**, 971-982.
- (2) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, *104*, 1146-1147.
- (3) Cundy, C. S.; Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and mesoporous materials*, **2005**, *82*, 1-78.
- (4) Hamilton, K. E.; Coker, E. N.; Sacco Jr, A.; Dixon, A. G.; Thompson, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. *Zeolites*, **1993**, *13*, 645-653.
- (5) Twomey, T.; Mackay, M; Kuipers, H.; Thompson, R. In situ observation of silicalite nucleation and growth: A light-scattering study. *Zeolites*, **1994**, *14*, 162-168.
- (6) Burkett, S. L.; Davis, M. E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**, *98*, 4647-4653.
- (7) Lok, B.; Cannan, T.; Messina, C. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, **1983**, *3*, 282-291.
- (8) Mullin, J. W., *Crystallization*; Elsevier: 2001.
- (9) García Salas, R.; Pérez Pariente, J.; Gómez-Hortigüela Sainz, L.; Martínez, V.; López-Arbeloa, Í. Hybrid photoactive material, method for obtaining same and use of the material pat., 2014.

- (10) Wöhrle, D; Schulz-Ekloff, G; Bräuchle, C; Laeri, F non *Macromolecular symposia*, 2008; bol. 270, orrk. 123-134.
- (11) García, R.; Martínez-Martínez, V.; Gómez-Hortigüela, L.; Arbeloa, Í. L.; Pérez-Pariente, J. Anisotropic fluorescence materials: Effect of the synthesis conditions over the incorporation, alignment and aggregation of Pyronine Y within MgAPO-5. *Microporous and mesoporous materials*, **2013**, 172, 190-199.
- (12) Husing, N, *Porous hybrid materials*; Kickelbick, G., ed.; Wiley Online Library: 2006.
- (13) Petrov, I.; Michalev, T. Synthesis of zeolite A: a review. *Scientific works of the University of Ruse*, **2012**, 51, 30-35.
- (14) Davis, M., *Mesoporous zeolites: preparation, characterization and applications*; John Wiley & Sons: 2015.
- (15) Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, **1981**, 1, 130-140.
- (16) Van Santen, R. A. The Ostwald step rule. *The Journal of Physical Chemistry*, **1984**, 88, 5768-5769.
- (17) Guozhong, C; Ying, W, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; ACS Publications: 2004.
- (18) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. Enhancement of NIR emission by a tight confinement of a hemicyanine dye within zeolitic MgAPO-5 nanochannels. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2018**, 17, 917-922.
- (19) Chen, Y.; Zhai, J.; Xu, X.; Li, I.; Ruan, S.; Tang, Z. Synthesis of large MgAPO-11 single crystals in a F- free system. *CrystEngComm*, **2014**, 16, 2984-2989.
- (20) Sola-Llano, R.; Martínez-Martínez, V.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Formation of a nonlinear optical host-guest hybrid material by tight confinement of LDS 722 into aluminophosphate 1D nanochannels. *Chemistry—A European Journal*, **2016**, 22, 15700-15711.

-
- (21) Sola-Llano, R.; Oliden-Sánchez, A.; Alfayate, A.; Gómez-Hortigüela, L.; Pérez-Pariente, J.; Arbeloa, T.; Hofkens, J.; Fron, E.; Martínez-Martínez, V. White Light Emission by Simultaneous One Pot Encapsulation of Dyes into One-Dimensional Channelled Aluminophosphate. *Nanomaterials*, **2020**, *10*, 1173.
- (22) Sola-Llano, R.; Gartzia-Rivero, L.; Oliden-Sánchez, A.; Banuelos, J.; Arbeloa, I. L.; Martínez-Martínez, V., Dye encapsulation into one-dimensional zeolitic materials for optical applications non *Chemistry of Silica and Zeolite-Based Materials*; Elsevier: 2019, orrk. 229-248.
- (23) Sola-Llano, R.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Toyouchi, S.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. One-directional antenna systems: Energy transfer from monomers to J-Aggregates within 1D nanoporous aluminophosphates. *ACS photonics*, **2017**, *5*, 151-157.
- (24) García, R.; Martínez-Martínez, V.; Sola Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Pérez-Pariente, J. One-dimensional antenna systems by crystallization inclusion of dyes (one-pot synthesis) within zeolitic MgAPO-36 nanochannels. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 24063-24070.
- (25) Concepción, P.; Nieto, J. L.; Mifsud, A.; Pérez-Pariente, J. Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials. *Zeolites*, **1996**, *16*, 56-64.
- (26) Pinilla Herrero, I., *Diseno de materiales SAPO de poro pequeno para su ensayo como catalizadores en el proceso MTO*; Universidad Autónoma de Madrid: 2016.
- (27) Maple, M. J.; Williams, C. D. Synthesis and characterisation of aluminophosphate-based zeotype materials prepared with α , ω -bis (N-methylpyrrolidinium) alkane cations as structure-directing agents. *Dalton Transactions*, **2007**, 4175-4181.

- (28) Kasneryk, V.; Shamzhy, M.; Zhou, J.; Yue, Q.; Mazur, M.; Mayoral, A.; Luo, Z.; Morris, R. E.; Čejka, J.; Opanasenko, M. Vapour-phase-transport rearrangement technique for the synthesis of new zeolites. *Nature communications*, **2019**, *10*, 1-8.
- (29) Casci, J.; Turrina, A.; Garcia Salas, R.; Wright, P. Methods of producing SAPO-56, an AFX-containing molecular sieve pat., 2018.
- (30) Turrina, A.; Garcia, R.; Watts, A. E.; Greer, H. F.; Bradley, J.; Zhou, W.; Cox, P. A.; Shannon, M. D.; Mayoral, A.; Casci, J. L. et. al. STA-20: an ABC-6 zeotype structure prepared by co-templating and solved via a hypothetical structure database and STEM-ADF imaging. *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*, 2180-2190.
- (31) Turrina, A.; Garcia, R.; Cox, P. A.; Casci, J. L.; Wright, P. A. Retrosynthetic co-templating method for the preparation of silicoaluminophosphate molecular sieves. *Chemistry of Materials*, **2016**, *28*, 4998-5012.
- (32) Martínez-Franco, R.; Moliner, M.; Yun, Y.; Sun, J.; Wan, W.; Zou, X.; Corma, A. Synthesis of an extra-large molecular sieve using proton sponges as organic structure-directing agents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2013**, *110*, 3749-3754.
- (33) Martínez-Franco, R.; Paris, C.; Moliner, M.; Corma, A. Synthesis of highly stable metal-containing extra-large-pore molecular sieves. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2016**, *374*, 20150075.
- (34) Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, **2007**, *79*, 293-465.
- (35) Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*; Springer: 2006.
- (36) Demas, J. N., *Excited State Lifetime Measurements Academic*; Academic Press: 1983.

-
- (37) O'Connor, D.; Phillips, D, *Time-Correlated Single-Photon Counting*; Academic press: 1984.
- (38) Rurack, K.; Hoffmann, K.; Al-Soufi, W.; Resch-Genger, U. 2, 2'-Bipyridyl-3, 3'-diol Incorporated into AlPO_4 -5 Crystals and Its Spectroscopic Properties as Related to Aqueous Liquid Media. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*, 9744-9752.
- (39) Wiederrecht, G. P.; Sandi, G.; Carrado, K. A.; Seifert, S. Intermolecular dimerization within pillared, layered clay templates. *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 4233-4238.
- (40) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, **1980**, *72*, 650-654.
- (41) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, **1984**, *80*, 3265-3269.
- (42) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, *10*, 6615-6620.
- (43) Module, F. Material Studio. *Accelrys Software Inc.* **2013**.
- (44) Gándara, F.; López-Arbeloa, F.; Ruiz-Hitzky, E.; Cambor, M. A. "Bottle-around-a-ship" confinement of high loadings of Acridine Orange in new aluminophosphate crystalline materials. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 1765-1771.

III. Zatia

EMAITZAK ETA ANALISIA: KOLORATZAILEZ DOPATUTAKO ZEOTIPOAK

Liburuaren zati honek material aurreratuak garatzeko dagoen eskaera gero eta handiagoari erantzuna eman nahi dio, hain zuzen ere, funtzionalitate ugariko sistemak eta hainbat aplikaziotarako proposak diren (hala nola, fotonikan) materialak lortzea helburu. Horretarako, propietate optiko hobetuak dituzten material hibrido solido berriak garatu dira, poro-tamaina eta forma desberdineko aluminofosfato sistema mesoporoetsuen eta molekula organiko fotoaktiboen konbinazioan oinarrituta.

Esperimentalki probatutako kromoforo eta zeotipoen konbinazio guztiak aztertuko dira eta bereziki koloratzaileekin dopatutako zeotipo-sistema bakoitzean efektu sinergikoen bidez lortutako emaitzen azterketa sakona egingo da. Kapituluetan zehar, lortutako propietate berriak edota hobetuak nabarmenduko dira, eta koloratzaileen propietate fotofisikoen hobekuntzak azpimarratuko dira, horien artean, ahalmen fluoreszentearen gorakada eta ezaugarri optiko interesgarrien agerpena, hala nola propietate optiko ez-linealak (SHG), mikrolaser ekintza edo argi zuriaren igorpena.

7

ESTIRILO KOLORATZAILEAK MAPO-TAN

Espektro elektromagnetikoaren hainbat zonaldean argia xurgatzeko eta igortzeko gai diren sistemak oso interesgarriak dira aplikazio optiko eremuan materialak diseinatzeko. Azken urteotan, arreta berezia jarri da eremu gorrian eta infragorritik hurbil (NIR) banda espektroskopikoak dituzten materialen garapenean, garrantzi handia baitute bioirudigintza arloan, batez ere diagnosian eta aplikazio terapeutikoetan.¹⁻³ Eremu horietan, bereziki, 700 eta 1000 nm-ko tartean igortzen duten materialak oso erakargarriak dira; izan ere, organismoen eta ehunen hondoko interferentziak minimizatzen dira, eta barneratze sakonera hobetzen da. Hala, zehaztasun handiko fluoreszentsia irudiak lortzen dira modu ez-inbaditzailean. Hala ere, energia txikiko banda horretatik igorri dezaketen fluoroforoek energia-tarte txikia dute S_1 egoera kitzikatuaren eta S_0 oinarrizko egoeraren artean, eta fluoreszentsia erraz moteldu daiteke desaktibazio ez-erradiatzaileen ondorioz (esate baterako, barne-konbertsioa). Horrek guztiak, koloratzaile egokien bilaketa areagotzen du.⁴⁻⁶

Kapitulu honetan, estiriloen familiako koloratzaileak aukeratu dira metalez dopatutako AIPO egituren poroetan kapsulatuzko, espektro ikusgaiaren eremu gorrian fluoreszentsia banda espektroskopiko egokiak dituztelako. Zehazki, lau koloratzaile aztertuko dira: LDS 730, LDS 722, DMASBT eta 4-DASPI (3.6.1. Atala). Guztiek espektro ikusgaiaren maiztasun baxuetan emititzen dute⁷⁻⁹ eta propietate fotofisiko desberdinak dituzten sistemak lortzeko erabili dira.

NIR eremuan igortzen duten materialak oso interesgarriak dira aplikazio biomedikoetarako.

Estirilo koloratzaileak MAPOtan kapsulatuko dira.

Emaile-hartzaile taldeez osatutako bultza-tira molekulak dira, ICT egoera batetik igortzen dutenak.

Oso malguak dira eta ez dute fluoreszentziarik.

Desaktibazio ez-erradiatzaile bideak mugatzeko kapsulatu egingo dira.

1Dko AIPO-ak sistema oso ordenatuak lortzeko erabiltzen dira, eta 3Dko kaiolak dituzten egiturak ezaugarriak konparatzeko.

Koloratzaile horiek π -konjugatu sistema zabalak dituzte. Emaile-hartzaile (D-A) taldeez osatzen dira eta xurgapen maximoarekiko gorrirantz nabarmen desplazatutako igorpen banda bereizgarriak dituzte. Izan ere, kromoforo horien igorpena ez dator bat zuzenean kitzikatutako egoerarekin, baizik eta molekula barneko karga-transferentzia (ICT) egoera erlaxatuagoarekin (estiriloen propietate fotofisiko orokorrak [3.6.1. Atalean](#) eta CT egoerak [3.2.2.2. Atalean](#) aztertzen dira).^{10,11} Bultza-tira izaera indartsu horri esker, oso molekula organiko erakargarriak dira, batez ere material funtzional aurreratuak garatzeko eta hainbat aplikaziotan erabiltzeko, horien artean optika ez-linealean (SHG, TPA), argia igortzen duten diodo organikoetan (OLED) eta bioirudigintzan.^{9,12-15} Hala ere, molekula oso malguak direnez, errotazio mugimendu asko izaten dituzte, eta ondorioz, molekula barneko karga-transferentzia ez da fluoreszentea izaten. Zehazki, biraketa bat jasaten dute eta molekularen geometria aldatu egiten da; alegia, molekula barneko karga-transferentzia bihurritua gertatzen da (TICT, [3.6.1. Atala](#)). Egoera horretan, fluoreszentzia txikiko etekin kuantikoak lortzen dira disoluzioan.¹⁶⁻¹⁸

Edonola ere, koloratzaile horien ezaugarri den biraketa prozesu ultraazkar hori eragotzi egin daiteke, baldin eta ingurunearen biskositatea handitzen bada.^{17,19,20} Beraz, ikerketa honek, estirilo molekulen barne mugimenduak mantsozte du helburu, eta kitzikatutako egoeren desaktibazio ez-erradiatzaileen bideen probabilitatea mugatzeko ahaleginak egin dira. Horretarako, koloratzaileak poro-tamaina txikiko MAPO kanalizatuetan kapsulatu dira *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez ([4. Kapitulu](#)). Horrela, eremu gorrian edo NIR zonaldean igortzen duten materialen etekin fluoreszentea handitzea espero da.

Gure taldeko ikerketa, orain arte, nanodimentsiotako matrize ez-organiko solidoen analisisian zentratu da, bereziki norabide bakarreko kanalak dituzten AIPO egituretan, sistema solido oso ordenatu eta fluoreszenteak lortzeko helburuarekin, gailu berrien diseinuan aplikatu ahal izateko.²¹⁻²⁷ Kapitulu honetan berriro ere, xede berarekin, norabide bakarreko sistema porotsuak aztertuko dira; bereziki, AFI,

ATS eta AEL egiturak, neurri molekular eta geometria desberdineko koloratzaileak egokitzeko tamaina egokia dutenak. Azkenik, 1D kanalen ordez 3D-kaiola antzeko barrunbeak dituen CHA izeneko egiturarekin amaituko da, kanalak dituzten egiturekiko konparaketa egitea ahalbidetzen duelako (egitura guztiak 2.4. *Atalean* azaltzen dira eta datu osoen fitxak *A. Eranskinean* ikus daitezke).

Kanalek sortzen duten konfinamenduari esker, propietate optiko bikainak dituzten harrera-apopilo materialak lor daitezke zeolitetan oinarrituta; esate baterako, gorri edo NIR eremuan igortzen dutenak. Horiek gainera, mikrolaser edo nanolaserretan aplikagarriak izan daitezke, poroen eta harrera molekulen arteko konbinazioak eragina izan baitezake azken horien propietate fotofisikoetan. Gainera, egituraren norabide bakarreko kanalen ondorioz sisteman lortutako antolamendu ez-zentrosimetrikoarekin, propietate optiko ez-linealak lor daitezke, hala nola bigarren harmonikoaren sorkuntza (SHG).

Material horiek bi berotze-teknikaren bidez sintetizatu dira, labe konbentzionala eta mikrouhin-labea erabiliz; eta sistema espezifiko bakoitzerako kristalizazio-portaeraren jorak aztertzen dira, baita lortzen diren propietate fotofisikoak ere, bakoitzaren abantailak eta desabantailak zehaztea eta bi metodoen arteko alderaketa egitea xede.

Kapitulu honetan zehar, norabide bakarreko nanokanalen egituretan kapsulatzeko erabili diren bultza-tira izaerako lau koloratzaileak, nagusiki disoluzioan duten xurgapen bandaren arabera antolatu dira. Izan ere, espektro ikusgaiaren ia eremu berean (eremu hori-gorria) igortzen dute, egoera kitzikatuan induzitutako molekula barneko karga-transferentzia dela medio. Beraz, ondorengo atalak, maiztasun txikiagoetan xurgatzen duten koloratzaileetatik hasi eta maiztasun altuagoetan xurgatzen dutenetara ordenatu dira, hau da, argi-espektro ikusgaiaren eremu gorritik hasi eta urdinera, orden honi jarraituz: LDS 730 > LDS 722 > DMASBT > 4-DASPI (ikus 3.6.1. *Ataleko* 3.2. *Taula*).

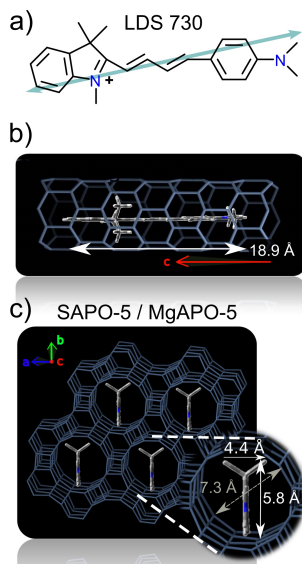
Tesiaren kapitulu honetan, aztertutako sistema hibrido bakoitzaren laburpen txikiak baino ez dira jaso. *Lortutako emaitzen berri izateko, kontsultatu ingeleseko bertsioa.*

Bi osagaien sinergiaren ondorioz, propietate ez-linealak, hala nola SHGa, erdietsi daitezke..

Material horiek CH eta MW berotzeko tekniken bidez prestatu dira.

Hurrengo atalak koloratzaileen xurgapen ezaugarrien arabera ordenatuta daude, gorritik urdinera.

7.1 LDS 730 KOLORATZAILEA ZENBAIT MAPO-5 HARRERA-SISTEMATAN



7.1. Irudia: (a) LDS 730 koloratzailearen egitura molekularra, eta bere momentu dipolarra (gezi urdina). (b) MAPO-5 (AFI fasea) egituraren²⁸ kanaletan LDS 730 molekulen barneraketaren irudikapena kanalen c-ardatzean zehar, eta (c) c-ardatza pape-laren planoarekiko perpendikularra. Apo-piloaren dimentsio molekularrak eta harrera-kanalen tamaina ere adierazten dira.

Hautatutako fluoroforoen artean, lehenbizi, xurgapen banda gorrixkena duen koloratzailea (LDS 730) aztertuko dugu, NIR eremuan ezaugarri optiko interesgarriak dituen material solido hibrido berri bat garatzeko hautagai egokia baita. Buxatzeko, harrera-sistema gisa, AFI motako egitura duen aluminofosfato bost (AlPO-5) egitura zeolitiko ez-organikoa erabiliko da (ikus 7.1. Irudia). Orain arte, koloratzaile fluoreszenteak txertatzeko gehien erabili den egituretako bat da;²⁹ hain zuzen ere, gure taldean material hibrido berriak garatzeko helburuarekin sintetizatu zen lehen Mg-z dopatutako aluminofosfatao izan zen (MgAPO-5).³⁰ Laburbilduz, AFI egiturak (7.1. Irudian ageri da) interkonektatu gabeko kanal zilindrikoak ditu, eta egituraren c-ardatzean zehar kokatuta (norabide bakarreko kanalak) daude. Poro handiko egitura da, 12 MR leihoz (2.3. Atala) osatuta dago eta 7.3 Å-eko diametroko kanal zirkularrak ditu (2.4. Atala eta A.1. Atala). Dimentsio horiek oso ondo egokitzen dira molekula fotoaktibo askoren tamaina molekularrekin, orain arte frogatu izan den bezala.^{24,30,31}

Egitura hori termodinamikoki oso egonkorra eta kristalizatzen erraza denez, atal honetan Si eta Mg heteroatomoak erabili dira dopatzaile gisa, hurrenez hurren SAPO-5 eta MgAPO-5 egiturak sortzeko (ikus 2.2. Atala ordezkapen-mekanismorako). Hori horrela, dopatzaileak sistema hibridoaren propietate fotofisikoetan duen eragina aztertu nahi da. Fase hori lortzeko erraztasuna aprobetxatuz, mikrouhin bidezko beroketaz gain, ohiko berotze-metodoa ere probatu da Mg-z dopatutako egituren sintesian. Horrela, berotze-metodo bakoitzaren onurak zehaztu eta ondorio argiak ezar daitezke, gainerako sistemetarako erreferentziazat hartu daitezkeenak. Hala, erdietsi nahi den helburu nagusiaren arabera, bata ala bestea selektiboki hautatu ahal izango da.

LDS 730 hemizianina kromoforoak (Estirilo 6 ere esaten zaio) 4.4 Å x 5.8 Å x 17.8 Å dimentsio molekularrak ditu,

eta lehen esan bezala, guztiz bat dator AFI material zeoliti-koaren poroen irekidurarekin (7.1. Irudia).

Beraz, atal honek, lortutako LDS 730/AFI azken sistema hibridoan, erradiazio elektromagnetikoa infragorri hurbileko eremuan igortzeko gai den material aproposa garatzea du helburu. Atal honetan, zenbait artikulutako emaitzak^{32,33} eta bestelako aurkikuntza batzuk xehetasunez deskribatuko dira (*ingelesez idatzitako bertsioan*).

7.2 LDS 722/MgAPO-11 KRISTAL HANDIAK

1960an laserra aurkitu zenetik,³⁴ laserrak asko erabili dira industria teknologian, komunikazioan, irudi digitalen esparruan, biltegitratze-optikoan, medikuntzan eta beste arlo askotan.³⁵⁻³⁹ Gaur egun, laserrak are eta gehiago hedatu ahal izateko, irteera-potentzia eta konbertsio-errendimendua gero eta hobeak behar dira, eta uhin-luzeraren gama gero eta zabalagoa izatea komeni da, baita sintonizagarria ere. Bi ezaugarri horiek hertsiki lotuta daude: lehenak, egoera solidoko laserren garapena bultzatu du; eta bigarrenak, aldiz, optika ez-linealaren aurkikuntza, maiztasun optiko ez-linealaren konbertsioa ezinbestekoa baita laserren sintonizagarritasuna lortzeko.⁴⁰

Izan ere, optika ez-lineala eta egoera solidoko laser-iturriak aldi berean garatu ziren, eta aurrerapen ikusgarriak lortu ziren lehen berrogei urteetan. Horrek aplikazio garrantzitsuak ekarri zituen informazio optikoaren prozesamenduan, optika integratuan edo telekomunikazioetan.⁴¹⁻⁴³ Ondorioz, egungo gailu fotoniko asko fenomeno horietan oinarritzen dira, hala nola aplikadore optikoak, moduladore optikoak, switch optiko ultraazkarrak edo egoera solidoko laserrak.⁴⁴⁻⁴⁷

Gailu optiko horietako gehienak normalean kristal fotonikoak dira, eta NLO-ko dituzten gaitasunak asko hobetzen dira sistema ez-zentrosimetrikoak izanez gero. Hala, konmutazio optiko ultraazkarra ahalbidetzen dute eta komunikazio eremuan erabiltzen dira, bai eta konputazio optiko arloan ere.^{41,48}

Egoera solidoko laserrak eta optika ez-lineala hertsiki lotuta daude.

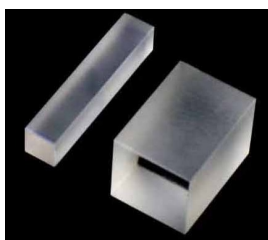
NLO sistema tradizionaleri dagokienez (ikus oinarri teori-koa 3.4. *Atalean*), egonkortasun kimiko eta mekaniko handiko kristal ez-organikoetan oinarritzen dira nagusiki, hala nola α -kuartzoa, barrio boratoa (BBO, 7.2. *Irudia*), fosfato monopotasikoa (potasio dihidrogeno fosfato ere esaten zaio, KDP), potasio titanilo fosfato (KTP) edo litio niobiato (LiNbO_3); baita erdieroaleak ere, hala nola, GaSe.⁴⁹⁻⁵²

Hala ere, kristal horiek fabrikatzeko prozesuek denbora asko kontsumitzen dute eta garestiak dira. Horrenbestez, arreta berezia jarri da sistema organiko naturaletan; izan ere, material horiek NLO etekin handiagoa, erantzun azkarragoak eta kostu baxuagoak dituzte, eta gainera, errazago prozesatu eta integratzen dira gailu optikoetan.

Oro har, etorkizun oparoa duten konposatu organiko gehienak π -konjugatu molekularak dira, muturretan elektroimaile eta hartzaile indartsuak dituztenak, hala nola ares-tian aipatu eta deskribatu ditugun estirilo familiako koloratzaileak (3.6.1. *Atala*). Bultza-tira izaera eta lehen mailako hiperpolarizazio-balio handiak direla eta, bereziki erakar-garriak dira. Hala ere, NLO aplikazioetarako halako molekuletan oinarritutako sistema organikoak garatzeko desabantaila nagusi bat dago: normalean, modu zentrosimetrikoan kristalizatzen dira, eta egonkortasun fisiko eta kimiko baxuak dituzte, baita propietate mekaniko ahulak ere.^{53,54,55,56} Zorionez, arazo horri duela gutxi konponbidea aurkitu zitzaion, hain zuzen ere, 1D eta 2D ingurune zurrunetan, hala nola AlPOetan, kromoforo organiko horiek kapsulatuz; eta gainera, material ez-organikoekin alderatuta ekintza optiko ez-lineal osagarriak lortu ziren.^{57,58}

Adibidez, gure taldean egindako aurreko ikerketa arrakastatsuek erakutsi zuten LDS 722 koloratzailea 1D-kanalak dituen MgAPO-11 matrize mikroporotsuan (AEL motako egitura, ikus xehetasunak A.3. *Atalean*) ohiko-labearen bidez barneratzean, aplikazio optiko oso interesgarriak (SHG) zituen material hibrido bat sortzen zela.²⁵

LDS 722 koloratzaile molekularen malgutasuna dela eta, sistema hibrido ez-organiko/organikoa prestatu zen kromoforoaren igorpen ahalmena hobetzeko eta kanaletan zehar molekulen lehentasunezko orientazioa sustatzeko.



7.2. Irudia: Sistema optikoetan maiztasun-bikoizgailu gisa erabiltzen den BBO ohiko kristal baten argazkia.

Sistema organikoak alternatiba ona dira.

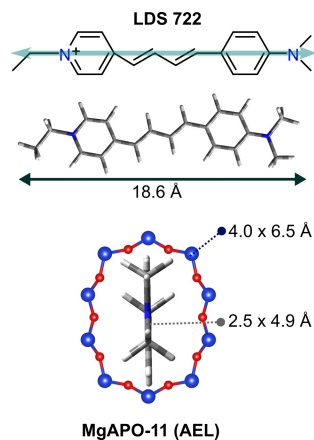
Hain zuzen, AEL egituraren poro eliptikoen dimentsioek ($4 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$) ingurune oso mugatua ezarri zieten $2.5 \text{ \AA} \times 4.9 \text{ \AA} \times 18.6 \text{ \AA}$ dimentsioetako kromoforo molekulei (ikus 7.3. Irudia). Arrakastaren gakoa, txertatutako koloratzaile organikoaren eta harrera-sistemaren arteko efektu sinergikoan datza, alegia, apopiloaren konfinamendu-efektuak bultzatuta. Hori horrela izateko, ezaugarri fisiko intrintseko onak dituen (egonkortasun mekanikoa, termikoa, kimikoa eta fotogonkorra) bahe molekular ez-organiko egokia aukeratu zen, Vis/NIR eremuan optikoki gardena eta zurruna dena.

Hala, material funtzional berri bat lortu zen, igorpen etekin handiarekin eta maiztasun-konbertsio propietateekin, dimentsio molekularreko 1D-kanalak dituen matrize zeolitikoan bultza-tira koloratzaile baten lehentasunezko lerro-kaduran oinarrituta.

Aurreko ikerketa arrakastatsuetan oinarrituta, mikrolaser ekintza edo mikrokristal batean laser-irabazia sortzeko etorkizun handiko sistema dela uste da; batez ere, magnesioz dopatutako AEL egituraren kapsulatutako estirilo horren fluoreszentzia etekin kuantikoa oso handia delako ($\phi_{fl} = \% 40$). Halaber, koloratzaile hori laser seinalerako hautagai egokia da; izan ere, orain arte frogatu da $\% 43$ ko laser etekina duela infragorri hurbileko espektro zonaldean, nahiz eta fluoreszentziaren etekin kuantikoak oso txikiak izan (< 0.01).⁵⁹ Beraz, uste da laser seinalea are gehiago hobetu daitekeela, fluoroforo hori sistema solido baten barruan sartzen bada, hala nola, lan honetan proposatutako AIPO egituraren.

Laser-ekintza fenomenoaren lortzeko (3.5. Atalean azalduta), funtsezkoa da erresonantzia barrunbe egokia izatea, atze-raelikadura optikoa bermatzeko. Atal honetan, kristalaren kanpoaldeko gainazalak barrunbe erresonadore gisa jardutea espero da, Fabry-Perot barrunbearen portaera antzekoa imitatu nahian.^{60,61} Beraz, lan honen helburua harrera kristalaren tamaina handitzea da egoera solidoko mikrolaserra lortzeko.⁶⁰

Lehentasunezko orientazio jakin bateko eta akatsik gabeko bahe molekularrak sintetizatzea zaila den arren, tamaina handiko aluminofosfato kristalak (ehunka mikra inguru)



7.3. Irudia: LDS 722 koloratzaile egituraren irudia eta bere barneraketa MgAPO-11 barrunbeetan (AEL mota, $4.0 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$). Koloratzailearen geometria optimizatua, momentu dipolarra (Mulliken, gezi urdina) eta dimentsioak DFT-kalkulu teorikoen bidez determinatu dira.

LDS 722/AEL sistemak NLO propietate onak dituela konprobatu da eta mikrolaser fenomenorako balio dezakeela uste da.

Helburu nagusia kristal handiak lortzea da, erresonantzia-barrunbe gisa jarduteko eta Fabry-Perot-en barrunbearen portaera imitatze.

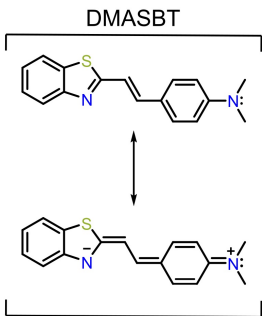
sortzen saiatu gara. Hala, mikrolaserrak lortzeko ikuspegi sinplea proposatzen da forma geometriko naturaletan oinarrituta, ohiko prozesuetan ezinbestekoak diren mozketak, leunketa eta koloreztatze urratsak egin gabe. Azpimarratzeko da, labeko ohiko berotze metodoa hobetsi dela, teknika horren bidez kristal handi samarrak lortzen direlako mikrouhin bidezko beroketarekin alderatuta (ikus 7.1. *Atala*). *Emaitzak ikusteko ingeleseko bertsiora jo.*

7.3 DMASBT KOLORATZAILEA ZENBAIT MgAPO-TAN: MIKROLASER EKINTZA HOBETUA ETA SHG ERANTZUNA.

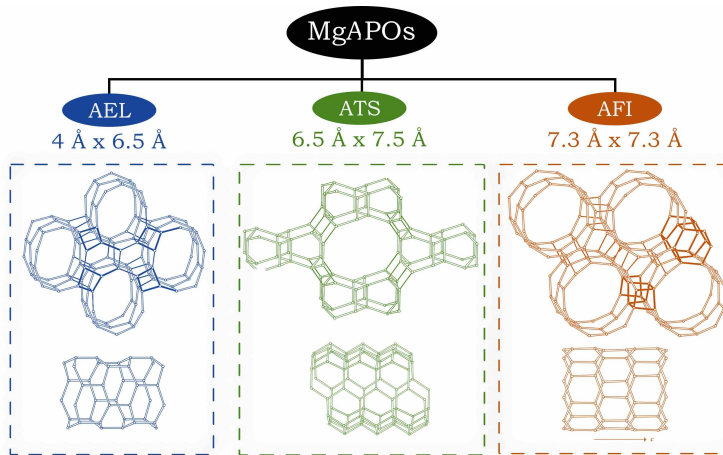
Aurreko kapituluetan lortutako emaitza interesgarriak ikusita, estiriloen familiako beste koloratzaile bat aukeratu da, DMASBT-a (trans-2-[4-(dimetilamino) estirilo] benzotiazola), ikus 7.4. *Irudia*), MgAPO-11, MgAPO-5 eta MgAPO-36 egituren 1D-nanokanaletan kapsulatze. Aurreko joerari jarraituz, helburu nagusia da material hibrido fotoaktibo berriak aurkitzea, erantzun optiko ez-linealeko sistematik edota egoera solidoko laserrak garatzeko (informazio gehiago nahi izanez gero, ikus 1. *Kapitulu*a eta 7.2. *Ataleko* sarrerak).

Koloratzailearen eta material hibrido beraren propietateak hobetzeko funtsezko faktore bat da kromoforoaren tamaina molekularren eta sistemaren poro-dimentsioen arteko lotura ona bermatzea. Hori dela eta, koloratzailea hiru matrize solidoetan txertatu da, poro tamaina eta topologia ezberdinekin (MgAPO-11, MgAPO-36 eta MgAPO-5, 7.5. *Irudia*) *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez. Kapitulu honen joera jarraituz, helburu nagusia da, beste behin ere, espezie monomeriko gisa ondo ordenatutako koloratzaile fotoaktibo molekulen kontzentrazio handi samarra lortzea (dentsitate optiko handia lortzeko), eta ezaugarri fotofisikoak indartzea etekin fluoreszente handia lortzeko, funtsezko propietatea baita aplikazio optikoetarako.

Beraz, lan honek material hibrido hori lortzeko egindako saiakerak aurkezten ditu. Horrek, alde batetik, eskura



7.4. Irudia: DMASBT koloratzailearen egitura molekularra eta haren egitura zwitterionikoa, dimetilamino eta benzoazolaren arteko karga deslokalizazioaren ondorioz.

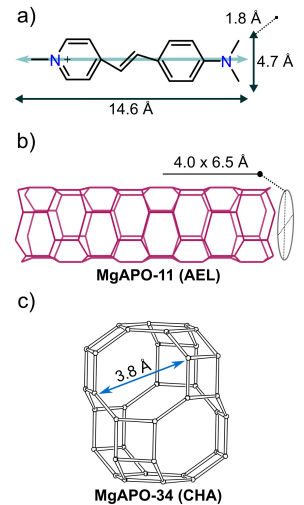


7.5. Irudia: DMASBT koloratzailea txertatzeko aukeratutako hiru aluminofosfato egituren (MgAPO-11, MgAPO-36 eta MgAPO-5) irudi eskematikoa; kanalen topologia eta poroen neurriak ere ageri dira.

dauden laserren uhin-luzeren maiztasun tartea handitzeko aukera emango du, SHG prozesuak bideratuta; eta bestetik, erresonantzia bidezko laser-irabazia lortzea ahalbidetuko du, dimentsio handiko kristal beraren barruan. *Emaitzak ikusteko ingeleseko bertsiora jo.*

7.4 4-DASPI ESTIRILO KOLORATZAILEA 1D-KANALEKO MgAPO-11N (AEL) ETA 3D-GELAXKA BARRUNBEKO TXABAZITAN (CHA)

Aurreko ataletan, MgAPO 1D-nanokanal egituretan buxatutako estirilo koloratzaileak (LDS 730, LDS 722 eta DMASBT) aztertu dira, espektro elektromagnetikoaren eremu gorrian oso fluoreszenteak diren material hibridoak lortzea helburu. Era berean, aurreko ataleko estrategia jarraituz, material hibrido berri bat sintetizatu da, trans-4-[4-(Dimetilamino)estirilo]-1 metilpiridinio iodo koloratzailea (4-DASPI, 7.6a. Irudia) apopilo fotoaktibo gisa barneratuz MgAPO-11 harrera-sistema ez-organikoan (7.6b. Irudia). Horrez gain, kromoforoen propietate optiko berriak



7.6. Irudia: (a) 4-DASPI egituraren irudia. Dimentsio molekularrak eta trantsizio momentu dipolarra (gezi urdina, Mulliken), DFT-kalkulu teoriko bidez aterata. (b) MgAPO-11 (AEL) bahe molekularren 1D kanalak. (c) MgAPO-34 (CHA) egituraren 3D barrunbea.

ematen dizkieten egitura berriak aurkitzeko asmoz, kolozatzaile hori bera kapsulatu egin da 3D-barrunbeak dituen txabazita egituren (7.6c. Irudia). Aluminofosfato hori, orain arte aztertutako 1D-kanal egituren oso bestelakoa da eta ingurune mugatua ezartzeko aproposa izan daiteke.

8

ENERGIA TRANSFERITZEKO SISTEMA BERRIAK

Naturan, argi energiak hainbat prozesu eragiten ditu, hala nola fotosintesia. Prozesu horretan, landareek eta beste fotoautotrofo batzuek antena-pigmentuen bidez eguzki energia xurgatzen dute. Energia hori, efizientzia handiz transferitzen dute erreazio fotokimikoak gertatzen diren zentroetara, eta bertan energia eraldatu egiten dute.⁶²⁻⁶⁶ Prozesu natural zeharo konplexua da, baina aldi berean interesgarria da oso. Izan ere, zientzialari askoren jakin-mina piztu du eta fotokimikaren erronka erakargarrienetako bat sortu; hain zuzen ere, prozesu natural hori imitatzen duten sistema artifizialak diseinatzea eta garatzea. Horretarako estrategia aproposa, molekulen arteko energia-transferentzia prozesuak sustatzea da, hau da, molekula emaile organiko baten bidez argia xurgatzea, ondoren, energia hori beste molekula hartzaile bati transferitzeko.⁶⁷⁻⁷⁰

Prozesu horren eraginkortasuna bi kromoforeoren arteko kitzikapen energia-transferentziak (EET) zuzentzen du, eta sarritan, Försterren erresonantzia energia-transferentzian datza (FRET, ikus xehetasun gehiago [3.2.2.3. Atalean](#)).^{71,72} Prozesu fotofisiko horren parametro garrantzitsuenak sakon ezagutzen badira, hala nola kromoforoen arteko distantzia eta horien orientazio erlatiboa, bai eta emailearen eta hartzailearen arteko proportzio zehatza;⁷³ prozesua kontrolatu eta sistema artifizial eraginkorrak garatu daitezke hainbat aplikaziotan erabiltzeko: antena fotonikoak, laser kolortzaile sintonizagarriak, argi-modulatzaileak, etab.⁷⁴⁻⁷⁷

Fotosintesi prozesua imitatzen duten sistema artifizialen garapena oso garrantzitsua da.

Molekula desberdinen artean FRET prozesuak sustatuz lor daiteke hori.

Kapitulu honetan, batez ere, molekula fotoaktiboetan oinarritu gara, energia-transferentzia prozesuak sustatzea helburu, laser koloratzaile sintonizagarriak eta argi zuri igorleak garatzeko. Laser koloratzaileen abantaila nagusia da laser-seinalearen uhin-luzera espektro eremu zaballean modulatu daitekeela, ohiko laser monokromatikoekin alderatuta.^{78,79} Molekula hartzaileak zeharka kitzikatzen dira emaiaren kitzikapen energia-transferentziaren bidez. Normalean, koloratzaile sendoak izaten dira, fotoegonkortasun onekoak, eta hartzailearen iraunkortasuna hobetzen dute. Hala, laserraren etekina nabarmen hobetzen da, batez ere espektro ikusgaiaren eremu gorrian fluoreszentzia nahi den kasuetan,⁸⁰ hain zuzen ere, aplikazio biomedikoetarako interes bereziko eremua dena (7. Kapituluaz azaltzen da).⁸¹

Gailu horiekin laser koloratzaile sintonizagarriak edo argi zuri igorgailuak lor daitezke.

Argi zuri igorleei dagokienez, espektro elektromagnetiko ikusgai osoaren igorpena erregistratuz lortzen da; hau da, eremu urdin, berde eta gorriaren (RGB koloreak) aldi bereko igorpenen ondorioz.^{72,81,82} Argi zuria sortzeko estrategiarik baliatuenetako bat, beraz, osagai anitzeko sistema mistoak erabiltzea da. Sistema horiek eremu desberdinetan igortzen dute eta energia-transferentzia partziala eragiten da molekula emaiaren eta hartzaileen artean.⁸³⁻⁸⁵ Gainera, lortutako igorpen kolorea modulatu egin daiteke emaiaren eta hartzaileen arteko proportzio egokiak aukeratuta.

Hala ere, koloratzaile organikoek kontzentrazio handietan agregatzeko joera dute.

Koloratzaile organikoekin sistemak diseinatzerakoan aplikazio optikoetarako, alde aurreko baldintzetako bat da materiala optikoki dentsoa izatea. Molekula organiko fluoreszente askok, ordea, baldintza horietan (ur disoluzioan edo solido egoeran) beraien artean elkartzeko joera handia dute. Hori dela eta, koloratzaile kontzentrazio handietan, agregatuek monomeroekin lehiatzen dute ponpako irradiazioa xurgatzean eta laserraren etekin globalari kalte egiten diete. Agregatuak, oro har, fluoreszenteak ez direnez edo askoz fluoreszentzia gutxiago izaten dutenez monomeroek baino (kasu oso espezifikotan izan ezik),³¹ nabarmen murrizten da fluoreszentzia ahalmena eta ondorioz, laser ekin-tza (3.2.1. Atala).

Hori horrela izanik, kapitulu honen helburua da sistema hibridoetan koloratzaile karga handiak eskuratzea, beti ere agregazio fenomenoak saihestuz; eta gainera, zeotipoen barruan hainbat kromoforo aldi berean kapsulatzea FRET prozesuak sustatzeko.^{74,86,87} Horretarako, bi bahe molekular aukeratu dira: alde batetik, nahiko berria den IFO egitura, dimentsio bakarreko poro oso handiak dituen; eta bestetik, AEL egitura, koloratzaile apopilo askorentzat harrerasistema ezin hobea dela egiaztatu dena (7.2., 7.3. eta 7.4. Ataletan azaltzen dira, hurrenez hurren). Koloratzaile organikoek dagokienez, batez ere laser koloratzaile sendoak aukeratu dira, fusionatutako hiru eraztun aromatikoz (3.6.2. Atala) osatuta dauden egitura molekularrak. Denek fluoreszentzia ezaugarri ezberdinak dituzte eta kontzentrazio handietan agregatzeko joera dute. Beraz, zeotipoetan sartzeko estrategia ondorengo helburuak betetzeko erabiliko da:

- i) Molekulak babestu eta isolatzea, ingurunearekin elkarrekintza espezifikoak eta fotodegradazioa saihesteko.
- ii) Mugimendu molekularrak eta agregazioa murriztea eta horren ondorioz, buxatutako fluoroforoen propietate fotofisikoak hobetzea.
- iii) Kapsulatutako koloratzaileen artean energia transferitzeko mekanismoak sustatzea, azken sistema hibridoaren argi igorpena doitzeko.

Hala, ondorengo lerroetan, diseinatutako materialak eta horien azken ezaugarri fotofisikoak deskribatu eta aztertuko dira. Arreta berezia jarriko da egitura zeolitikoaren barruan molekula isolatuek dituzten propietate aldaketetan, bai eta sustatutako energia-transferentzia mekanismoetan.

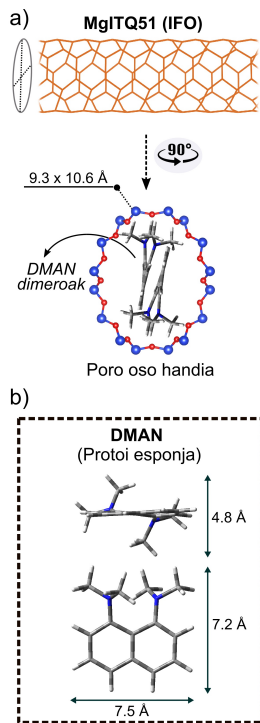
Kapitulu honetan aztertuko diren sistemen artean, AEL euskarrian (8.2. Atala) erdietsitako argi zuri igorpenari buruz argitaratutako artikulua nabarmendu behar da.⁸⁸ Bestalde, IFO egiturari dagokionez, emaitza esanguratsuenak biltzen dituen artikulua bat martxan jarri da.

Agregazioa saihesteko, IFO eta AEL egituretan kapsulatuko dira.

Koloratzaile molekular kapsulatzearen helburu nagusiak.

Argitaratutako artikulua bat eta martxan dagoen beste bat.

8.1 PORO OSO HANDIKO MgITQ-51 (IFO) BAHE MOLEKULARRA



8.1. Irudia: (a) IFO egituraren nano-kanalak eta 90° -ko biraketaren ondoriozko poro-irekiduren ikuspegia barruan buxatutako DMAN dimeroen. Poroaren neurriak ere adierazten dira. (b) DMAN konposatuaren geometria optimizatua (goiko eta aurreko bista) eta dimentsio molekularrak.

Poros oso handiko zeotipoen sintesia oso garrantzitsua da sistema berriak garatzeko, hain zuzen ere, katalizatzaile edo bahe molekularren erabilera zabaltzeko. Orain arte, hainbat saiakera egin izan dira barrunbe handiagoak dituzten materialak aurkitzeko (2.3. *Atalean* sailkapena), tamaina molekular handiko SDA-k erabiliz. Hala ere, metodo horren bidez, patroi hautagai egokiak aurkitzeko probabilitatea oso txikia da, oso zaila baita molekulek baldintza guztiak betetzea, hala nola tamaina egokia, zurruntasuna, egonkortasun termikoa eta hidrofobotasuna.^{89,90}

Ildo horretatik, aurreko arazoari irtenbidea ematen dion kontzeptu berri bat proposatu zuten duela gutxi, Gómez-Hortigüela eta kolaboratzaileek⁹¹⁻⁹³ alde batetik, eta Corma eta kolaboratzaileek⁹⁴ bestetik proposatutakoa. Ikerketa horietan, poro handiko materialen sintesia egitura-zuzentzaile agentearen automihiztadura supramolekularean oinarritzen da. Adibidez, LTA⁹⁴ eta AFI^{89,92} zeolitak arrakastaz sintetizatu ziren metodo horren bidez, autoagregatzen diren molekula aromatikoak erabiliz. Azken horiek, tamaina handiko dimero egonkorak⁹¹ eratzen dituzte eta sare mikroporotsuaren egitura partikularra zuzentzearen erantzule dira.⁹⁵

Metodo horren abantaila nagusia da molekula simple samarrak (tamaina handikoak eta zurrinak) erabil daitezkeela. Horiei egitura-zuzentzaile agente organiko (OSDA) deritze. Normalean sintesi ingurunean disolbagarriak dira eta harrera-sistema ez-organikoarekin loturarik gabeko elkarrekintza sendoak dituzte.^{90,95} Hala, patroi organiko horiekin poro oso handiko zeolita berri eta konplexu asko aurkitu dira.⁹⁶⁻¹⁰¹ Horietako bat ITQ-51 egitura da (IFO egitura mota), dimentsio bakarreko eta 16 eraztuneko kanalak ditu, eta $9.3 \text{ \AA} \times 10.6 \text{ \AA}$ -eko poro-irekidurak (8.1a. *Irudia* eta 2.4. *Atala*). 2013. urtean aurkitu zen,¹⁰² eta DMAN konposatua (1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 8.1b. *Irudia*) OSDA gisa erabiliz sintetizatzen da. OSDA hori automihiztatu egiten da, eta

poro oso handiak egonkortzeko gai diren dimeroak eratzen ditu (ikus 8.1a. Irudia).⁹⁵

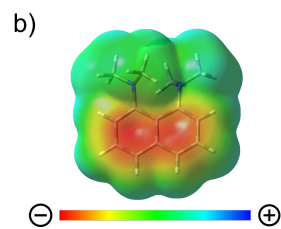
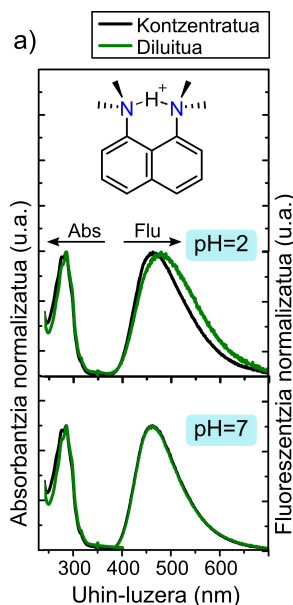
Hori gutxi balitz, egitura berri horrek koloratzaile handiagoak onartzen ditu bere kanal oso handietan. Hori dela eta, egitura hori lehen aldiz erabili da tamaina handiko laser-koloratzaileak sartzeko, hala nola 123 Errodamina (R123) eta Nilo Urdina (NB). Tesi honen joerari jarraiki, fluoroforo horien barneraketa errazteko, egitura ez-organikoa magnesioz dopatu da (MgITQ-50) eta sintesi baldintzak optimizatu dira. Hortaz, hurrengo lerroetan, zeotipoaren azterketa egingo da, patrioaren ezaugarri fotofisikoak barne, eta lortutako koloratzailez kargatutako harrera-apopilo materialen analisi sakona egingo da.

8.1.1 DMAN patrioaren propietate fotofisikoak disoluzioan

Magnesioz dopatutako zeotipoaren sintesia eta koloratzailez dopatutako sistema hibridoak azaldu aurretik, enfasi txiki bat egingo da DMAN-en propietate fotofisikoak aztertzeko disoluzioan. Izan ere, lehenengo aldiz, tamaina handiko OSDA aromatiko bat erabili da berezko propietate fotofisiko interesgarriak dituen.

DMAN konposatua (8.1. Irudia) diamina aromatiko bat da. Izaera oso basikoa du ($pK_a < 12.3$)^{103,104} eta protoiekiko afinitate handia, horregatik, sarritan protoi-esponja deitzen zaio. Gainera, agregatzeko joera du eta dimeroak eratzen ditu. Portaera fotofisikoa aztertzeke, sei disoluzio prestatu dira ingurune urtsuan eta pH desberdinetan: azidoa (pH = 2), neutroa (pH = 7, sintesi-gelaren baldintza antzekoak, 8.1.2. Atala) eta disoluzio basikoa (pH = 12). Gainera, horietako bakoitza muturreko bi kontzentrazioetan prestatu da: diluituta ($7 \cdot 10^{-5}$ M) eta kontzentratuta ($7 \cdot 10^{-3}$ M).

DMAN-en fotofisika egoera protonatuan (pH < pK_a) 8.2a. Irudian eta 8.1. Taulan ageri da. Diluitutako eta kontzentratutako DMAN- H^+ espezieek, baldintza azidoetan (pH = 2) zein neutroetan (pH = 7) antzeko ezaugarriak dituzte: xurgapen banda nagusia 285 nm-tan eta oso desplazatutako igorpena 462 nm inguruan. Datu horiek bat datoz argitara-



8.2. Irudia: (a) DMAN-en absorbantzia eta fluoreszentzia normalizatuak (al-tuerarekiko) kontzentrazio desberdinetan (diluitua = $7 \cdot 10^{-5}$ M eta kontzentratua = $7 \cdot 10^{-3}$ M, lerro berdeak eta beltzak, hurrenez hurren) eta pH desberdinetan. Espezie protonatuaren egitura molekularra ere gehitu da. **(b)** DMAN-en mapa potentzial elektrosztatikoa (MEP).

tutako beste datuekin, eta espezie monoprotonatuan ikusitako Stokesen desplazamendu handia ($\Delta\nu_{St} \approx 13500 \text{ cm}^{-1}$, [8.1. Taulan](#)) erlaxatutako intraCT egoera baten ondorioa da. Egoera horrek izaera erabat polarra du eta egoera kitzikatu-tuan DMA (dimetilamina) taldeen mugimenduek bultzatuta sortzen da.^{95,103,104}

Izan ere, [8.2b. Irudiko](#) DMAN-en mapa potentzial elektrostatiakoak adierazten du molekularak karga-transferentzia izaera sendoa duela, DMA eta naftaleno unitateen artean banaketa elektroniko oso handia ikusten baita. Fluoreszentziari dagokionez, ICTak igorpen ahalmen ahula du eta etekin kuantikoa $\leq \% 1$ ingurukoa da ([8.1. Taula](#)).¹⁰³ Erdibizitza denborak ezin izan dira neurtu gure laborategiko aparatuetan (UV eremuan kitzikatzeko ez baitago laser erabilgarririk), baina jakina da oso luzeak direla, 10-15 nanosegundo ingurukoak.¹⁰³

8.1. Taula: DMAN ur disoluzioen datu fotofisikoak, pH eta kontzentrazio desberdinetan (diluitua = $7 \cdot 10^{-3}$ M eta kontzentratua = $7 \cdot 10^{-5}$ M): xurgapen (λ_{abs}) eta fluoreszentzia (λ_{fl}) uhin-luzera maximoak eta Stokes desplazamendua ($\Delta\nu_{St}$).

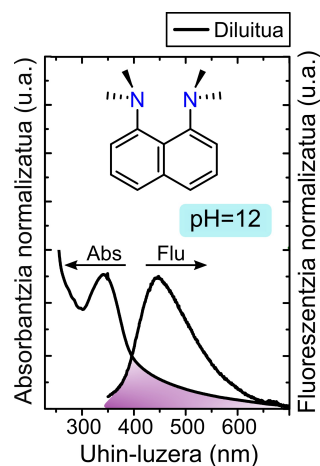
[DMAN]	pH	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})
<i>Dil.</i>	2	285.0	475.5	14233
<i>Kontz.</i>	2	284.5	462.0	13504
<i>Dil.</i>	7	285.0	462.0	13443
<i>Kontz.</i>	7	284.5	462.0	13504
<i>Dil.</i>	12	345.5	448.0	6622
<i>Kontz.</i>	12	381.5	442.0	3588

Emaitzek argi eta garbi adierazten dute DMAN espezie protonatuan neurtutako mailan, molekular arteko elkarrekintzak ez direla gertatzen ez disoluzio diluituetan, ez kontzentratuetan. Aitzitik, egoera guztiz desberdina da ingurune basikoan, pH = 12 denean; alegia, molekularen pK_a baliora hurbildu ahala ([8.3. Irudia](#) eta [8.1. Taula](#)).

Kasu honetan, xurgapen banda nagusia 345 nm-tan kokatzen da ingurune diluituan, gorrirantz lerratuta alde zurririk behatutako disoluzioarekin alderatuta. Ingurune basikoetan ematen den desplazamendu batokromiko horrek DMAN neutroaren sorrera adierazten du, eraztun amino eta aromatikoaren elektroik bikoteen arteko akoplamendu elektronikoa dela eta.¹⁰³ Espezie neutro horrek, kontzentrazio ez oso handietan ere, agregatuak eratzen dituela dirudi, agregatu horien ezaugarri den 700 nm-rainoko isats luzea ageri baita xurgapen espektroan (8.3. Irudian more kolorez nabarmenduta). Gainera, kontzentrazioa handitu ahala, xurgapena are gehiago lerratzen da gorrirantz (345.5 nm-tik 381.5 nm-ra desplazatzen da, 8.1. Taula), molekulu arteko elkarrekintzak indartzen direlako, eta ondorioz, segur aski J-agregatuak eratzen direlako disoluzioan. Kontuan izan behar da agregatu horiek begi bistaz ere ikus daitezkeela, disoluzioan kolore aldaketa nabarmena hautematen baita pH konkretu horretan kontzentrazioa handitu ahala, tonu gardena edukizetik more kolorera. Halaber, pH baldintza horietan disoluzioan dauden espezieak ez dira ondo disolbatzen prestatutako edozein kontzentrazioan, disoluzio diluitua barne.

Monomero neutro hori kitzikatuta ($\lambda_{exc} = 350$ nm), fluoreszentiaren espektroak 445 nm inguruko maximoa erakusten du, disoluzioaren kontzentrazioa edozein dela ere.⁹⁴ Espektro horren itxura DMAN- H^+ disoluzio akuosoaren antzekoa da, baina zertxobait urdinerantz lerratuta (8.1. Taula) ageri da, igorpen hori oraindik intraCT egoera batekin datorren seinale.^{102,104} Ingurune azidoko igorpen banda gorrixkagoa, CT egoeraren izaera polarrarekin lotuta egon daiteke (hidrogeno-loturak DMAN- H^+ -en), ur-molekulek hobeto solbatatu eta egonkortu baitezakete egoera hori eta energia baxuagoetara erlaxatu. Bestalde, beste azalpen posible bat DMAN molekuluaren geometria aldaketa izan daiteke egoera kitzikatu, dimetilamino taldeen antolamendu ezberdin batekin erlaxionatuta egon daitekeena eta ondorioz, egoera egonkorrago baterantz erlaxatzen dena.¹⁰⁴

8.4. Irudian DMAN lagin kontzentratu baten igorpen espektroak ikus daitezke pH = 12 denean. Lagin hori pon-

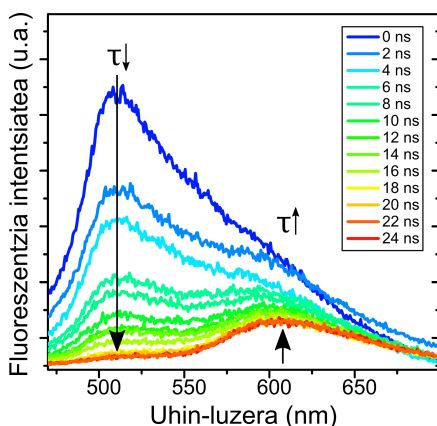


8.3. Irudia: Xurgapen eta fluoreszentzia espektro normalizatuak (altuerarekiko) DMAN diluituan ($7 \cdot 10^{-3}$ M) eta pH = 12 denean. Espezie neutroaren egitura molekularra goian ageri da, eta betegarri moreak agregatuen eraketa adierazten du.

paketa baldintza altuetan (80 mW-eko potentzia) erregistratu da, eta laser-pultsuaren ondoren atzerapen-denbora ezberdinetan igorpenak neurtu dira, xurgapen espektroaren isatsaren zonaldea kitzikatuz ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$, 6.4. Atalean deskribatutako konfigurazioa). Atzerapen-denbora laburretan 515 nm-tan zentratutako banda bat ikusten da eta 600 nm inguruan kokatutako sorbalda bat. Atzerapena handitu ahala, uhin-luzera laburreko banda pixkanaka desagertu egiten da eta uhin-luzera altuetako sorbalda, aldiz, pixkanaka gailentzen hasten da banda igorle nagusi bilakatu arte (atzerapena-denborak $\geq 20 \text{ ns}$).

Bi banda horiek, oinarrizko egoeran edota egoera kitzikatuan sortutako bi agregatu motekin erlazionatuta egon daitezke, hain zuzen ere, antolamendu geometriko erlatibo ezberdinak dituzten agregatuekin. Hori horrela izanik, lehen igorpen banda, karga-transferentziadun konplexu batena izan daiteke, xurgapen bandan ikusten den isats gorriaren erantzulea; eta bigarren banda, egoera kitzikatuan soilik sortzen diren eszimeroeekin lotuta egon daiteke. Bi espezieek bizitza denbora luzeak izaten dituzte.¹⁰³ Bizitza laburragoak dituen igorpen banda molekula arteko karga-transferentzia agregatuekin lotuta egon daiteke; eta bizitza luzeagoak dituen, berriz, kitzikatutako egoeran sortzen diren eszimeroeekin, monomeroen π - π pilaketaren ondorioz eratu daitezkeenak (3.2.2.1. Atala). Hala ere, zaila da DMAN espezie horien fluoreszentzia izaera sakonago aztertzea baldintza horietan, hau da, pH basiko eta kontzentrazio handiko disoluzioan. Izan ere, espezie horien sorrerak erabat moteltzen baitute DMAN monomeroen berezko igorpena eta ondorioz, zerotik hurbil dauden etekin kuantikoak lortzen dira disoluzioko kontzentrazioa edozein dela ere (8.1. Taula).^{103,104}

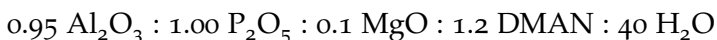
Laburbilduz, ITQ-51 egitura eratzeke erabiltzen den egitura-zuzentzaile agente organikoaren fotofisika nahiko konplexua da; ingurunearen pH-aren eta, ondorioz, egoera bakoitzean sortzen den espezieen menpe baitago, egoera neutroan molekulek elkartzeko duten joera handia dela eta.



8.4. Irudia: DMAN disoluzio akuosoaren (pH = 12) fluoreszentzia espektraok atzerapen-denbora ezberdinetan erregistratuta laser pultsuaren ondoren (0 eta 24 ns bitartean, 2 ns-tik behin). 460 nm-tan kitzikatu da, 80 mW-eko laser potentziarekin.

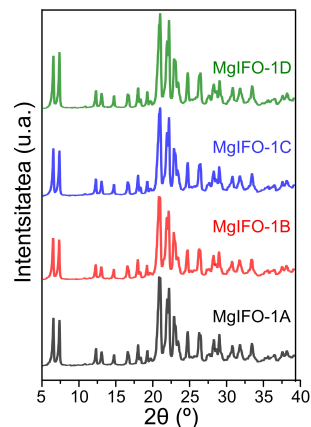
8.1.2 IFO egituraren sintesia eta DMAN buxatuaren fotofisika

Mg-z dopatutako IFO zeotipoaren sintesia aurreko beste ikerketa batzuetan oinarritu da eta gel konposizio honekin sintetizatu da:^{102,105}



Arestian aipatu bezala, DMAN esponja aromatiko protonatua erabili da SDA gisa, eta Mg^{+2} trantsizio metal ioniko dibalentea sartu da ordezkatzaille, Brønsted azido guneak bultzatzeko. Beraz, Mg duten ITQ-51 materialak 150 °C-an prestatu dira baldintza estatikoetan. Beste zientzialari batzuek aurretik egindako sintesietan, 5 egunez berotu zituzten gelak. Gure kasuan, aldiz, azterketa zinetikoa egin nahian, berotze-denbora desberdinak aplikatu dira: 1, 2, 3 eta 5 egunez berotu dira. Sintesiari buruzko xehetasunak zati esperimentalean zehazten dira (4.7. Atala) eta gel bakoitzaren konposizio zehatzak jakiteko taulak gehitu dira eranskinean (B. Eranskina).

Prestatutako laginen PXRD patroiek berretsi egiten dute IFO egitura purua lortu dela saiakuntza guztietan (8.5. Irudia), eta difraktogrametan haren bereizgarria den lehen



8.5. Irudia: MgIFO-1 laginen PXRD patroiak berotze denbora desberdinetan. A = 1, B = 2, C = 3 eta D = 5 egunez hurrenez hurren.

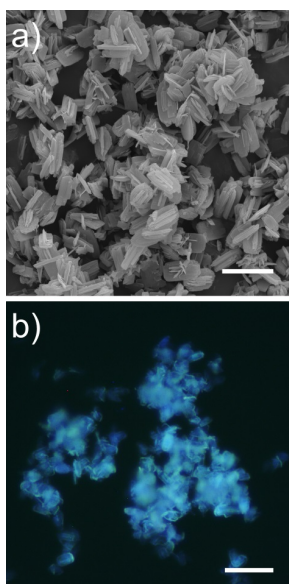
gailurra ikusten da 6.5° inguruan.²⁸ Gainera, egitura prestatzean aplikatutako berotze-denboren artean ez da aldaketa nabarmenik nabari (antzeko intentsitateak); eta horrek adierazten du fase hori kristalitzeko egun batez berotzea nahikoa dela. Hortaz, sintesi prozeduran berotze-denbora murriztu daitekeela ondorioztatzen da.

Ekorketa-mikroskopia elektronikoko irudietan (8.6a. Irudia) ITQ-51 partikula kristalinoen tamaina banaketa homogeneoa ikusten da, fase amorforik eta morfologia desberdineko kristalik gabe. IFO laginen kristalak 5 eta 10 μm arteko tamaina eta xafla antzeko forma dute, eta kristalizazioan partikula arteko hazkundea gertatzen dela dirudi, agregatu morfologia tartekatuak ikusten baitira.

Lagin guztietan, DMAN molekula kantitate handia barneratu da MgIFOren matrize kristalinoan; hots, hasierako gelean gehitutako hasierako kopuruaren % 34-37 DMAN buxatu da (6.6. Atalean deskribatzen da kuantifikazio-prozedura eta C.2. Irudian kalibrazio-kurba ikus daiteke). Fasea prestatzeko erabilitako patroiaren kontzentrazio altuak lotura zuzena izan dezake erdietsitako fase puruarekin eta kristalizazio homogeneoarekin, hain zuzen ere, molekula organikoaren kantitate handiagoa izanik egituraren eraketa hobeto zuzentzeko gaitasuna izan baitezake.

Mikroskopia optiko bidez aztertutako partikulek (8.6b. Irudia) fluoreszentzia urdin distiratsua dute UV argiarekin kitzikatzean. Horrek iradokitzen du DMAN molekulen fluoreszentzia propietateak hobetu egin direla disoluzio egoerarekin alderatuta, IFO nanokanalen barruan kapsulatuta egotera pasa direnean. Nanokanalen barruan DMAN molekulak duten antolamenduari buruzko informazio gehiago lortzeko, argi polarizatu linealeko ikerketak egin dira. Bada, ikerketa horiek ez dute erakusten DMAN molekulen lehenetsitako orientaziorik, segur aski molekulak egituraren poro oso handien barruan har ditzaketzen zenbait kokapenen ondorioz (8.1a. Irudia).

Beraz, MgIFO zeotipoen hauts lagin zurien karakterizazio fotofisiko sakona egin da. UV-Vis xurgapen espektroan (8.7a. Irudia) banda nagusia 300 nm-tan ageri da gutxi gorabehera, eta oso banda zabal bat ere nabarmentzen da uhin-



8.6. Irudia: MgIFO partikulen mikroskopia irudiak. (a) MEB (eskala = 10 μm) eta (b) fluoreszentzia irudia UV eremuan kitzikatuta (D350/50x banda-pasa, eskala = 20 μm).

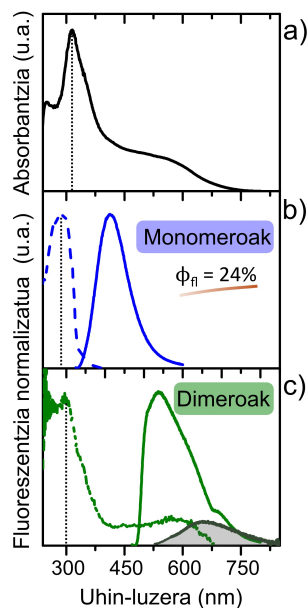
luzera handiagotan, 450 nm-tik 700 nm-ra gutxi gorabehera.

Aurreko atalean (8.1.1. Atala) aztertu bezala, esponja aromatikoko protonatu horrek ingurumen baldintzekiko menpekotasun fotofisikoa du. Hala ere, bere izaera oso basikoa denez ($pK_a = 12.3$) sintesi ingurunean protonatuta egongo dela ia erabat ziurtatu daiteke (prestatutako gelen hasierako eta amaierako pH-a 2 eta 8 ingurukoak dira), eta hala, nukleazio-kristalizazio prozesuan molekula organikoaren eta matrizearen arteko elkarrekintza organiko/ez organikoak bermatzen dira.⁹⁵

Beraz, lehenengo xurgapen banda zorrotzena, 315 nm ingurukoa, batez ere DMAN monomero protonatuari egozten zaio. Hala ere, aipatzekoa da ezin dela guztiz baztertu espezie neutroen presentzia laginetan. Izan ere, banda hori gorriantz lerratuta dago protonatutako DMAN-H⁺ disoluzioarekiko (285 nm, 8.1. Taula) eta urdinerantz lerratuta molekula neutroarekiko (345 nm). Banda hori kitzikatuta ($\lambda_{exc} = 315$ nm, 8.7. Irudian espektro urdina) ondo definitutako igorpen banda bat agertzen da 412 nm-tan zentratuta, eta maximo hori bat dator DMAN/IFO egiturari buruzko beste ikerketa batzuekin.⁹⁵ Kitzikapen espektroari dagokionez, 288 nm-tan banda bat ikusi daiteke, ur disoluzioan DMAN-H⁺ espeziarentzat erregistratu denaren oso antzekoa (285 nm, 8.1. Taula), eta beraz, fluoreszentsia protonatutako DMAN espezieetatik datorrela berretsi daiteke.

Bestalde, harrapatuta dagoen DMAN-H⁺ monomeroaren fluoreszentsia askoz ere eraginkorragoa da (% 24), disoluzioan agertzen den % 1eko etekin kuantikoarekin alderatuta (8.1. Taula), eta mikroskopia optiko bidez hautematen den igorpen urdin biziari azalpena ematen dio (8.6b. Irudia). Etekin kuantiko fluoreszentearen hobekuntza hori IFO barrunbearen barruko konfinamendu efektuari egotz dakioke, ziur aski, dimetilamino taldeen mugimenduak mugatu eta barne-konbertsio prozesuak murrizten direlako.

Arestian aipatu bezala, UV-Vis xurgapen espektroan ere 550 nm-tan banda zabal bat ageri da, gorriantz desplazatua (8.7a. Irudia). Gailur hori agertzearen arrazoia DMAN konplexuen eraketari esleitzen zaie ziur aski, IFO egitura-



8.7. Irudia: MgIFO hauts laginen karakterizazio fotofisikoa: (a) xurgapena (beltza) eta (b) kitzikapen (lerro etenak) eta igorpen (lerro jarriak) normalizatuak (altuerarekiko) DMAN monomeroentzat (urdina, $\lambda_{exc} = 315$ nm) eta (c) bere ageragatuentzat (berdea, $\lambda_{exc} = 460$ eta 550 nm).

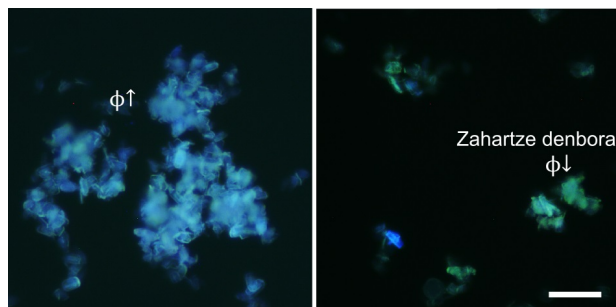
ren kristal ingurunean berez agregazio fenomenoak espero baitira. Banda hori kitzikatuta erregistratutako igorpen espektroek ($\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$, 8.7c. Irudia) bi konplexu igorlaren sorrera berresten dute: bat 540 nm inguruan zentratua eta bestea 650 nm inguruan, aurrekoarekiko gorrirantz lerratuta (515 nm eta 600 nm disoluzioan, 8.1.1. Atala). Disoluzioan ikusi bezala, uste da CT konplexu eta π - π pilaketa bidez eratutako eszimeru konplexuekin bat datozela; baina kasu honetan DMAN espezie protonatutik eratorritakoak. Kontuan izan behar da, konplexu horien igorpenaren eraginkortasuna askoz ere txikiagoa dela DMAN molekula isolatuenaren aldean.

Kitzikapen espektroak gorriranzko lerrakuntza duen banda bereizgarri bat erakusten du (8.7c. Irudia), xurgapen espektroan lortutakoaren oso antzekoa (8.7a. Irudiarekin alderatu) dena. Horrek, arestian egindako konplexuen esleipenak berresten ditu. Gainera, banda hori gorrirantz pixka bat desplazatuta agertzen da, xurgapen espektroan ageri dena baino forma zehatzagoarekin eta zorrotzagoarekin (8.7a. Irudia). Horrek, konplexu horien eragina egoera kitzikatuan handiagoa dela adierazten du; hain zuzen ere, interCT konplexuetan ohiko portaera dena. Hemen kontuan izan behar da eszimeruak egoera elektronikoko kitzikatuan baino ez direla existitzen, fotoiak igorri ondoren disoziatu egiten baitira.

Beraz, DMAN egitura-zuzentzaile agentearen buxadura egoera monomerikoan zein agregatu eran gertatzen dela ondorioztatzen da, eta DMAN molekulen autoelkarrekintza prozesuak gerta daitezkeela sintesi-gelean eta ITQ-51 amaierako solidoan.⁹⁵ Bestalde, material oso fluoreszentea lortu da, monomero molekulen mugimenduak mugatu eta propietate fotofisikoak indartzearen ondorioz.

Harrigarria bada ere, fluoreszentzia propietateak sistemaren zahartze denborarekin aldatu egiten dira. Sintesia egin eta hilabete batzuetara, fluoreszentzia intentsitatea asko jaitsi zela ikusi zen lugin guztietan. Mikroskopia optikoko irudiek (8.8. Irudia) fluoreszentzia intentsitatean eta igorpen kolore tonuan izandako bat-bateko aldaketa hori erakusten dute denboran zehar. Horietan, fluoreszentzia moteltze

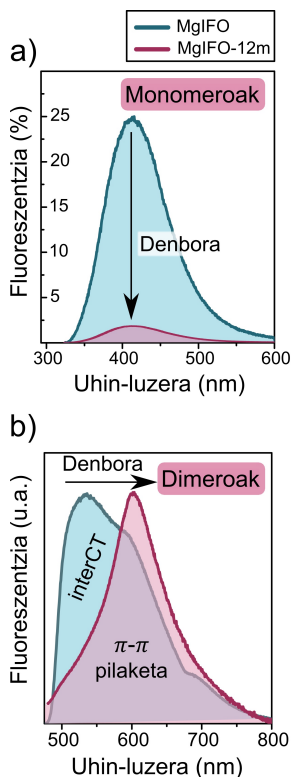
drastikoa jasan duten partikulak bereizi daitezke, kolore urdin bizia izatetik berde apalago batera igaro direnak.



8.8. Irudia: MgIFO partikulen fluoreszentzia irudiak UV (D350/50x banda-pasa) eremuan kitzikatuta (a) sintesia egin eta berehala eta (b) hilabete batzuk geroago. Eskala = 20 μm .

Fenomeno bitxi hori ez zen espero zeotipo motako material egonkor batean. Hala, sistemaren portaeraren aldaketa ulertzeko asmoz, fotofisika berriro ere erabat karakterizatu zen. Datu horiek guztiak 8.2. Taulan jaso dira. Aldaketarik nabarmenena fluoreszentziaren etekin kuantikoan eta DMAN monomeroaren batezbesteko erdibizitza denboran ikusi da. Bi balioetan beherakada nabarmena hauteman da: % 24tik % 5era (8.9a. Irudia) fluoreszentzia etekin kuantikoan eta 7.03 ns-tik 5.62 ns-ra erdibizitza denboran. Hori ez ezik, agregatuentzat erregistratutako igorpen espektroek (8.9b. Irudia) banda estuagoa erakusten dute, aurrekoarekiko batokromikoki desplazatua (600 nm inguruan). Aldaketa fotofisiko hori konplexuen antolamendu geometriko ezberdin bati esleai dakiokela uste da, seguruenik ITQ-51 egituraren barruan DMAN molekulek denborarekin har ditzaketen zenbait kokapen posible egon daitezkeelako.

IFO egituraren barruan DMAN konplexuen distribuzio geometrikoen aldaketak argitzeko, azterketa konputazionala egin da. 8.10. Irudian DMAN dimeroen geometria optimizatuak ageri dira zeotipoaren 16 eraztuneko kanalen barruan. Kalkuluen arabera, DMAN molekulak termodinamikoki egonkorak diren bi konfigurazio posibletan har ditzakete.



8.9. Irudia: Aldaketa fotofisikoak MgIFO materialean 12 hilabete igaro ondoren, espektro urdinetik gorrira: **(a)** DMAN monomeroen fluoreszentszia espektroak etekin kuantikoarekiko normalizatua ($\lambda_{exc} = 315$ nm), eta **(b)** DMAN dimeroen fluoreszentszia espektroak altuerarekiko normalizatua ($\lambda_{exc} = 460$ nm).

8.2. Taula: DMAN monomero eta dimeroen parametro fotofisikoak denboran zehar, MgIFOnen egituraren barruan: xurgapen uhin-luzera (λ_{abs}) eta fluoreszentszia uhin-luzera (λ_{fl}) maximoak, eta erdibizitza denborak (τ , batezbestekoak hartu dira 6.6. Ekuazioa aplikatuta).

Lagina	DMAN	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	τ (ns)	ϕ_{fl}
MgIFO	Monomeroak	316.0	412.0	7.03	0.24
	Dimeroak	450-700*	536.0	ND	< 0.01
MgIFO (16 hilabete)	Monomeroak	316.0	412.0	5.62	0.05
	Dimeroak	450-700*	603.0	ND	< 0.01

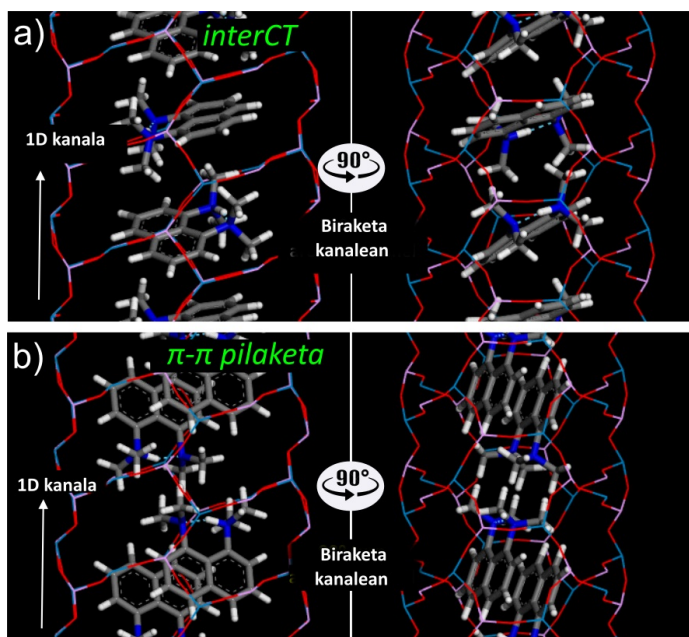
Erdibizitza denborak eta fluoreszentsziaren etekin kuantikoak 315 nm-tan kitzikatuz erregistratu dira DMAN monomeroentzat eta 460 nm-tan dimeroentzat.

* Bandaren isatsa xurgapen espektroetan.

ND: ezin izan da determinatu seinalea baxuegia zelako.

Dimeroaren lehen geometrian, monomero baten naftaleno unitatea bigarren monomeroaren DMA taldeen aurrean jartzen da, eta bi taldeen arteko CT prozesua errazten da (8.10a. Irudia). Bigarreanean, aldiz, bi monomeroetako naftaleno taldeak aurrez aurre daude; alegia, eraztun aromatikoen arteko π - π motako elkarrekintzak sustatzen dira eta esziplezen ohiko konformazioa lortzen da (8.10b. Irudia). Bi antolamenduek dimeroen arteko elkarrekintzak maximizatzen dituzte; izan ere, bien arteko energia tartea nahiko txikia da, bi konfigurazioak oso egonkorak baitira.

Eredu konputazionalen arabera, beraz, zahartze-denborak agregatuen berrantolaketari laguntzen dio kanalen barruan. Ondorioz, denborarekin 603 nm-tan gailendutako igorpen banda berria (8.9b. Irudia eta 8.2. Taula), eraztun aromatikoen arteko π - π elkarrekintzak dituzten dimeroei esleitzen zaie;⁹⁴ agregatu horiek termodinamikoki egonkorragoak baitira denboran zehar, interCT izaera dutenekin alderatuta (536 nm-tan maximoa, 8.2. Taula). Horrek guztiak DMAN-en fluoreszentszia etekin

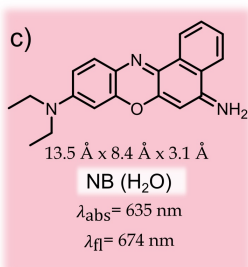
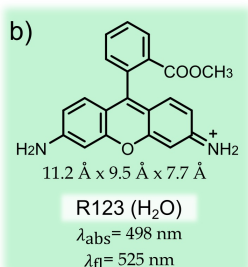
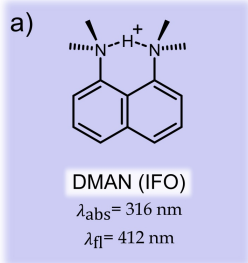


8.10. Irudia: IFO egituraren kanalen barnean DMAN agregatuek izan ditzaketen bi konfigurazio egonkor posible: **(a)** interCT izae-rarekin, DMA eta naftaleno taldeak aurrez aurre daudenean, eta **(b)** π - π motako elkarrekintzekin, naftaleno talde aromatikoak aurrez aurre daudenean.

kuantikoaren beherakada azaltzen du; hots, denborarekin, molekula organikoen antolamendu desberdinak fluoreszentsia gutxiagoko agregatuak sortzen ditu, eta oro har sistemaren fluoreszentsia moteltzen da.

Laburbilduz, esponja aromatiko protonatuen automihiztadura portaera funtsezkoa da ITQ-51 poro oso handiko zeolitareneko propietate fotofisikoetarako. Gainera, nahiz eta materialaren fluoreszentsia etekin kuantikoa denboran zehar aldatu egin den, lehenengo aldiz material zeotipiko urdin fluoreszentea lortu da, sintesi-gelera beste koloratzailerik batzuk gehitu behar gabe.

Emaitza horiek ikusita, ondorengo etapan tamaina handiko laser koloratzaileak kapsulatzea izan da helburua, OSDaren ezaugarri urdin fluoreszente horiek aprobetxatzeko eta hartara, kanaletan harrapatuko diren beste entitate mo-



8.11. Irudia: MgIFO kanalen barruan energia transferitzeko aukeratutako hiru molekula, bakoitzaren dimentsio molekularrekin (geometria optimizatuen bidez kalkulatuak) eta propietate foto-fisiko orokorrekin: (a) DMAN (SDA), (b) 123 Errodamina (R123), eta (c) Nilo Urdina (NB), igorpen urdin, berde eta gorriekin, hurrenez hurren.

lekular batzuetara energia-transferentzia prozesuak sustatzeko.

8.1.3 Energia transferitzeko (FRET) beste koloratzaile batzuen kapsulaketa

Atal berri honetan, entitate desberdineko unitateen artean energia transferitzeko prozesuak bultzatu nahi dira, DMAN konposatuarekin batera norabide bakarreko kanaltan beste koloratzaile fluoreszente batzuk barneratuz. Alde horretatik, DMAN-IFO zeotipoak nagusiki eremu urdinean igortzen duela jakinik (8.11a. Irudia irudia), bi laser koloratzaile aukeratu dira, 123 Errodamina (R123) eta Nilo Urdina (NB), DMAN-ekin batera FRET bikote egokiak osatzeko, eta hala, sistemaren azken igorpena doitzeko.

Horietako lehena, R123, xantenoen familiako laser koloratzaile ezaguna da (3.6.2.2. Atala). Espektrio elektromagnetiko ikusgaiaren eremu berdean xurgatzen eta igortzen du ($\lambda_{\text{abs}} = 498 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{fl}} = 525 \text{ nm}$ H_2O disolbatzailean, 8.11b. Irudia) eta ia 1eko etekin kuantikoak ditu.¹⁰⁶ Horren osagarria, Nile Urdina, oxazina familiako koloratzailea da (3.6.2.3. Atala), espektrio ikusgaiaren leiho gorrian ($\lambda_{\text{abs}} = 635 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{fl}} = 674 \text{ nm}$ H_2O disolbatzailean, 8.11c. Irudia) xurgatzen eta igortzen du, eta etekin kuantiko handiak ditu ingurune polarretan.¹⁰⁷ Biak tamaina handiko laser-koloratzaileak dira (8.11. Irudian dimentsioak) eta ezin dira kapsulatu orain arte tesi honetan aurkeztutako beste egituratan (AFI, ATS, AEL edo CHA). Aitzitik, propietate oso interesgarriak izan ditzakete, hala nola, ezaugarri fotofisiko berriak bultzatu daitezke, IFO egituraren norabide bakarreko kanalen ($9.3 \text{ \AA} \times 1.06 \text{ \AA}$, 8.1. Irudia) barruan barneratzen badira. Beraz, zenbait saiakera egin dira aurretiaz deskribatutako MgIFO egiturarako gel konposizio bera erabiliz, baina sintesi-gelera koloratzaile kantitate bat gehituz.

0.95 Al_2O_3 : 1.00 P_2O_5 : 0.1 MgO : 1.2 DMAN : 40 H_2O : 0.008 Koloratzailea (R123 edota NB)

Lagin adierazgarrienak 8.3. Taulan jaso dira. Kontuan izan behar da gehitutako koloratzaile kopuru totala $x =$

0.008 izan dela beti, IFO fasearen kristalizazio prozesua ez eteteko eta fase purua bermatzeko. Hain zuzen ere, kantitate hori askoz txikiagoa da SDA gisa jotzen duen DMAN kantitatearen aldean. Gelak 150 °C-an berotu ziren 24 orduz, aurreko atalean ikusi baitzen denbora hori optimoa zela partikulak kristalitzeko (prozedura esperimentala [4.7. Atalean](#)). Laginaren etiketatze irizpide berberak jarraituz, MgIFO zeotipoak F1 edo F2 aurrizkiekin izendatu dira; hots, tesi honetan zehar kapsulatutako hiru eraztun aromatikoko fusionatuen familiako lehenengo koloratzailea (R123) edo bigarrena (NB) gehitu dela adierazten dute, hurrenez hurren.

8.3. Taula: DMAN eta koloratzaileen arteko proportzio erlatiboak eta gehitutako kantitateak (guztira $x = 0.008$), koloratzailez dopatutako MgIFO material hibridoaren sintesian.

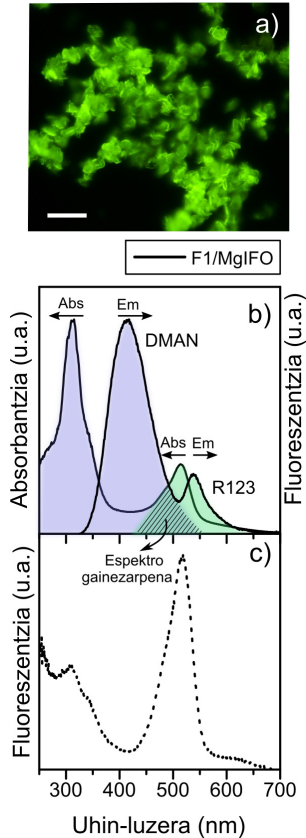
Lagina	Gelera gehitutako koloratzaile kantitatea		
	DMAN	R123	NB
F1/MgIFO	1.2	0.008	-
F2/MgIFO	1.2	-	0.008
F1+F2/MgIFO	1.2	0.004	0.004

PXRD difraktogrametan ikusi da koloratzaileek ez dutela fase eraketan aldaketarik eragiten eta IFO egituraren kristalizazio purua lortu dela saiakera guztietan ([C.1. Iru-dia](#) eranskinean). R123-rekin sintetizatutako lehenengo laginari dagokionez, mikroskopia optikoko irudiek ([8.12a. Iru-dia](#)) kristal-partikulen banaketa homogenea eta koloratzaile horren ohiko igorpen berde bereizgarria erakusten dute. Nahiz eta koloratzaile kantitate gutxi barneratu den (0.03 mmol koloratzaile 100 g lagin-hautseko), horren presentzia garbia da xurgapen espektroan, R123-ren ezaugarri den banda ageri baita 514 nm-tan, DMAN konposatuaren xurgapen banda nagusiarekin batera 315 nm-tan ([8.4. Taulan](#) jaso dira datu guztiak).

8.4. Taula: Koloratzaileez dopatutako MgIFO laginen parametro fotofisikoak: xurgapen (λ_{abs}) eta fluoreszentzia uhin-luzera maximoak (λ_{fl}), eta erdibizitza denborak (τ , batezbestekoak hartu dira kontuan 6.6. Ekuazioa aplikatuta).

Lagina	Koloratzailea	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)
F1/MgIFO	DMAN	315.0	417.0
	R123	514.0	538.0 - 540.0
F2/MgIFO	DMAN	316.0	418.0
	NB	595.0*	628.5
F1+F2/MgIFO	DMAN	310.0	418.0
	R123	515.0	529.5
	NB	-	629.5

* Kitzikapen espektrotik lortutako balioa



8.12. Irudia:

F1/MgIFO laginaren karakterizazio fotofisikoak. (a) Partikulen fluoreszentzia irudia argi urdinarekin kitzikatuta (D470/40 banda-pasa). Eskala = 20 μm . (b) Hauts laginaren xurgapen altuera normalizatua eta igorpen espektroak eta (c) kitzikapen espektroa.

Kitzikatutako espezia edozein dela ere, DMAN ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) edo zuzenean R123 koloratzailea ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$), errodaminaren igorpena 538.0-540.0 nm-tan ikusten da (8.4. Taula), hain zuzen ere, partikulen igorpen berdearen erantzule dena (8.12a. Irudia). Beraz, energia-transferentzia bat gertatzen da DMAN emalearen eta R123 hartzailearen artean. Energia-transferentzia hori ez da osoa, DMAN-en kitzikapen zuzenaren bidez bi igorpen bandak hautematen baitira (8.12b. Irudia). Gainera, kitzikapen espektroak (8.12c. Irudia) transferentzia hori gertatzen dela egiaztatzen du, errodaminaren igorpena hein batean DMAN monome-roetatik datorrela adierazten baitu.

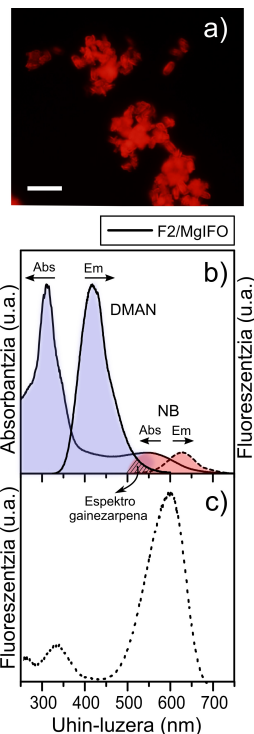
Esan beharra dago koloratzaile horrekin beste saiakera batzuk ere egin zirela kontzentrazio handiagoak lortzea xede. Kasu horietan, alde batetik, sintesi-geleko ur kantitatea handitu egin zen (100 H_2O), koloratzaileak gelean duen disolbagarritasuna hobetzeko; eta bestetik, Mg (0.2 MgO) kantitatea igo zen, Brønsted azido guneak bultzatzeko. Hala eta guztiz ere, esperimentu horiek ez dira atal honetan aipatuko, koloratzaile-karga oso antzekoak lortu zirelako material hibrido guztietan.

Kapsulatzeko aukeratu den beste koloratzailea Nilo Urdina da, eremu gorrian xurgapen eta igorpen banda interesgarriak baititu (8.11b. Irudia). Kuantifikazioek adierazten dute NB gutxi sartu dela DMAN molekula organikoarekin alderatuta (160 vs 0.06 mmol koloratzaile/100 g lagin-hautseko), nahiz eta F₂/MgIFO material horren partikuletan fluoreszentzia gorria hautematen den, seguruenik oxazina koloratzaile horren barneraketaren ondorio dena (8.13a. Irudia).

Hautsaren fotofisikari dagokionez, xurgapen espektroan 550 nm inguruan banda bat ageri da (8.13a. Irudia). Banda hori soilik ikusita zaila da koloratzaile molekulak sartu diren ala ez egiaztatzea, gogoratu behar baita DMAN dimeroek ere eremu berean xurgatzen dutela (8.2. Taula edo 8.7a. Irudia). Gainera, igorpen banda maximoa ere 628.5 nm-tan ageri da (8.13b. Irudia irudian lerro etenez marraztutako espektroak), hain justu DMAN-en π - π agregatuen igorpenetik nahiko gertu. Beraz, oraindik ezin da ziurtasunez egiaztatu zein den xurgapen banda horren arduraduna.

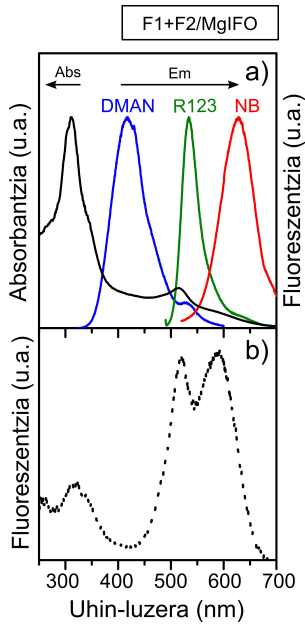
Kitzikapen espektroari erreparatuz (8.13c. Irudia), hautemandako igorpen hori NB-rena dela argitzen da, 594.5 nm-tan ($\lambda_{\text{abs}} = 635$ nm H₂O-n) ondo definitutako banda bat agertzen baita. Hortaz, Nilo Urdina MgIFO zeotipoaren barruan buxatu dela ziurtatu daiteke. Horrez gain, DMAN emailetik NB hartzailera energia transferitzen dela adierazten du espektroak, 327 nm-tan DMAN monomerikoari atxikitako banda ahula agertzen baita (8.13c. Irudia). Aitzitik, DMAN monomeroei zuzenean kitzikatuz gero, erregistratutako igorpenean ez da NB-ren igorpen bandarik hautematen, DMAN konposatuari atxikitako banda baizik (8.13b. Irudia).

Beraz, energia-transferentzia ez da izan R123 koloratzailea MgIFO zeotipoan txertatzean bezain eraginkorra (F₁/MgIFO lagina). Hori gerta daiteke, DMAN igorlearen fluoreszentzia espektroaren eta NB hartzailerearen xurgapen bandaren arteko gainezarpena txikia delako, 8.13b. eta 8.12b. Irudietan adierazi bezala (ikus FRET eraginkorra gertatzeko alde aurreko baldintzak 3.2.2.3. Atalean).



8.13. Irudia:

F₂/MgIFO laginaren karakterizazio fotofisikoa. (a) Fluoreszentzia irudia argi berdearekin kitzikatu (HQ530/30m banda-pasa). Eskala = 20 μm . (b) Hauts laginaren xurgapen eta igorpen espektro normalizatuak (altuerarekiko), kitzikapen uhin-luzera desberdinetan erregistratuta ($\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm eta 500 nm-tan, lerro jarraia eta lerro etena, hurrenez hurren) (c) Kitzikapen espektroa.



8.14. Irudia:

F1+F2/MgIFO hauts laginaren karakterizazio fotofisikoa. **(a)** Xurgapen (lerro beltza) eta igorpen espektro normalizatuak (altuerarekiko) kitzikapen uhin-luzera desberdinetan erregistratuta ($\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$, 480 nm eta 500 nm -tan, hurrenez hurren, lerro urdin, berde eta gorria). **(b)** Kitzikapen espektroa.

Hortaz, hirugarren eta azken saiakeran, FRET katea sustatzeko R123 eta NB koloratzaileak batera sintesi-gelera gehitu dira (ikus 8.3. Taulan koloratzaileen proportzioak). Hala, DMAN-etik R123-ra energia-transferentzia lortzea da helburua, orain arte eraginkorra izan dena; ondoren, energia hori NB molekulei transferitzeko. Prozesu horretan bi koloratzaile horien (R123 eta NB) arteko espektro gainezarpina handiagoa dela aprobetxatu nahi da (8.12b. eta 8.13 Irudietan), DMAN eta NB konposatuen artekoarekin alderatuta.

Aurreko laginetan bezala, xurgapen espektroan (8.14a. Irudia) ondo definitutako bandak ageri dira DMAN eta R123-ren kasuetarako, 310.0 eta 515.5 nm-tan, hurrenez hurren. Aitzitik, NB-ren kasurako ez da banda zehatzik ageri eta isats antzeko bat hautematen da. Erregistratutako igorpenek adierazten dute hiru entitate molekularrak sistema berean daudela; DMAN, R123 eta NB-ri dagozkien fluoreszentsia banda urdin (418 nm), berde (529.5 nm) eta gorriak (629.5 nm, 8.4. Taulan jasotako datuak) ikusi baitaitezke espezie bakoitzari zuzenean kitzikatuz gero (8.14a. Irudia).

Hiru koloratzaileen arteko FRET prozesuak berez gertatzen direla kitzikapen espektroaren bidez egiaztatzen da (8.14b. Irudia). Izan ere, DMAN, R123 eta NB konposatuei dagozkien hiru banda nagusiak 321.0 nm, 518.0 nm eta 589.5 nm-tan ikusten dira, igorpeneko uhin-luzera 700 nm-tan finkatu zenean. Hala ere, FRET prozesuen eraginkortasuna ez da erabatekoa izan seguru asko R123 eta NB koloratzaileen proportzioak DMAN-ekin alderatuta baxuak direlako. Ondorioz, hemen aurkeztutako emaitzek adierazten dute koloratzaileen proportzioak oso garrantzitsuak direla eraginkortasunez FRET probabilitate handiak lortzeko. Horregatik, esperimendu berriak egingo dira etorkizunean koloratzaile kargak optimizatzeko.

8.1.4 Ondorioak

Atal honetan, propietate fluoreszente urdinak dituen zeo-tipo bat garatu da, magnesioz dopatutako IFO egitura

hain zuzen, sintesi-gelera koloratzailerik gehitu behar gabe, kristalizazioa zuzentzen duten patriaren berezko igorpen ezaugarriak direla eta. Gainera, frogatu da material horrek aldaketa fotofisikoak izan dituela denboran zehar; izan ere, kristalizatzeko erabili den egitura-zuzentzaile agente organikoa (DMAN) berrantolatu egiten baita IFOn norabide bakarreko kanalen barruan, eta termodinamikoki egonkorragoak diren agregatuen sorrera bultzatzen baitu.

Zeotipo fluoreszente horretatik abiatuta, materialaren fluoreszentzia eremua zabaldu egin da, espektriko ikusgaiaren eremu berde eta gorrian propietate fluoreszenteak dituzten koloratzaile egokiak txertatuz. Hala, kapsulatutako koloratzaile/molekula ezberdinen artean FRET prozesuak induzitu dira.

8.2 ARGIZURI IGORPENA MgAPO-11 (AEL) EGITURAN

Ohiko argiztapen sistemak, hala nola goritasun-lanparak edo lanpara fluoreszenteak, gure eguneroko beharren parte dira. Hala ere, ez dira oso eraginkorrak eta energia galtzen dute, edota substantzia toxikoak dituzte, esaterako merkurioa.¹⁰⁸ Hori dela eta, azken urteotan aurrerapauso nabarmenak egin dira egoera solidoko argiztapen teknologian (SSL)¹⁰⁹ eta horien artean, argi zuria igortzen duten material organikoek interes handia piztu dute bistaratze- eta argiztapen-gailuetan funtsezko osagai gisa erabiltzeko.¹¹⁰

Horien artean, diodo argi-igorleez (OLED) egindako gailu organikoak oso ezagunak dira eta ia beharrezkoak eguneroko bizitzako edozein gailu teknologikotan, abantaila ugari eskaintzen baitituzte, hala nola energia-efizientzia handia, bizitza erabilgarri luzea eta ingurumenarekiko errespetua. Gainera, konposatu organikoez osatzen direnez, kostu txikiko fabrikazio-prozesuak ahalbidetzen dituzte.^{111,112}

Hori dela eta, atal honek, molekula fotoaktiboetan oinarrituta argi zuria igortzen duen material bat garatzea du helburu. Horretarako, aldi bereko igorpen urdina/horia

Konposatu organikoz osatuta dauden argi zuria igorleek interesa piztu dute argiztapen-gailuetan.

Hala ere, konposatu organikoez osatutako gailuak oso goiz zahartzen dira.

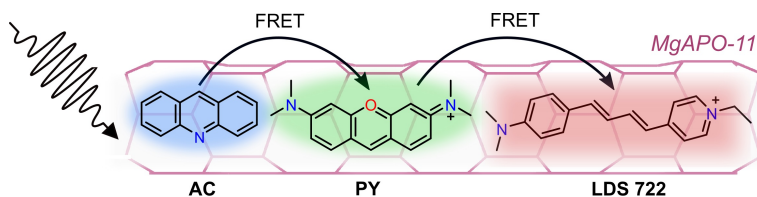
edo gorria/berdea/urdina lortzea ezinbestekoa da; alegia, gailuek gutxienez bi igorle izan behar dituzte materialean, normalean koloratzaile organikoak izaten direnak.¹¹³ Hala ere, gailu organikoek desabantaila nagusi bat dute, oso goiz zahartzen dira. Arazo horri aurre egiteko, beste egitura batzuk erabili daitezke babesteko. Izan ere, koloratzaileak nanobarrunbeetan kapsulatzeke aukera ematen duten egitura ez-organiko porotsuak hobesten dira, koloratzaile horiek fotodegradaziotik eta baita ere degradazio kimiko eta termikotik babesten baitituzte. Koloratzaileekin dopatutako material hibridoak erraz eta merke presta daitezke (4. [Kapitulua](#)) eta aldi berean egituraren barrunbeetan energia transferitzeko fenomenoak susta daitezke.

Beraz, barrunbeetan kapsulatuko dira, degradaziotik babesteko eta FRET prozesuak bultzatzeko.

Beraz, aurreko ataleko joera berdina jarraituz, MgAPO-11 harrera-sistema ez-organikoan zenbait kromofororen aldi bereko txertaketa deskribatuko da; hain zuzen ere, koloratzaile apopilo ugarirentzako harrera-sistema ezin hobea dela frogatu baita (7. [Kapituluko](#) emaitzak). Argia hobeto harrapatzeko eta materialean igorpen leihoa zabaltzeko, osagai anitzeko sistema misto bat erabili da, espektro elektromagnetikoaren hiru eremutan (urdina, berdea eta gorria) igortzen duena, FRET prozesu partzialen bidez bultzatua eta kontrolatua. Hala, kolore anitzeko antena artifizial sistema bat sortu da.

Koloratzaile urdina (AC), berdea (PY) eta gorria (LDS 722) AEL harrera-sisteman kapsulatuko dira.

FRET (Förster Resonance Energy Transfer) prozesu eraginkor bat gertatzeko baldintzak kontuan hartuta (3.2.2.3. [Atala](#)), beharrezkoak diren igorpen bandak lortzeko hautatutako koloratzaileak akridina (AC), Y pironina (PY) eta LDS 722 hemizianina (ikus 8.15. [Irudia](#)) izan dira. Alde batetik, AC eta PY hiru eraztun aromatiko fusionatu dituzten egitura molekularrak dira, eta eremu urdinean eta berdean igortzeko aukeratu dira. Egiturari dagokionez, oso antzekoak dira, baina Y pironina (3.6.2.2. [Atala](#)) akridina baino handixeagoa da (3.6.2.1. [Atala](#)). Beste aldetik, tesi honetan deskribatu den bezala, LDS 722 estirilo familiako koloratzailea da (3.6.1. [Atala](#)) eta espektro elektromagnetikoaren eremu gorrian igortzen du (7.2. [Atala](#)).



8.15. Irudia: AEL zeolita kanaletan hiru koloratzaile (AC, PY eta LDS 722) txertatzean prestatutako antena luminisente artifizialaren irudi eskematikoa.

Horien artean, molekula emaile eta hartzaileen arteko energia-transferentzia partzialaren eraginkortasuna kontrolatzea izan da helburua. Energia emaile molekula nagusitatzat akridina aukeratu da, eta FRET katean azken koloratzaile hartzailetzat, aldiz, LDS 722-a. Beraz, hurrengo lefroetan, duela gutxi argitaratutako artikulu baten emaitzak azalduko dira labur; alegia, egoera solidoko sistema hibrido baten garapenez hitz egingo da, UV eremuan kitzikatuz argi zuri igorpen efizientea duena.⁸⁸

8.2.1 Koloratzaile bakar batez dopatutako AEL sistema hibridoak

Koloratzaile horiek aukeratzeko, AEL egituraren barruan horietako bakoitzak bakarka duen fotofisikan oinarritu gara. Horretarako, guztiak aldeztatik kapsulatu ziren MgAPO-11 (AEL) matrizean, eta material hibrido bakoitza bakarka aztertu zen. Datu fotofisiko orokorrak 8.5. Taulan jasota dira, eta irudikatutako espektroak eta CIE koordinatuen digrama 8.16. Irudian ikus daitezke.

Akridinaz kargatutako MgAPO-11 materialak (AC/AEL) 414 nm-tan xurgatu eta 481 nm-tan igortzen du. Urdin zianoro igorle ona dela frogatu da, eta CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) $x = 0.18$, $y = 0.33$ koordinatuak ditu. UV argiarekin kitzikatuz fluoreszentzia etekin kuantitiko handi samarra du, % 54koa, eta 27 ns-ko erdibizitza denbora luzea du, hain zuzen ere, AC monomeroen ACH^+ espezie protonatuari dagokiona.²⁷

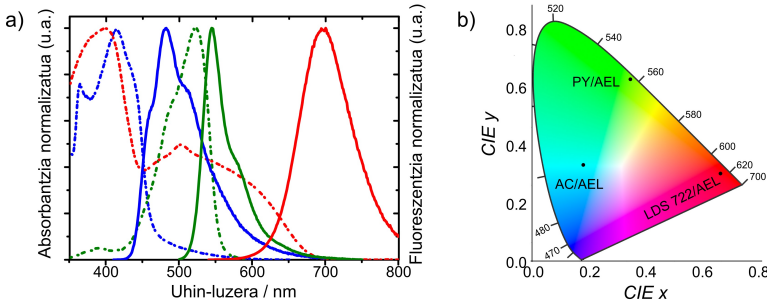
MgAPO-11n (PY/AEL) kapsulatutako Y pironina koloratzaileak (PY, 8.15. Irudia) 524 nm-tan xurgatzen du, eta PY monomeroen berezko igorpen berdea erakusten du 544 nm-tan (argi urdinarekin kitzikatuta CIE balioak, $x = 0.35$, $y = 0.64$). PY-ak ur disoluzioan duen fotofisikarekin alderatuta ($\phi_{fl} = 0.21$, $\tau_{fl} = 2$ ns), fluoreszentzia etekin kuantiko handiagoa du eta erdibizitza denbora luzeagoa ($\phi_{fl} = 0.29$, $\tau_{fl} = 4.2$ ns).²⁴

Azkenik, AEL-n buxatuta dagoen LDS 722 koloratzaileak (LDS 722/AEL) eremu zabalean xurgatzen du, bi xurgapen banda baititu: bat 397 nm-tan UV leihoan, lokalki kitzikatutako (LE) trantsizio nagusiari dagokiona; eta bestea, 503 nm-tan, banda zabalago bat uhin-luzera handiagoetan, molekula barneko karga transferentzia (ICT) egoerari dagokiona. Materialak eremu gorrian igortzen du 670 nm-tan (argi berdearekin kitzikatuta CIE balioak, $x = 0.69$, $y = 0.31$) eta etekin kuantiko askoz handiagoa du ($\phi_{fl} = 0.55$) ur-disoluzioan koloratzaileari dagokiona baino ($\phi_{fl} \leq 0.01$), AEL nanoporoek ezarritako ingurune murriztuaren ondorioz (7.2. Atala).²⁵

8.5. Taula: AEL matrize ez-organikoan bakarka buxatutako koloratzaileen propietate fotofisikoak: xurgapena (λ_{abs}) eta fluoreszentzia uhin-luzera maximoak (λ_{fl}), Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) koordenatuak, fluoreszentzia etekin kuantikoa (ϕ_{fl}) eta erdibizitza denborak (τ).

Koloratzailez dopaturako sistema	λ_{abs} (nm)	λ_{fl} (nm)	CIE (x, y)	ϕ_{fl}	τ (ns)
AC/AEL	414	481	0.18, 0.33	0.54	2.7
PY/AEL	524	544	0.35, 0.64	0.29	4.2
LDS 722/AEL	397/503	670	0.69, 0.31*	0.55	2.6

*CIE koordenatuak, argi berdearekin kitzikatuta, $\lambda_{exc} = 530$ nm.



8.16. Irudia: (a) MgAPO-11 laginen xurgapen (lerro etenak) eta fluoreszentzia (lerro jarraiak) espektoak altuerarekiko normalizatuta, koloratzaile bakarra kapsulatzen denean: AC/AEL (lerro urdinak), PY/AEL (lerro berdeak), and LDS 722/AEL (lerro gorriak). (b) CIE 1931 koordenatuen diagrama eta aurreko lau laginen fluoreszentzia igorpen CIE koordenatuak UV argiarekin kitzikatuta.

Esan bezala, koloratzaile anitzez osatutako AEL harrera-sisteman argi zuria igortzeko, fluoroforoen artean FRET energia transferitzeko prozesu jarraitua sustatu behar da. Beraz, akridina energia emaile unitate nagusi gisa hautatu da, fluoreszentzia etekin kuantiko handia eta molekula-tamaina txikia dituelako. Horri esker, koloratzaile kontzentrazio handia lortu daiteke harrera-sisteman. Izan ere, FRET prozesu eraginkorra ziurtatzeko emaile:hartzaile proportzio nahiko handiak hobesten dira (50:1 gomendatzen da).²⁷

Lehenengo energia-transferentzia etaparako, PY koloratzailea aukeratu da hartzaile. Aipatzekoa da aurreko ikerketetan frogatu zela AC eta PY-ren arteko FRET prozesua MgAPO-11n egituran; hau da, AC-PY/AEL sisteman eraginkorra sela. Prozesu horretan lagungarri izan ziren hiru faktore garrantzitsuenak azpimarratu daitezke: ACH^+ emailearen igorpen bandaren eta PY hartzailearen xurgapen bandaren arteko espektoen gainezarpen esanguratsua (8.16. Irudia); emailearen fluoreszentzia etekin kuantiko handia eta erdibizitza denbora luzea; eta azkenik, inguruko molekulen artean hartzaileak aurkitzeko probabilitate handia.²⁷

PY unitate hori azken etapan LDS 722 molekulei energia transferitzeko ere erabiliko da. LDS 722-ren ICT xurgapen banda zabalak, hain zuzen igorpen gorria erdiesteko xurgapen banda eraginkorrena dena (7.2. Atala), PY/AEL igorpen bandarekin ondo gainjartzen da (8.16. Irudia). Hala ere, aipatzekoa da ICT-ren banda hori AC/AEL sistemaren fluoreszentiarekin ere gainjartzen dela, eta horrek aukera ematen du energia zuzenean AC-tik LDS 722 unitatera transferitzeko. Bestalde, LDS 722 UV argiaren bidez ere kitzika daiteke, nahiz eta, esan bezala, kitzikapen uhin-luzera hori ez den eraginkorrena koloratzaile horrentzako.²⁵ Hala ere, FRET kateak partziala izan behar duenez sisteman espekro osoko argia sortu ahal izateko; era horretan, prozesuan efizientzia galduz gero, espekroaren banda gorrian argia ondo jasotzea bermatzen da.

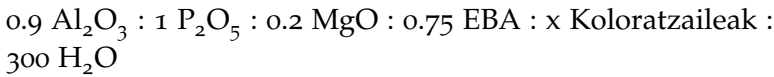
Beraz, garatu nahi den materialaren ondoriozko igorpenak hiru koloratzaileen arteko FRET kanalak aldi berean kontuan hartzen dituzenez, funtsezkoa da AEL kanaletan aldi berean kapsulatutako koloratzaileen proportzio erlatiboa optimizatzea.

8.2.2 *Aldi berean kapsulatutako koloratzaileen arteko energia-transferentzia*

Esperimentalki, ez da lan erraza matrize ez-organikoan *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez isolatutako koloratzaile baten txertatze-maila iragartzea. Gainera, sintesigelera koloratzaile nahasketa bat gehitzen denean, hain zuzen ere hemen aztertuko den kasua, are zailagoa da buxatutako koloratzaileen proportzio erlatiboak optimizatzea. Hortaz, erantsitako kantitateak kontrolatzea ezinbestekoa da. Ohiko parametroez gain (disolbagarritasuna adibidez), koloratzaileak elkarren artean lehiatzen dute eta beste molekulen sarrera erraztu/eragotzi dezakete. Beraz, gerta daiteke erlazio zuzenik ez egotea gelera hasieran gehitutako koloratzaile kantitatearen eta kristalizatu ondoren partikuletan aurkitutako koloratzaile kantitatearen artean. Hori dela eta, sintesi-gelean gehitu beharreko koloratzaile bakoi-

tzaren proportzio egokiak aurkitzea saiakuntza eta errore kontua bilakatzen da askotan.

Hiru koloratzaileak txertatuz konposizio hoberena aurkitzeko, ondorengo konposizio molar orokorra erabili zen:



Sintesi-gelean aldaketa sistematikoak egin ziren, beti ere koloratzaile kopuru totala konstante mantenduta, $x = 0.024$ izanik, eta fluoroforoen arteko proportzio erlatiboak aldatu ziren. Gelak presiopean (autogenoa) berotu ziren, erregimen estatikoan, 24 h orduz eta 160 °C-an, zati esperimentaleko 4.2. [Atalean](#) azalduetako prozedura jarraituz. Sintesi-gelen pH balioak 4-5 artekoak izan ziren.

8.6. Taulan ageri dira *Bahe molekularren* taldean, CSIC-eko (Madril) *Katalisi eta Petroleokimika Institutuan* sintetizatutako lagin adierazgarrienak. M₃/MgAEL izenak Mg-z dopatutako AEL matrizea adierazten du hiru koloratzaileen nahasketarekin. Sintesi-geleko koloratzaileen erlazio erlatiboa parentesi artean adierazi da, lagin izen bakoitzaren zenbakia-rekin batera. Adibidez, 2. laginaren koloratzaile erlazioa 5:1:1 da, hau da, 5 AC, 1 PY eta 1 LDS 722. Koloratzaileen kopuru osoa 0.024 dela kontuan hartuta, AC, PY eta LDS 722 koloratzaileen erantsitako proportzioa, hurrenez hurren, ondorengoa da: 0.018, 0.003 eta 0.003.

Ondoriozko materialen ezaugarri guztiak teknika espektroskopikoen bidez karakterizatu dira, eta lagin guztien igorpen kolorea esperimentu kromatikoen bidez zehaztu dira (**8.6. Taulako** CIE koordinatuak), horien igorpenak argi zuri puruaren koordinatuetatik ($x = 0.03$ eta $y = 0.03$, 1931 diagrama) gertu dauden egiazatzeko.

Koloratzaile guztien kargak kuantifikatzea ez da lan erraza izan, koloratzaileen xurgapen bandak gainezarri egiten baitira disoluzioan. Gainera, ez da inolako korrelaziorik lortu koloratzaile bakoitzaren txertatze mailaren (MgAPO-11 egituran) artean eta sintesi-gelera gehitutako hasierako proportzioaren artean (**8.6. Taula**). Adibidez, lehenengo saiakerari dagokionez, M₃/MgAEL-1 laginean, sintesi-gelera koloratzaileak proportzio berean gehitu ziren ($x = 0.008$). Ai-

8.6. Taula: Koloratzaile bakoitzak hasierako sintesi-gelean duen proportzio erlatiboa (laginen zenbakien ondoan gehitu dira parentesiar artean, AC : PY : LDS 722 ordenean), AEL egituran buxatutako koloratzailearen azken kantitatea, mmol-etan 100 g hautsarekiko, fluoreszentzia etekin kuantikoa (ϕ_{fl} , $\lambda_{exc} = 530$ nm), Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) koordenatuak, eta lagin bakoitzari dagokion igorpen totalaren Kolore Tenperatura Korrelazionatuaren (CCT) zenbakia, Kelvin gradutan adierazia.

Lagina (koloratzaile proportzioa)	Koloratzaile kantitatea AEL-n (mmol/100g)			ϕ_{fl}	CIE (x, y)	CCT (K)
(AC: PY: LDS22)	AC	PY	LDS 722			
M ₃ /MgAEL-X						
1 (1:1:1)	3.19	0.14	0.09	0.08	0.42, 0.41	3350
2 (5:1:1)	7.44	0.02	0.79	0.07	0.31, 0.32	6750
3 (4:2:1)	6.94	0.08	0.45	0.10	0.32, 0.34	6070
4 (3:1:1)	8.26	0.06	0.55	0.17	0.34, 0.34	5170
5 (3:1:2)	9.49	0.06	0.64	0.04	0.35, 0.32	4600

tzitik, koloratzaileen azken kontzentrazio zenbatetsia 3.19 mmol AC, 0.14 mmol PY eta 0.09 mmol LDS 722 izan dira, 100 gramo lagin hautsarekiko (8.6. Taula). Horrek guztiak iradokitzen du AEL harrera-sistemaren nanoporoetan kapsulatu beharreko koloratzaileen artean lehia handia dagoela. Izan ere, bertan, akridina koloratzailearen barneraketa nabarmen hobesten da beste biek alderatuta. Izan liteke, molekula horren tamaina txikiagoa dela eta, poroen barnean errazago sartzea, edota molekularen izaera ezberdinagatik kanalen barnealdeko hormekin afinitate handiagoa izatea.

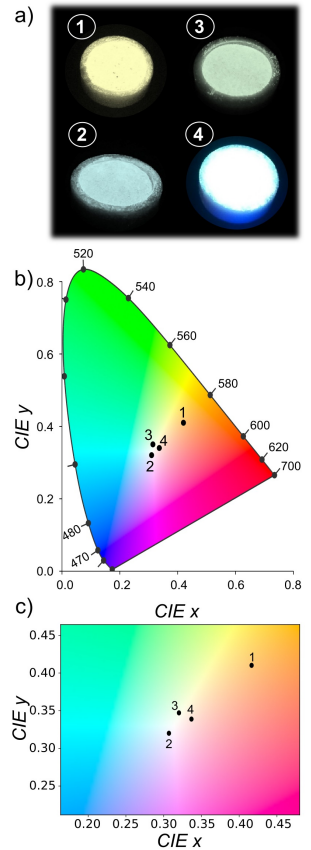
Hala ere, koloratzaileak edozein proportziotan sartuta ere, AEL-ren egitura ez da aldatzen. Prestatutako lehen materialaren kasuan, M₃/MgAEL-1 lagina, igorpen horixka bat lortu da (8.17a. Irudia), CIE koordenatu kromatikoen bidez berretsia (8.6. Taula, 8.17b-c Irudia) eta kolore urdin tonalitatean gabezia du. CIE koordenatu horietatik abiatuz

3350 K-ko kolore temperatura (CCT) balioa lortu da.¹¹⁴ (8.18. Irudia). Balio hori “zuri bero” eremuan kokatzen da, hau da, kolore laranja atseginetik horixka-zuri kolorera doana, bereziki logeletarako, egongeletarako eta jatetxeko lumina-rietarako egokia, adibide batzuk aipatzearren.

Argi zuri purutik hurbilago dagoen igorpen sistema lortzeko, espektro elektromagnetikoaren eremu osoan zehar igorpen intentsitatea mantendu behar da. Hortaz, hurrengo saiakeran, M₃/MgAEL-2 laginean, urdinean igortzen duen AC koloratzailearen (lehen emalea hiru koloratzaileko sistemaren FRET katean) kopurua nabarmen handitu zen, PY eta LDS 722-rena baino 5 aldiz gehiago proportzioan (8.6. Taula).

Aurreko probarekin alderatuta, lortutako AC-ren kontzentrazioa bikoitza baino handiagoa izan da (7.44 vs 3.19 mmol koloratzaile/100 g lagin-hautsarekiko, 8.6. Taula). Gainerako konposatuei dagokienez, bitxia bada ere, LDS 722 koloratzailea PY baino askoz gehiago sartu da, baita 1. laginarekiko ere (8.6. Taula). Fenomeno experimental hori, MgAPO egituraren txertatzeko PY eta LDS 722 koloratzaileen arteko lehia gogorrari egotz dakiok. AC-ren kantitatea PY-rena baino askoz handiagoa denean, azken horren txertaketa LDS 722 molekulengatik oztopatua egon daiteke. Izan ere, PY-ren altuera dimentsioak (ardatz molekular nagusiarekiko perpendikularra) handiagoak dira AC eta LDS 722-renak baino (8.15. Irudia). Hori horrela, PY-ren doikuntza estuagoa lortzen da AEL nanokanaletan, baina bere barneraketa, aldiz, zailagoa bihurtzen da.

AC kopuru handiagoa sartzea lortu denez, M₃/MgAEL-2ren igorpen fluoreszenteak zuri purutik hurbilago dauden CIE koordinatuak ditu (8.17b-c Irudia) UV argiarekin kitzikatuta, baina tonua zertxobait urdinxka da (8.17a. Irudia). Horren ondorioz, CCT handi samarra lortu da (6750 K, 8.6. Taula) eta “zuri freskoa” deritzonaren eremuan kokatzen da. Kolore hori eguneko argiaren parekoa da, baina itxura urdinxka-zuria du eta distira handiagoa behar denean erabiltzen da, hala nola pabiloi industrialetan, garajeetan, dendetan edo arte lantegitan. Hala ere, oraindik fluores-



8.17. Irudia: (a)

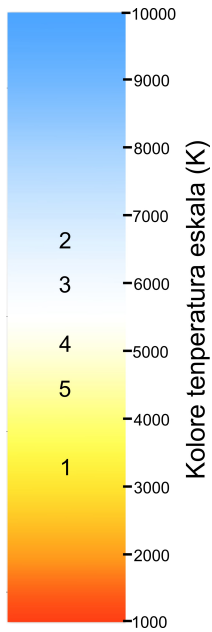
Hauts laginak (M₃/MgAEL-1etik to M₃/MgAEL-4ra) UV argiarekin kitzikatuta eta fluoreszentsia igorpenei dagozkien CIE koordinatuak 1931 diagraman, (b) eskala estandarrean eta (c) eskala handiagoan. Laginen koloreak 1 = zuri beroa, 2 = zuri freskoa, 3 = zuri freskoa eta 4 = zuri neutroa dira, hurrenez hurren.

zentzia etekin kuantiko txikiegia du aplikazio optikoetan erabili ahal izateko ($\phi_{fl} \leq 0.10$ 1-2 laginetan).

Arestian aipatu bezala, PY-k portaera duala du sistema hibridoan, alde batetik AC-tik datorren energiaren hartzaile gisa jarduten du, eta bestetik emaile gisa jokatzen du eta energia LDS 722-ri transferitzen dio. Beraz, emisio berdearen ekarpen handixeagoa lortzeko eta azken entitate igorle gorriranzko energia-transferentzia hobetzeko, PY-ren kantitate erlatiboa sintesi-gelean handitu egin zen LDS 722-rekiko (0.007 PY eta 0.003 LDS 722) hurrengo saiakeran. M₃/MgAEL-3 lagina (8.6. Taula) 4AC: 2PY: 1LDS 722 proportzioekin prestatu zen eta sintesi-gelean dagoen AC kantitatea pixka bat murriztu zen ($x = 0.014$), gelaren igorpen kolorea eremu urdinetik kanpo ateratzea helburu. Kasu horretan, material hibridoaren argi fluoreszentea ez dago nahi den igorpen zuri purutik urrun eta aurreko laginek baino eraginkortasun handiagoa du ($\phi_{fl} = 0.10$). Lortutako CCT zenbakia 6070K da. Lagina "argi hotzaren" aldean sartzen da (8.6. Taula, 8.18. Irudia). Horrek adierazten du aurrekoarekin alderatuta hobea dela, nahiz eta oraindik ere argi zurian tonu zertxobait urdinxka duen.

8.18. Irudia:

Prestatutako M₃/MgAEL-X laginen kolore-temperatura (CCT) korrelazionatuak.



Azken emaitzak kontuan hartuta, M₃/MgAEL-4 laginarekin egindako hurrengo saiakeran aldaketa txiki batzuk egin ziren koloratzaileen proportzio erlatiboetan. AC koloratzaile kantitatea konstante mantendu zen ($x = 0.014$), baina PY pixka bat gutxiago erabili zen 3. laginarekin alderatuta (0.005 PY eta 0.005 LDS 722); hau da, 3 AC:1 PY:1 LDS 722 proportzioak gehitu ziren hasierako gelean. Lagin horretan sartutako koloratzaileen azken kantitate zenbatesiak 8.26 mmol AC, 0.06 mmol PY eta 0.55 mmol LDS 722, 100 gramo lagin-hautsarekiko (8.6. Taula) izan dira, 138:1:9 proportzioari dagokiona. Izan ere, sistema horretan argi zuri puruaren igorpena lortu da argi ultramorearekin kitzikaituta (ikus CIE koordenatuak 8.6. Taulan eta 8.17. Irudian). Erlazio hori oso ona izan da, batez ere emaile nagusiaren (AC) eta hartzailearen (PY) arteko proportzioa askoz handiagoa izan delako. Gainera, ez da ahaztu behar akridinak ere LDS 722-ren emaile jokatzen. Hala, FRET prozesu era-

ginkorra sustatu da eta ondorioz, argi zuria sortzea bermatu da.²⁷

Igorpen zuri hori espektro ikusgaiaren eremu urdinean (480 nm), berdean (540 nm) eta gorrian (670 nm) oso antzeko igorpen intentsitateen emaitza da; eta intentsitate horiek kapsulatutako koloratzaile bakoitzaren ezaugarri dira (8.19. Irudia). Gainera, frogatu da fluoreszentzia etekin kuantiko handiena duen sistema izan dela (% 17 ingurukoa) lan honetan deskribatutako horien guztien artean (8.6. Taula). Dagoen CCT zenbakiaren arabera, kolore zuri neutro bezala definitzen da. Argi zuri distiratsua du, leku asko argiztatzeko aproposa, hala nola sukaldeak, komunak, bulegoak, gelak edo ospitaleak.

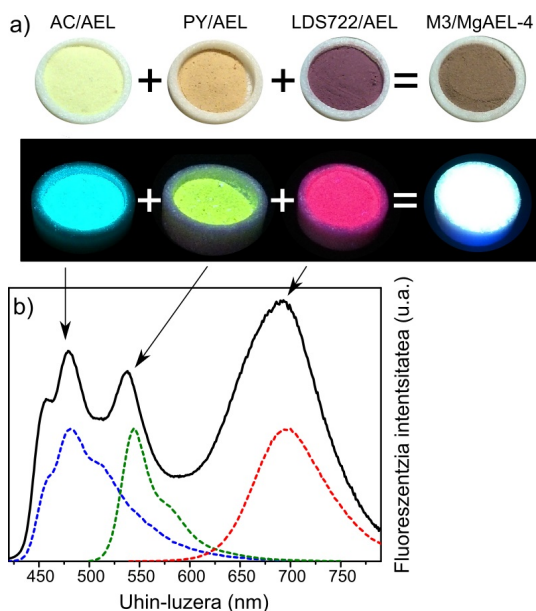
1. laginaren kolore horixkara iritsi gabe argi epelagoa lortzea izan zen hurrengo helburua. Hala, igorpen zuri tonalitate desberdineko lagin-multzo egokia izateko, lagin berri bat prestatu zen (M₃/MgAEL-5) LDS 722 kantitate handiagoarekin 4. laginarekin alderatuta (3 AC:1 PY:2 LDS 722 sintesi-gelean, 8.6. Taula)

Laginak argi zuri igorpen neutroa (CCT = 4600 K) du. Aurreko lagina baino pixka bat beroagoa (8.18. Irudia) da, baina fluoreszentzia etekin kuantiko txikiagoa du (8.6. Taula). Jaitsiera hori LDS 722 koloratzailearen kontzentrazio handiagoarekin lotuta egon liteke (8.6. Taula). Izan ere, koloratzaile hori UV argiaren bidez ere kitzika daiteke (8.16. Irudia), eta horrela, lokalki kitzikatutako egoera gehiago populatzen da. Hala ere, egoera horren fluoreszentiaren etekina askoz txikiagoa da ICT egoera zuzenean kitzikatzen denean baino ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$, *ingeleseko bertsioan*), eta beraz, fluoreszentzia orokorraren etekin kuantikoa jaisuten lagun dezake.

Laburbilduz, UV argiztapenarekin argi zuria igortzen duen material hibrido onena hasierako gel konposizio honen bidez lortu da:

0.9 Al₂O₃ : 1.0 P₂O₅ : 0.2 MgO : 0.75 EBA : 0.0144 AC : 0.0048 PY : 0.0048 LDS 722 : 300 H₂O

hasierako gelean 3 AC: 1 PY: 1 LDS 722 koloratzaile proportzio erlatiboak erabilia.



8.19. Irudia: (a) Laginen benetako irudiak, koloratzaile horietako bakoitza bakarrik (AC, PY eta LDS 722) MgAPO-11 egituraren kapsulatzen denean, eta hiru koloratzaileak barne hartzen dituen lagin optimizatua (M3/MgAPO-4), argi naturalarekin (goian) eta UV argiztapenarekin (behean). (b) M3/MgAEL-4 lagin hautsaren igorpen espektroak UV (325-375 nm) argiarekin kitzikatuta.

Ikusitako emaitzen arabera, oso zaila da sintesi baldintza onenak aurreikustea eta hasierako gelera erantsi beharreko koloratzaile proportzioak zehaztea. Edonola ere, argi zuria igortzen duen material solidoa lor daiteke, fluoreszentzia ahalmen handi samarrarekin, sintesi-gelean aldaketa txiki batzuk eginez. Beraz, konposatu fluoreszenteen proportzioen analisi arrazionalaren bidez frogatu da prozesua erraz modula daitekeela argi zuri beroa edo hotza lortzeko; alegia, LDS 722 kantitatea handituz lehenengoan eta AC, aldiz, bigarrean.

8.2.3 Ondorioak

Espektrorik elektromagnetikoaren eremu urdinean (AC), berdean (PY) eta gorrian (LDS 722) igortzen duten koloratzaileak arrazionalki aukeratuta eta hiru horiek, norabide baka-

rreko kanalak dituen magnesio aluminofosfato AEL zeolita egitura (MgAPO-11n) aldi berean buxatuta, UV kitzikapenarekin argi zuri eraginkorra igortzen duen egoera solidoko sistema bat lortu da. Azken kolorea zeotipoaren poroen espazio murriztuan sendo kapsulatutako koloratzailen arteko energia-transferentzia prozesu partzialen ondorio da. Gainera, kolore igorpena erraz doi daiteke hasierako sintesi-gelera erantsitako proportzio erlatiboekin jolastuz, beti ere behar den argiztapen motaren arabera. Horrela, koloratzaile emaile eta hartzailearen proportzioetan aldaketa txikiak eginez argia erraz modulatu daiteke, argi zuri beroagoa edo hotzagoa lortzeko.

Laburbilduz, metodo erraza eta nahiko azkarra aurkeztu da, argi zuria igortzen duten material hibridoak fabrikatzeko. Gainera, material horien unitate organikoak, zahartze eta degradazio efektuetatik babestu dira matrize ez-organikoak eskaintako zurruntasuna dela eta. Ondorioz, etorkizuneko aplikazio komertzialetan erabiltzeko proposak izan daitezke.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Pansare, V. J.; Hejazi, S.; Faenza, W. J.; Prud'homme, R. K. Review of long-wavelength optical and NIR imaging materials: contrast agents, fluorophores, and multifunctional nano carriers. *Chemistry of materials* **2012**, *24*, 812-827.
- (2) Li, L.; Dong, X.; Li, J.; Wei, J. A short review on NIR-II organic small molecule dyes. *Dyes and Pigments* **2020**, *183*, 108756.
- (3) Du, Y.; Liu, X.; Zhu, S. Near-infrared-II cyanine/polymethine dyes, current state and perspective. *Frontiers in Chemistry* **2021**, *9*, 718709.
- (4) Escobedo, J. O.; Rusin, O.; Lim, S.; Strongin, R. M. NIR dyes for bioimaging applications. *Current opinion in chemical biology* **2010**, *14*, 64-70.
- (5) Stoyanov, S., Probes: dyes fluorescing in the NIR region non *Near-infrared applications in biotechnology*; CRC Press: 2020, orrk. 35-93.
- (6) Kim, K. H.; Singha, S.; Jun, Y. W.; Reo, Y. J.; Kim, H. R.; Ryu, H. G.; Bhunia, S.; Ahn, K. H. Far-red/near-infrared emitting, two-photon absorbing, and bio-stable amino-Si-pyronin dyes. *Chemical science* **2019**, *10*, 9028-9037.
- (7) Kothavale, S.; Sekar, N. Methoxy supported, deep red emitting mono, bis and tris triphenylamine-isophorone based styryl colorants: synthesis, photophysical properties, ICT, TICT emission and viscosity sensitivity. *Dyes and Pigments* **2017**, *136*, 116-130.
- (8) Abeywickrama, C. S.; Wijesinghe, K. J.; Stahelin, R. V.; Pang, Y. Bright red-emitting highly reliable styryl probe with large stokes shift for visualizing mitochondria in live cells under

- wash-free conditions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *285*, 76-83.
- (9) Zarins, E.; Jubels, J.; Kokars, V. *non Advanced Materials Research*, 2011; bol. 222, orrk. 271-274.
- (10) Cho, B. R.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Song, Y.-S.; Lee, Y.-K.; Jeon, S.-J.; Choi, J. H.; Lee, H.; Cho, M. Two photon absorption properties of 1, 3, 5-tricyano-2, 4, 6-tris (styryl) benzene derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 10039-10045.
- (11) Dahal, D.; Ojha, K. R.; Pokhrel, S.; Paruchuri, S.; Konopka, M.; Liu, Q.; Pang, Y. NIR-emitting styryl dyes with large Stokes' shifts for imaging application: From cellular plasma membrane, mitochondria to zebrafish neuromast. *Dyes and Pigments* **2021**, *194*, 109629.
- (12) Gao, F.-W.; Zhong, R.-L.; Xu, H.-L.; Su, Z.-M. Intra-and intermolecular charge transfer in a novel dimer: cooperatively enhancing second-order optical nonlinearity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 25472-25478.
- (13) Li, B.; Tong, R.; Zhu, R.; Meng, F.; Tian, H.; Qian, S. The ultrafast dynamics and nonlinear optical properties of tribranched styryl derivatives based on 1, 3, 5-triazine. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10705-10710.
- (14) Huang, J. Y.; Lewis, A.; Loew, L. Nonlinear optical properties of potential sensitive styryl dyes. *Biophysical journal* **1988**, *53*, 665-670.
- (15) Millard, A. C.; Jin, L.; Wuskell, J. P.; Lewis, A.; Loew, L. M. Sensitivity of second harmonic generation from styryl dyes to transmembrane potential. *Biophysical journal* **2004**, *86*, 1169-1176.
- (16) Mártire, D.; Massad, W.; Montejano, H.; Gonzalez, M.; Caregnato, P.; Villata, L.; García, N. Properties of singlet-and triplet-excited states of hemicyanine dyes. *Chemical Papers* **2014**, *68*, 1137-1140.

-
- (17) Kim, J.; Lee, M.; Yang, J.-H.; Choy, J.-H. Photophysical Properties of Hemicyanine Dyes Intercalated in Na- Fluorine Mica. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 1388-1392.
 - (18) Lee, Y.; Lee, M. Volume Increment Effect on the Photoisomerization of Hemicyanine Dyes in Oligo (ethylene glycol) s. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 12878-12883.
 - (19) Jee, A.-Y.; Bae, E.; Lee, M. Internal motion of an electronically excited molecule in viscoelastic media. *The Journal of chemical physics* **2010**, *133*, 014507.
 - (20) Jee, A.-Y.; Lee, M. Excited-State Dynamics of a Hemicyanine Dye in Polymer Blends. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 793-795.
 - (21) Takashima, Y.; Martínez, V. M.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Shimomura, S.; Uehara, H.; Nakahama, M.; Sugimoto, K.; Kitagawa, S. Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework. *Nature communications* **2011**, *2*, 1-8.
 - (22) Martínez-Martínez, V.; Corcóstegui, C.; Prieto, J. B.; Gartzia, L.; Salleres, S.; Arbeloa, I. L. Distribution and orientation study of dyes intercalated into single sepiolite fibers. A confocal fluorescence microscopy approach. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 269-276.
 - (23) Gartzia-Rivero, L.; Banuelos-Prieto, J.; Martínez-Martínez, V.; Lopez Arbeloa, I. Versatile photoactive materials based on zeolite L doped with laser dyes. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 61-70.
 - (24) Martínez-Martínez, V.; García, R.; Gómez-Hortigüela, L.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Modulating Dye Aggregation by Incorporation into 1D-MgAPO Nanochannels. *Chemistry–A European Journal* **2013**, *19*, 9859-9865.
 - (25) Sola-Llano, R.; Martínez-Martínez, V.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Formation of a nonlinear optical host-guest hybrid material by tight confinement of LDS 722 into aluminophosphate 1D nanochannels. *Chemistry–A European Journal* **2016**, *22*, 15700-15711.

- (26) García, R.; Martínez-Martínez, V.; Sola Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Pérez-Pariente, J. One-dimensional antenna systems by crystallization inclusion of dyes (one-pot synthesis) within zeolitic MgAPO-36 nanochannels. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 24063-24070.
- (27) Martínez-Martínez, V.; García, R.; Gómez-Hortigüela, L.; Sola Llano, R.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I. Highly luminescent and optically switchable hybrid material by one-pot encapsulation of dyes into MgAPO-11 unidirectional nanopores. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 205-211.
- (28) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*; Elsevier: 2007.
- (29) Weiß, Ö; Loerke, J; Wüstefeld, U; Marlow, F; Schüth, F Host-Guest Interactions and Laser Activity in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ /Laser Dye Composites. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *167*, 302-309.
- (30) García, R.; Martínez-Martínez, V.; Gómez-Hortigüela, L.; Arbeloa, I. L.; Pérez-Pariente, J. Anisotropic fluorescence materials: Effect of the synthesis conditions over the incorporation, alignment and aggregation of Pyronine Y within MgAPO-5. *Microporous and mesoporous materials* **2013**, *172*, 190-199.
- (31) Sola-Llano, R.; Fujita, Y.; Gómez-Hortigüela, L.; Alfayate, A.; Uji-i, H.; Fron, E.; Toyouchi, S.; Pérez-Pariente, J.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. One-directional antenna systems: Energy transfer from monomers to J-Aggregates within 1D nanoporous aluminophosphates. *Acs Photonics* **2017**, *5*, 151-157.
- (32) Sola-Llano, R.; Gartzia-Rivero, L.; Oliden-Sánchez, A.; Banuelos, J.; Arbeloa, I. L.; Martínez-Martínez, V., Dye encapsulation into one-dimensional zeolitic materials for optical applications non *Chemistry of Silica and Zeolite-Based Materials*; Elsevier: 2019, orrk. 229-248.

-
- (33) Oliden-Sánchez, A.; Sola-Llano, R.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V. Enhancement of NIR emission by a tight confinement of a hemicyanine dye within zeolitic MgAPO-5 nanochannels. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2018**, *17*, 917-922.
- (34) Maiman, T. H., *Stimulated optical radiation in ruby*; University of Chicago Press: 1960.
- (35) Waynant, R. W.; Ilev, I. K.; Gannot, I. Mid-infrared laser applications in medicine and biology. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2001**, *359*, 635-644.
- (36) Partovi, A.; Peale, D.; Wuttig, M.; Murray, C. A.; Zydzik, G.; Hopkins, L.; Baldwin, K.; Hobson, W. S.; Wynn, J.; Lopata, J.; Dhar, L.; Chichester, R.; H-J Yeh, J. High-power laser light source for near-field optics and its application to high-density optical data storage. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 1515-1517.
- (37) Wang, X.; Pang, Y.; Ku, G.; Xie, X.; Stoica, G.; Wang, L. V. Noninvasive laser-induced photoacoustic tomography for structural and functional in vivo imaging of the brain. *Nature biotechnology* **2003**, *21*, 803-806.
- (38) Vanwiggeren, G. D.; Roy, R. Communication with chaotic lasers. *Science* **1998**, *279*, 1198-1200.
- (39) Malinauskas, M.; Žukauskas, A.; Hasegawa, S.; Hayasaki, Y.; Mizeikis, V.; Buividas, R.; Juodkasis, S. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry. *Light: Science & Applications* **2016**, *5*, e16133-e16133.
- (40) Yao, J.; Wang, Y., *Nonlinear optics and solid-state lasers: advanced concepts, tuning-fundamentals and applications*; Springer Science & Business Media: 2012; bol. 164.
- (41) Suresh, S.; Ramanand, A.; Jayaraman, D.; Mani, P. Review on theoretical aspect of nonlinear optics. *Review on Advanced Materials Science* **2012**, *30*, 175-183.

- (42) Schneider, T., *Nonlinear optics in telecommunications*; Springer Science & Business Media: 2004.
- (43) Sain, B.; Meier, C.; Zentgraf, T. Nonlinear optics in all-dielectric nanoantennas and metasurfaces: a review. *Advanced Photonics* **2019**, *1*, 024002.
- (44) Agrawal, G. P., *Nonlinear fiber optics non Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*; Springer: 2000, orrk. 195-211.
- (45) Liu, W.; Liu, M.; Liu, X.; Wang, X.; Deng, H.-X.; Lei, M.; Wei, Z.; Wei, Z. Recent advances of 2D materials in nonlinear photonics and fiber lasers. *Advanced Optical Materials* **2020**, *8*, 1901631.
- (46) Cassan, E.; Grillet, C.; Neshev, D. N.; Moss, D. J. Nonlinear integrated photonics. *Photonics research* **2018**, *6*, 1-2.
- (47) Mohan, S.; Murugesan, P. New materials for diode pumped solid state lasers and its applications to medical photonics. *Asian Journal of Chemistry* **2006**, *18*, 3253.
- (48) Soljačić, M.; Ibanescu, M.; Johnson, S. G.; Fink, Y.; Joannopoulos, J. D. Optimal bistable switching in nonlinear photonic crystals. *Physical Review E* **2002**, *66*, 055601.
- (49) Nikogosyan, D. N., *Nonlinear optical crystals: a complete survey*; Springer Science & Business Media: 2006.
- (50) Mori, Y.; Sasaki, T. Development of new NLO borate crystals. *Bulletin of Materials Science* **1999**, *22*, 399-403.
- (51) Rode, M. N.; Mehsram, D. V., *Nonlinear optical crystals for laser*; Epyreal Publishing House: 2019.
- (52) Allakhverdiev, K.; Salayev, E. non *XIX International Symposium on High-Power Laser Systems and Applications 2012*, 2013; bol. 8677, orr. 867718.
- (53) He, G. S.; Tan, L. S.; Zheng, Q.; Prasad, P. N. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 1245-1330.

-
- (54) Lou, A. J.-T.; Marks, T. J. A twist on nonlinear optics: understanding the unique response of π -twisted chromophores. *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 1428-1438.
- (55) Drost, K. J.; Jen, A. K. Y.; Rao, V. P. Designing organic NLO materials. *Chemtech* **1995**, *25*, 16-25.
- (56) Kaino, T.; Tomaru, S. Organic materials for nonlinear optics. *Advanced Materials* **1993**, *5*, 172-178.
- (57) Yu, J.; Cui, Y.; Wu, C.; Yang, Y.; Wang, Z.; O'Keeffe, M.; Chen, B.; Qian, G. Second-order nonlinear optical activity induced by ordered dipolar chromophores confined in the pores of an anionic metal-organic framework. *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 10694-10697.
- (58) Ahmed, S.; Jiang, X.; Wang, C.; Kalsoom, U. e.; Wang, B.; Khan, J.; Muhammad, Y.; Duan, Y.; Zhu, H.; Ren, X.; Zhang, H. An Insightful Picture of Nonlinear Photonics in 2D Materials and their Applications: Recent Advances and Future Prospects. *Advanced Optical Materials* **2021**, *9*, 2001671.
- (59) Cerdán, L.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Banuelos, J.; López-Arbeloa, I. Singular laser behavior of hemicyanine dyes: unsurpassed efficiency and finely structured spectrum in the near-IR region. *Laser Physics Letters* **2012**, *9*, 426.
- (60) Kotik, J.; Newstein, M. Theory of LASER Oscillations in Fabry-Perot Resonators. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 178-186.
- (61) Lawrence, M.; Willke, B.; Husman, M.; Gustafson, E.; Byer, R. Dynamic response of a Fabry-Perot interferometer. *Journal of the Optical Society of America B* **1999**, *16*, 523-532.
- (62) Van Grondelle, R.; Dekker, J. P.; Gillbro, T.; Sundstrom, V. Energy transfer and trapping in photosynthesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* **1994**, *1187*, 1-65.
- (63) Demmig-Adams, B.; Stewart, J. J.; Burch, T. A.; Adams III, W. W. Insights from placing photosynthetic light harvesting into context. *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 2880-2889.

- (64) Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; Van Grondelle, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature chemistry* **2011**, *3*, 763-774.
- (65) Scholes, G. D.; Mirkovic, T.; Turner, D. B.; Fassioli, F.; Buchleitner, A. Solar light harvesting by energy transfer: from ecology to coherence. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9374-9393.
- (66) Croce, R.; Van Amerongen, H. Natural strategies for photosynthetic light harvesting. *Nature chemical biology* **2014**, *10*, 492-501.
- (67) Whang, D. R.; Apaydin, D. H. Artificial photosynthesis: Learning from nature. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 148-160.
- (68) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 40-48.
- (69) El-Khouly, M. E.; El-Mohsnawy, E.; Fukuzumi, S. Solar energy conversion: From natural to artificial photosynthesis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* **2017**, *31*, 36-83.
- (70) Chen, L.; Shenai, P.; Zheng, F.; Somoza, A.; Zhao, Y. Optimal energy transfer in light-harvesting systems. *Molecules* **2015**, *20*, 15224-15272.
- (71) Şener, M.; Strümpfer, J.; Hsin, J.; Chandler, D.; Scheuring, S.; Hunter, C. N.; Schulten, K. Förster energy transfer theory as reflected in the structures of photosynthetic light-harvesting systems. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 518-531.
- (72) Sapsford, K. E.; Berti, L.; Medintz, I. L. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4562-4589.
- (73) Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*; Springer: 2006.

-
- (74) Calzaferri, G.; Li, H.; Brühwiler, D. Dye-modified nanochannel materials for photoelectronic and optical devices. *Chemistry–A European Journal* **2008**, *14*, 7442-7449.
- (75) Huang, Y.; Qiu, F.; Chen, R.; Yan, D.; Zhu, X. Fluorescence resonance energy transfer-based drug delivery systems for enhanced photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, *8*, 3772-3788.
- (76) Stanisavljevic, M.; Krizkova, S.; Vaculovicova, M.; Kizek, R.; Adam, V. Quantum dots-fluorescence resonance energy transfer-based nanosensors and their application. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *74*, 562-574.
- (77) Anand, V.; Dhamodharan, R. White light emission from fluorene-EDOT and phenothiazine-hydroquinone based D- π -A conjugated systems in solution, gel and film forms. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 9741-9751.
- (78) Grivas, C.; Pollnau, M. Organic solid-state integrated amplifiers and lasers. *Laser & photonics reviews* **2012**, *6*, 419-462.
- (79) Duarte, F. J., *Tunable laser applications*; CRC press: 2008.
- (80) Yuan, L.; Lin, W.; Zheng, K.; Zhu, S. FRET-based small-molecule fluorescent probes: rational design and bioimaging applications. *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1462-1473.
- (81) Wen, Y.; Sheng, T.; Zhu, X.; Zhuo, C.; Su, S.; Li, H.; Hu, S.; Zhu, Q. L.; Wu, X. Introduction of red-green-blue fluorescent dyes into a metal-organic framework for tunable white light emission. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1700778.
- (82) Maiti, D. K.; Roy, S.; Baral, A.; Banerjee, A. A fluorescent gold-cluster containing a new three-component system for white light emission through a cascade of energy transfer. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 6574-6581.

- (83) Vijayakumar, C.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. RGB emission through controlled donor self-assembly and modulation of excitation energy transfer: A novel strategy to white-light-emitting organogels. *Advanced materials* **2009**, *21*, 2059-2063.
- (84) Denißen, M.; Hannen, R.; Itskalov, D.; Biesen, L.; Nirmalananthan-Budau, N.; Hoffmann, K.; Reiss, G. J.; Resch-Genger, U.; Müller, T. J. One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 7407-7410.
- (85) Rao, K. V.; Datta, K.; Eswaramoorthy, M.; George, S. J. Highly Pure Solid-State White-Light Emission from Solution-Processable Soft-Hybrids. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1713-1718.
- (86) Hu, D. D.; Lin, J.; Zhang, Q.; Lu, J. N.; Wang, X. Y.; Wang, Y. W.; Bu, F.; Ding, L. F.; Wang, L.; Wu, T. Multi-step host-guest energy transfer between inorganic chalcogenide-based semiconductor zeolite material and organic dye molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 4099-4104.
- (87) Yan, D.; Tang, Y.; Lin, H.; Wang, D. Tunable two-color luminescence and host-guest energy transfer of fluorescent chromophores encapsulated in metal-organic frameworks. *Scientific reports* **2014**, *4*, 1-7.
- (88) Sola-Llano, R.; Oviden-Sánchez, A.; Alfayate, A.; Gómez-Hortigüela, L.; Pérez-Pariente, J.; Arbeloa, T.; Hofkens, J.; Fron, E.; Martínez-Martínez, V. White Light Emission by Simultaneous One Pot Encapsulation of Dyes into One-Dimensional Channelled Aluminum phosphate. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1173.
- (89) Gómez-Hortigüela, L.; López-Arbeloa, F.; Cora, F.; Pérez-Pariente, J. Supramolecular chemistry in the structure direction of microporous materials from aromatic structure-directing agents. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13274-13284.

-
- (90) Gómez-Hortigüela, L.; López-Arbeloa, F.; Pérez-Pariente, J. Aggregation behavior of (S)-(-)-N-benzylpyrrolidine-2-methanol in the synthesis of the AFI structure in the presence of dopants. *Microporous and mesoporous materials* **2009**, *119*, 299-305.
- (91) Gómez-Hortigüela, L.; Pérez-Pariente, J.; Corà, F.; Catlow, C. R. A.; Blasco, T. Structure-directing role of molecules containing benzyl rings in the synthesis of a large-pore aluminophosphate molecular sieve: An experimental and computational study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 21539-21548.
- (92) Gómez-Hortigüela, L.; Corà, F.; Catlow, C. R. A.; Pérez-Pariente, J. Computational study of the structure-directing effect of benzylpyrrolidine and its fluorinated derivatives in the synthesis of the aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12097-12102.
- (93) Gómez-Hortigüela, L.; Corà, F.; Catlow, C. R. A.; Pérez-Pariente, J. Computational study of a chiral supramolecular arrangement of organic structure directing molecules for the AFI structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 486-493.
- (94) Corma, A.; Rey, F.; Rius, J.; Sabater, M. J.; Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **2004**, *431*, 287-290.
- (95) Martínez-Franco, R.; Sun, J.; Sastre, G.; Yun, Y.; Zou, X.; Moliner, M.; Corma, A. Supra-molecular assembly of aromatic proton sponges to direct the crystallization of extra-large-pore zeotypes. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, *470*, 20140107.
- (96) Boal, B. W.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Triptycene structure-directing agents in aluminophosphate synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *208*, 203-211.
- (97) Luo, Y.; Smeets, S.; Wang, Z.; Sun, J.; Yang, W. Synthesis and Structure Determination of SCM-15: A 3D Large Pore Zeo-

- lite with Interconnected Straight $12 \times 12 \times 10$ -Ring Channels. *Chemistry—A European Journal* **2019**, *25*, 2184-2188.
- (98) Kang, J. H.; Xie, D.; Zones, S. I.; Smeets, S.; McCusker, L. B.; Davis, M. E. Synthesis and characterization of CIT-13, a germanosilicate molecular sieve with extra-large pore openings. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 6250-6259.
- (99) Zi, W.-W.; Gao, Z.; Zhang, J.; Lv, J.-H.; Zhao, B.-X.; Jiang, Y.-F.; Du, H.-B.; Chen, F.-J. Designed synthesis of an extra-large pore zeolite with a 14-membered ring channel via supramolecular assembly templating approach. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *290*, 109654.
- (100) Zhang, C.; Kapaca, E.; Li, J.; Liu, Y.; Yi, X.; Zheng, A.; Zou, X.; Jiang, J.; Yu, J. An Extra-Large-Pore Zeolite with $24 \times 8 \times 8$ -Ring Channels Using a Structure-Directing Agent Derived from Traditional Chinese Medicine. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 6486-6490.
- (101) Jiang, J.; Xu, Y.; Cheng, P.; Sun, Q.; Yu, J.; Corma, A.; Xu, R. Investigation of extra-large pore zeolite synthesis by a high-throughput approach. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4709-4715.
- (102) Martínez-Franco, R.; Moliner, M.; Yun, Y.; Sun, J.; Wan, W.; Zou, X.; Corma, A. Synthesis of an extra-large molecular sieve using proton sponges as organic structure-directing agents. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 3749-3754.
- (103) Szemik-Hojniak, A.; Rettig, W.; Deperasińska, I. The forbidden emission of protonated proton sponge. *Chemical physics letters* **2001**, *343*, 404-412.
- (104) Szemik-Hojniak, A.; Balkowski, G.; Wurlpel, G. W.; Herbich, J.; van der Waals, J. H.; Buma, W. J. Photophysics of 1, 8-bis (dimethylamino) naphthalene in solution: Internal charge transfer with a twist. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 10623-10631.

-
- (105) Martínez-Franco, R.; Paris, C.; Moliner, M.; Corma, A. Synthesis of highly stable metal-containing extra-large-pore molecular sieves. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2016**, *374*, 20150075.
- (106) Pal, P.; Zeng, H.; Durocher, G.; Girard, D.; Giasson, R.; Blanchard, L.; Gaboury, L.; Villeneuve, L. Spectroscopic and photophysical properties of some new rhodamine derivatives in cationic, anionic and neutral micelles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *98*, 65-72.
- (107) Jose, J.; Ueno, Y.; Burgess, K. Water-soluble Nile blue derivatives: syntheses and photophysical properties. *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*, 418-423.
- (108) Chen, Z.; Ho, C. L.; Wang, L.; Wong, W. Y. Single-molecular white-light emitters and their potential WOLED applications. *Advanced Materials* **2020**, *32*, 1903269.
- (109) Tsao, J. Y. Solid-state lighting: lamps, chips, and materials for tomorrow. *IEEE Circuits and Devices Magazine* **2004**, *20*, 28-37.
- (110) Mukherjee, S.; Thilagar, P. Organic white-light emitting materials. *Dyes and Pigments* **2014**, *110*, 2-27.
- (111) Li, G.; Shinar, J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4, 4-bis (2, 2-diphenylvinyl)-1, 1-biphenyl. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 5359-5361.
- (112) Li, Y.; Rizzo, A.; Cingolani, R.; Gigli, G. Bright White-Light-Emitting Device from Ternary Nanocrystal Composites. *Advanced materials* **2006**, *18*, 2545-2548.
- (113) Lee, H. L.; Jang, H. J.; Lee, J. Y. Single molecule white emission by intra-and inter-molecular charge transfer. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 10302-10308.
- (114) McCamy, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application* **1992**, *17*, 142-144.

- (115) Wang, Z.-S.; Li, F.-Y.; Huang, C.-H.; Wang, L.; Wei, M.; Jin, L.-P.; Li, N.-Q. Photoelectric conversion properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes sensitized with hemicyanine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9676-9682.
- (116) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., *Molecular fluorescence: principles and applications*; John Wiley & Sons: 2012.
- (117) Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nature methods* **2008**, *5*, 763-775.

IV. Zatia

ONDORIOAK

Zati honetan, tesian zehar lortutako emaitzak eta ateratako ondorio garrantzitsuenak laburbiltzen dira.

 ONDORIOAK

Tesi honetan aurkeztutako emaitzek erakusten dute bideragarria dela koloratzaileak material zeotipikoen nanobarrunbe mugatuetan buxatzea, fluoroforo organikoetan prozesu fotofisiko berriak eta/edo hobetuak sustatzeko. Hala, “el-tze bakarrek” sintesi prozedura jarraituz (“one-pot” ize-nez ezagutzen dena) *kristalizazio-inklusio* metodoaren bidez aluminofosfato aproposetan arrazionalki hautatutako koloratzaileak sartzean, funtzio nabarmenak dituzten material hibrido fluoreszenteak zuzenean garatu dira, hala nola, linealki polarizatutako argiarekiko erantzun anisotropiko garrantzitsua, bigarren harmonikoaren sorkuntza, laser ekin-tza, igorpen sintonizagarria edo argi zuriaren igorpena.

Ondorengo lerroek tesi honetan garatutako sistema hibrido-oen ondorio eta aurkikuntza nagusiak laburtzen dituzte, erdietsitako emaitzetan oinarrituta.

- Sistema hibrido fotoaktiboak osatzen dituzten osagaien diseinu eta hautaketa egokia egitea funtsezkoa da bi osagaien arteko konbinazio perfektua lortzeko eta propietate fotofisikoak hobetzeko; hala nola, fluoreszentiaren etekin kuantikoa. Azken horrek, material fotoaktiboaren igorpen propietateak mugatuko ditu, eta beraz, ezaugarri erabakigarria izango da aplikazio-eremu aproposena zehazteko. Diseinuan kontuan hartu beharreko faktore garrantzitsuenak honako hauek dira: harrera nanokanalen izaera (kanalak edo gelaxkak) eta dimentsioak, eta koloratzaile apopilo-oen tamaina molekularra eta berezko propietateak.

Material hibrido fluoreszenteak zuzenean garatzen dira kristalizazio inklusio metodoarekin.

Apopilo organikoen eta harreren sistemen poroen arteko doikuntzaren garrantzia.

*Berotze-teknika
bakoitzaren
abantailak.*

*Brønsted azido
lekuen garrantzia
koloratzaile
kationikoak
barneratzeko.*

*Sintesi-gelean
aldaketak eginda
dentsitate optiko
handiko materialak
lortzen dira.*

*Buxaketak
koloratzaileen
ingurunea mugatzen
du.*

- Koloratzailez dopatutako material hibridoak ohiko berotze metodoen bidez nahiz mikrouhin labean presata daitezke. Metodo bat ala bestea erabiltzeak eragin nabarmena du materialaren partikula-tamainan; alegia, mikrouhin labeak azkar eta eraginkortasun handiz berotzen laguntzen du eta kristal txikiagoak sortzen ditu. Ohiko labeak, aldiz, kristal handi definituak sortzen ditu, aplikazio optikoetarako egokiak direnak.
- Aluminofosfato materialean ordezkapen isomorfikorako dopatzaile metalikoa aukeratzea funtsezkoa da koloratzaile kationikoen txertaketa sustatzeko. Metal ioniko horiek, euskarri ez-organikoan sortzen diren Brønsted azido lekuketan eragiten dute eta inguru-nearen polaritatea aldatzen dute. Horren ondorioz, koloratzaile kapsulatuaren kantitatea kontrola daiteke, eta materialaren azken propietateak modulatu, koloratzailearen kontzentrazioarekiko edota molekulen arteko distantziarekiko menpekotasun handia dagoen kasuetan.
- Hala, hasierako sintesi-gela doitu, dentsitate optiko handiko materialak (espezie fotoaktiboen karga handia) sor daitezke, hain zuzen ere, aplikazio optikoetarako egokiak direnak. Gainera, agregazio molekularrak eragiten dituen fenomeno kaltegarriak saihesten dira, materialaren igorpen ezaugarriak baldintzatu gabe, egitura ez-organikoen kanalek ezarritako espazio mugatua dela eta.
- Buxaduraren bidez ingurune mugatua sortzen da. Horrek, koloratzaile apopiloen geometria zuzentzen du eta ezaugarri optiko interesgarriak sortzen ditu. Bereziki, malgutasun handia eta barne-konbertsio prozesuak dituzten koloratzaileen buxadurak (esaterako, LDS 730, LDS 722, DMASBT eta 4-DASPI) kanal/poro estuko egituren barruan (adibidez, AFI, AEL eta CHA), molekulen konfigurazio oso zurrin

eta planarra bultzatzen du, eta fluoreszentzia etekin kuantikoak areagotzen ditu.

- Propietate optiko ez-linealen bilaketan, NLO propietate intrintsekoak dituzten koloratzaileak (bultza-tira izaera) eta norabide bakarreko kanalen egituren arteko konbinaketa perfektua dela frogatu da. Hala, koloratzaile molekulak kanaletan zehar lerrokatzen dira (kuantifikatutako dikroiko balio altuen bidez frogatua), eta sistema ez-zentrosimetrikoak sortzen dira. Horren ondorioz, bigarren harmoniko sorkuntza (SHG) duten koloratzailez dopatutako kristalak lortu dira. SHG sistemarik onena DMASBT/AEL material hibridoan erdietsi da, NIR argitik abiatuz maiztasuna bikoiztu eta argi ikusgaia sortzeko gai dena.
- Egoera solidoko laserrak lortzeko, ezinbestekoa da erresonantzia barrunbe gisa funtzionatuko duten partikula handi samarrak lortzea. Gainera, kristalek forma egokiak eta ertz definituak izan behar dituzte, bai eta koloratzaile karga handiak. Zehazki, diluitutako sintesi-gelek partikula tamaina handiak eragiten dituzte, izan ere, nukleazioa eta kristalen hazkundera gobernatzen baitute. Hala, mikrolaser ekintza arrakasta handiz lortu da DMASBT/AEL material hibridoan.
- Egitura-zuzentzaile agentea fotofisikoki aktiboa bada; hau da, molekula organiko aromatikoa bada, azken materialaren propietateak alda daitezke, eta hala, propietate fluoreszenteak erdietsi beste koloratzaile-rik gehitu behar izan gabe. Hain zuzen ere, hori izan da IFO egituraren kasua. Egitura horretan, DMAN molekula organikoa patroi gisa erabili da, eta igorpen urdin bizia lortu da, denbora igaro ahala aldatu egin dena, molekulen antolamendu/elkartze ezberdin baten ondorioz.
- Lan honetan erabilitako sintesi estrategiari esker, hainbat apopilo aktibo buxatu daitezke aldi berean eta ondorioz, antena artifizialak garatu daitezke. Sistema horien fluoreszentzia kolorea FRET prozesuen

Bultza-tira izaera duten koloratzaileak eta 1Dko kanalak dituzten egiturak ezin hobeak dira NLOrako.

Mikrolaserretan funtsezkoa da erresonantzia-barrunbe gisa jarduten duten kristal handiak lortzea.

SDA organiko aromatikoak azken propietate fotofisikoetan eragin dezakete.

probabilitatearen menpe dago, izan ere, zeotipo kanalen espazio murriztuan aldi berean buxatutako koloratzaileen artean jazo daitezken prozesuek baldintzatuko dute. Halaber, koloratzaileen antolamendua, kontzentrazioa eta proportzio erlatiboak funtsezkoak dira FRET prozesuen etekina hobetzeko, eta beraz, eragin zuzena dute sortzen den materialaren azken igorpen propietateetan:

Antena artifizialetan, azken fluoreszentzia FRET prozesuen oso menpe dago.

- Alde batetik, laser koloratzaile handienak, hala nola R123 (igorpen berdea) eta NB (igorpen gorria), DMAN patroiarekin batera (igorpen urdina) IFO matrizearen poro handietan (FRET pareak) txertatzean, hasierako egiturarekin alderatuta, igorpen propietate ezberdinak lortu dira (fluoreszentzia berdea edo gorria). Hala, espektroaren eremu ezberdinetan laser eraginkorrek garatzeko aukera ematen dute.

Garatutako bi sistema hibridoak FRET prozesuak sustatzearen ondorioz.

- Bestalde, hiru eraztuneko koloratzaile txikiagoak, hala nola akridinak, Y pironinak eta LDS 722 estirilo koloratzaileak, igorpen urdina, berdea eta gorria dituztenak, hurrenez hurren, AEL egituraren kanaletan proportzio egokian kapsulatu dira, eta argi zuri igorpen eraginkorra erdie-tsi da UV kitzikapen bidez. Gainera, igorpen kolorea erraz egokitu daiteke eta argi zuri epelagoa edo hotzagoa lortu behar den argiztapen motaren arabera, hasierako sintesi-gelean gehitutako proportzio erlatiboekin jokatzuz.

V. Zatia

ERANSKINA

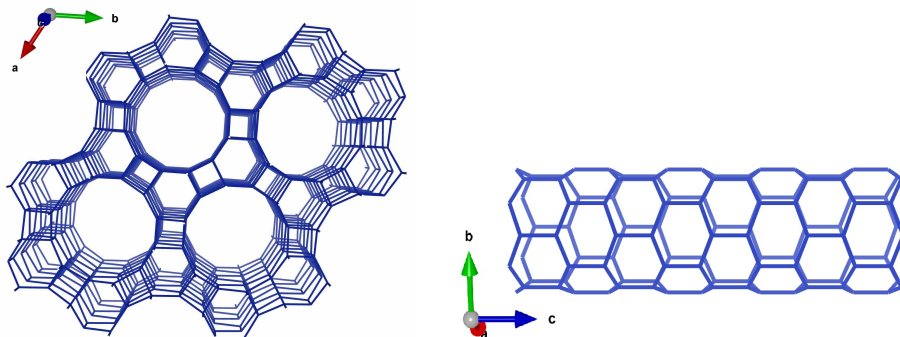
Tesiaren azken zati honetan, material osagarri guztia erantsi da; hala nola, erabilitako aluminofosfato egitura guztien informazioa jasotzen duen datu-basea, egindako sintesi guztien zerrenda eta kasu bakoitzerako erabilitako konposizio errealak, eta azkenik, aurkeztutako emaitzak egiaztatzeko beharrezko irudiak.



HARRERA KONPOSATUEN DATU-BASEA

Hurrengo orrialdeetan, tesi honetan hautatu diren zeotipo egitura motei buruzko informazio baliagarria jaso da.

A.1 AFI EGITURA MOTA



Izena eta kodearen jatorria:

- Aluminophosphate-five
- AlPO_4 -5 (five)
- AFI

Aurkikuntza urtea: 1987

Gelaxka idealaren datuak: hexagonala, $P6cc$, $a = 13.8 \text{ \AA}$, $c = 8.6 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $17.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Kanalak: $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}$

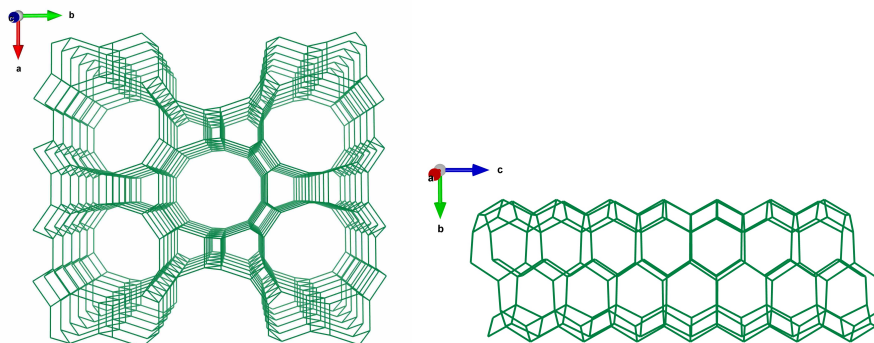
Eraztun handienaren tamaina: 12 MR

Dimentsionaltasuna: 1D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- LDS 730 / SAPO-5
- LDS 730 / MgAPO-5
- DMASBT / MgAPO-5

A.2 ATS EGITURA MOTA



Izena eta kodearen jatorria:

- MAPO-36 (thirty-six)
- ATS

Aurkikuntza urtea: 1992

Gelaxka idealaren datuak: ortorronbikoa, $Cmcm$, $a = 13.2 \text{ \AA}$, $b = 21.6 \text{ \AA}$, $c = 5.3 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $16.4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Kanalak: $6.5 \times 7.5 \text{ \AA}$

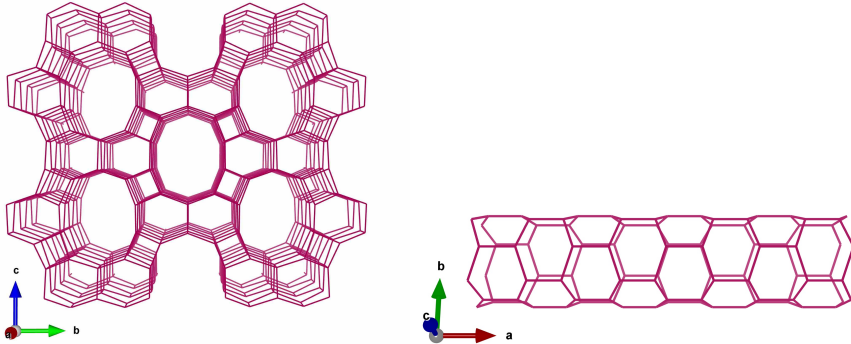
Eraztun handienaren tamaina: 12 MR

Dimentsionaltasuna: 1D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- DMSBT / MgAPO-36

A.3 AEL EGITURA MOTA



Izena eta kodearen jatorria:

- Aluminophosphate-eleven
- $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (eleven)
- **AEL**

Aurikuntza urtea: 1987

Gelaxka idealaren datuak: ortorronbiko, *Imma*, $a = 8.3 \text{ \AA}$, $b = 18.7 \text{ \AA}$, $c = 13.4 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $19.1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Kanalak: $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$

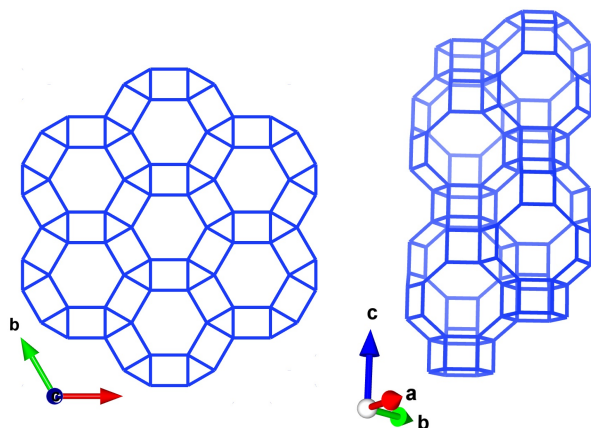
Eraztun handienaren tamaina: 10 MR

Dimentsionaltasuna: 1D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- LDS 722 / MgAPO-11
- DMASBT / MgAPO-11
- AC + PY + LDS 722 / MgAPO-11

A.4 CHA EGITURA MOTA



Izena eta kodearen jatorria:

- Chabazite
- CHA

Aurkikuntza urtea: 1978

Gelaxka idealaren datuak: trigonala, $R\bar{3}m$, $a = 13.7\text{\AA}$, $c = 14.8\text{\AA}$

Egituraren dentsitatea: $14.5 \text{ T}/1000 \text{\AA}^3$

Poroak: $3.8 \times 3.8 \text{\AA}$ (malgua denez balio hau alda daiteke)

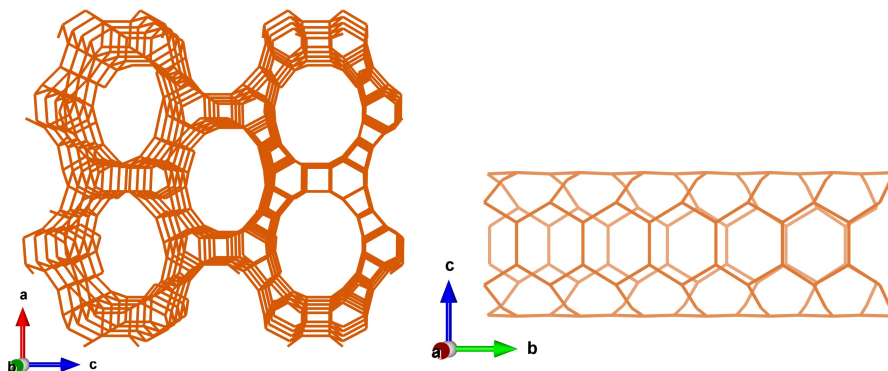
Eraztun handienaren tamaina: 8 MR

Dimentsionaltasuna: 3D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- 4-DASPI / MgAPO-34

A.5 IFO EGITURA MOTA

**Izena eta kodearen jatorria:**

- Instituto de **T**ecnologia **Q**uimica Valencia - fifty-one
- **ITQ**-51 (fifty-one)
- **IFO**

Aurrikuntza urtea: 2013

Gelaxka idealaren datuak: monoklinikoa, $P12_1/n1$, $a = 23.3 \text{ \AA}$, $b = 16.5 \text{ \AA}$, $c = 5.0 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $16.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Kanalak: $9.3 \times 10.6 \text{ \AA}$

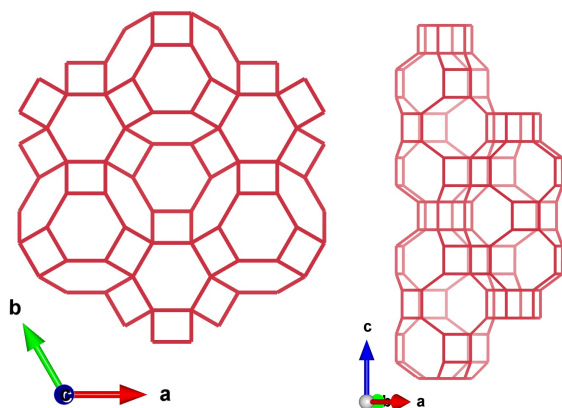
Eraztun handienaren tamaina: 16 MR

Dimentsionaltasuna: 1D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- R_{123} / MgITQ-51
- NB / MgITQ-51
- $R_{123} + \text{NB}$ / MgITQ-51

A.6 AFX EGITURA MOTA

**Izena eta kodearen jatorria:**

- Silico-Aluminophosphate-fifty-six
- SAPO-56 (fifty-six)
- AFX

Aurkikuntza urtea: 1994

Gelaxka idealaren datuak: hexagonala, $P6_3/mmc$, $a = 13.7 \text{ \AA}$, $c = 19.7 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $14.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Poroak: $3.4 \times 3.6 \text{ \AA}$

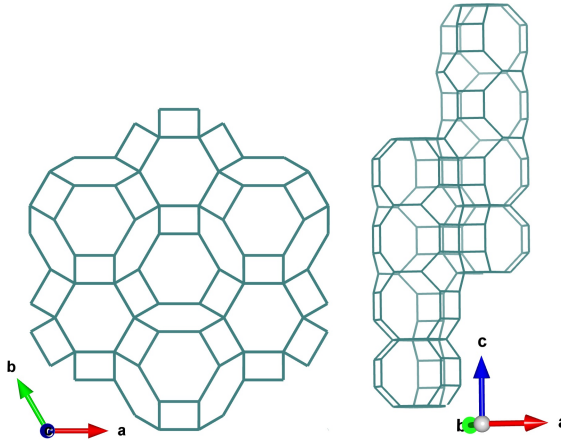
Eraztun handienaren tamaina: 8 MR

Dimentsionaltasuna: 3D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- ACY / SAPO-56
- ACO / SAPO-56
- ACY / MgAPO-56
- ACO / MgAPO-56

A.7 SWY EGITURA MOTA

**Izena eta kodearen jatorria:**

- University of Saint Andrews - twenty
- STA-20 (twent(y))
- SWY

Aurkikuntza urtea: 2017

Gelaxka idealaren datuak: trigonala, $P31c$, $a = 13.2 \text{ \AA}$, $b = 13.2 \text{ \AA}$, $c = 30.6 \text{ \AA}$

Egituraren dentsitatea: $15.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$

Kanalak: $4.0 \times 3.9 \text{ \AA}$

Eraztun handienaren tamaina: 8 MR

Dimentsionaltasuna: 3D

Egitura mota honekin sintetizatutako material hidridoak:

- LDS 751 / STA-20

B

SISTEMA GUZTIEN KONPOSIZIO MOLAR ZEHATZAK

Ondorengo tauletan (koloratzailez dopatutako) zeotipo guztien gel konposizio errealak adierazten dira.

- SAPO-5 (MW)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	TEA	H ₂ O
SiAFI-1	1.01	0.96	0.20	0.75	314.92
SiAFI-2	1.00	0.97	0.20	1.00	310.11
SiAFI-3	1.00	0.97	0.20	1.50	305.13
SiAFI-4	1.02	0.94	0.20	1.49	306.52
SiAFI-5	1.05	0.95	0.20	1.49	304.60
SiAFI-6	1.02	1.07	0.20	1.49	304.76

- LDS 730/ SAPO-5 (MW)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	TEA	LDS 730	H ₂ O
S1/SiAFI-3H	1.00	0.91	0.20	1.50	0.024	304.95
S1/SiAFI-4H	1.00	0.91	0.20	1.50	0.024	304.95
S1/SiAFI-5H	1.00	0.91	0.20	1.50	0.024	304.95
S1/SiAFI-6H	1.01	0.95	0.20	1.49	0.026	304.66

- MgAPO-5 (MW)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	TEA	H ₂ O
MgAFI-1	0.89	1.10	0.22	0.96	306.66
MgAFI-2	0.90	1.03	0.20	0.75	302.53
MgAFI-3	0.97	1.05	0.10	0.75	304.64
MgAFI-4	0.97	1.02	0.11	1.00	310.31

- LDS 730/ MgAPO-5 (MW)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	TEA	LDS 730	H ₂ O
S1/MgAFI-1L	0.91	1.11	0.21	1.00	0.009	305.61
S1/MgAFI-1H	0.90	1.03	0.20	1.00	0.024	304.76
S1/MgAFI-2L	0.90	1.08	0.20	0.75	0.010	305.16
S1/MgAFI-2H	0.91	1.05	0.20	0.75	0.024	304.76
S1/MgAFI-3L	0.95	0.97	0.10	0.75	0.008	305.57
S1/MgAFI-3H	0.95	0.98	0.11	0.75	0.024	305.95
S1/MgAFI-4L	0.95	1.03	0.10	1.00	0.009	313.78
S1/MgAFI-4M	0.95	1.00	0.11	1.00	0.016	304.65
S1/MgAFI-4H	0.95	1.09	0.10	1.00	0.024	305.57

- LDS 730/ MgAPO-5 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	TEA	LDS 730	H ₂ O
S1/MgAFI-2H'	0.91	1.00	0.21	0.74	0.024	304.74
S1/MgAFI-4H'	0.95	1.00	0.10	0.99	0.025	304.34

- MgAPO-11 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	DPA	H ₂ O
MgAEL-1	0.97	1.08	0.28	1.86	498.72

- LDS 722/ MgAPO-11 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	EBA	LDS 722	H ₂ O	2-propanola
S2/MgAEL-1	0.97	1.05	0.28	1.94	0.008	501.88	-
S2/MgAEL-2	0.94	1.00	0.10	0.98	0.008	300.63	-
S2/MgAEL-3	0.96	0.98	0.10	0.96	0.008	302.37	6.00
S2/MgAEL-4	0.96	1.00	0.10	0.97	0.008	500.01	-
S2/MgAEL-5	0.96	1.00	0.10	1.11	0.008	504.03	6.14

- DMASBT/MgAPO-11 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	SDA	DMASBT	H ₂ O
S3/MgAEL-1	0.90	1.00	0.20	0.75	0.025	300.11
S3/MgAEL-2	0.90	1.02	0.20	0.97	0.024	300.42
S3/MgAEL-3	0.89	1.00	0.20	1.48	0.024	300.38
S3/MgAEL-4	0.95	1.02	0.10	0.74	0.024	300.10
S3/MgAEL-5	0.95	0.99	0.10	1.00	0.024	300.85
S3/MgATS-1	0.91	0.98	0.20	0.80	0.024	299.59
S3/MgATS-2	0.90	1.01	0.20	0.98	0.024	300.32
S3/MgAFI-1	0.92	0.99	0.21	0.76	0.024	300.57
S3/MgAFI-2	0.90	1.00	0.20	0.98	0.024	200.28

- DMASBT/MgAPO-36 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	SDA	DMASBT	H ₂ O
S ₃ /MgATS-1	0.91	0.98	0.20	0.80	0.024	299.59
S ₃ /MgATS-2	0.90	1.01	0.20	0.98	0.024	300.32

- DMASBT/MgAPO-5 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	SDA	DMASBT	H ₂ O
S ₃ /MgAFI-1	0.92	0.99	0.21	0.76	0.024	300.57
S ₃ /MgAFI-2	0.90	1.00	0.20	0.98	0.024	200.28

- 4-DASPI/MgAPO-11 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	EBA	4-DASPI	H ₂ O
S ₄ /MgAEL-1	0.91	0.99	0.20	1.04	0.026	300.27
S ₄ /MgAEL-2	0.91	1.01	0.20	0.75	0.025	299.64
S ₄ /MgAEL-3	0.96	1.02	0.10	1.04	0.024	299.85
S ₄ /MgAEL-4	0.93	1.02	0.10	0.75	0.024	298.53

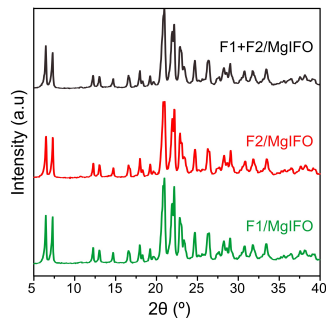
- 4-DASPI/MgAPO-34 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	TEA	4-DASPI	H ₂ O
MgCHA	0.77	1.00	0.47	3.30	-	47.00
S ₄ /MgCHA	0.77	1.00	0.47	3.30	0.024	47.00

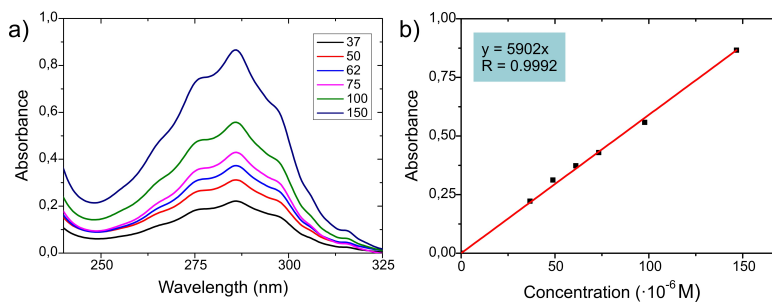
- Koloratzailea/MgITQ-51 (CH)

Lagina	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	DMAN	H ₂ O	Koloratzailea
MgIFO-1	0.95	1.00	0.10	1.21	39.92	-
F1/MgIFO-1	0.95	1.00	0.10	1.20	40.19	0.008 R ₁₂₃
F2/MgIFO-1	0.94	0.99	0.10	1.22	42.59	0.008 NB
F1+F2/MgIFO-1	0.98	1.02	0.11	1.23	40.24	0.004 R ₁₂₃ + 0.004 NB

IRUDI GEHIGARRIAK



C.1. Irudia: Koloratzailez dopatutako MgIFO laginen PXRD patroiak. F1 = R123 eta F2 = NB.



C.2. Irudia: (a) DMAN kalibrazio disoluzioen absorbantzia neurketak (b) eta kalibrazio-kurba 50:50 EtOH:H₂O disoluzio urtsuan eta ingurune azidoan (HCl). Kontzentrazioak μM -tan ($\cdot 10^{-6}$ M) ageri dira.

