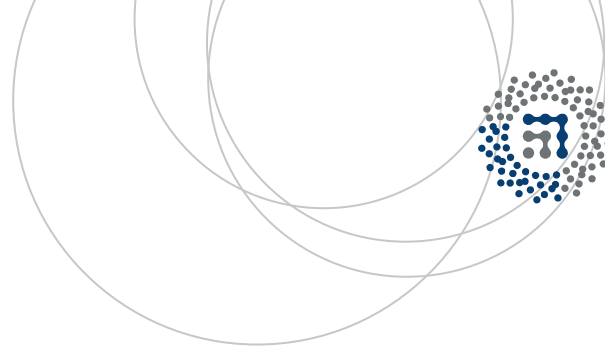


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana
Kimikako Gradua

Ikuskorreko urdin eremutik gorri aldera igortzen duten BODIPY laser koloratzaile moldagarriak

Egilea:
Edurne Avellanal Zaballa
Zuzendaria:
Jorge Bañuelos Prieto

© 2015, Edurne Avellanal Zaballa

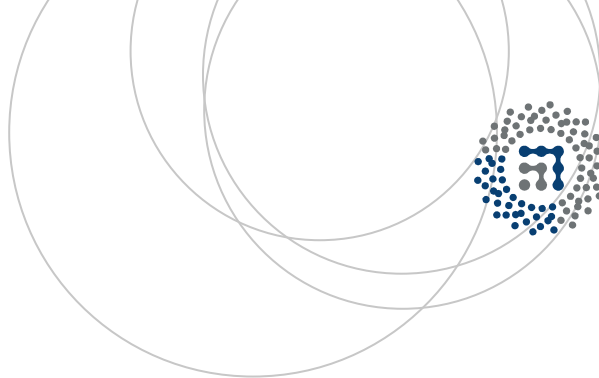
Leioa, 2015eko ekainaren 22a

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



GRADU AMAIERAKO LANA

KIMIKAKO GRADUA

Ikuskorreko urdin eremutik gorri aldera igortzen duten BODIPY laser koloratzaile moldagarriak

Edurne Avellanal Zaballak AURKEZTUTAKO MEMORIA

MATRIKULAZIO-DATA: Leioa, 2015eko ekainaren 22a

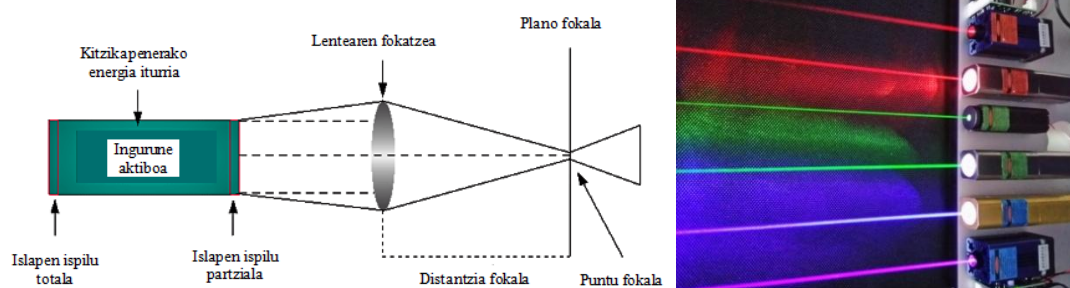
ZUZENDARIA: Jorge Bañuelos Prieto

SAILA: Kimika-Fisikoa

AURKIBIDEA	Orrialdea
• 1. SARRERA	1
• 2. GARAPENA	7
■ 2.1 LAGINAREN PRESTAKETA	7
■ 2.2 TEKNIKA ESPERIMENTALAK	7
• 2.2.1 Eremu ikuskorreko (VIS) trantsizio elektronikoak	8
• 2.2.2 Absortzio espektroskopia	10
• 2.2.3 Fluoreszentzia espektroskopia	11
• 2.2.4 Denborarekiko korrelazioan dagoen fotoi kontagailu kuantikoa	12
■ 2.3 METODO KONPUTAZIONALAK	15
• 2.3.1 Geometrien optimizazioa	15
• 2.3.2 Absortzio espektroen simulazioa	16
• 2.3.3 Disolbatzailearen eraginaren simulazioa	16
■ 2.4 BODIPY-aren EGITURA ETA EZAUGARRI FOTOFISIKOAK	17
■ 2.5 BODIPY-ak EREMU URDINEAN	22
■ 2.6 BODIPY-ak EREMU GORRIAN	30
• 3. ONDORIOAK	38
• 4. BIBLIOGRAFIA	41

1. SARRERA

Laserra (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) erradiazio elektromagnetikoak suspertutako igorpenean oinarritzen den amplifikazio optiko prozesuaren bitartez argia igortzen duen tresna da (1. Irudia). Laserrak koherenteki argia igortzen duenez, bestelako argi iturrietatik desberdintzen da. Koherentzia espazial honek laserra doitu dagoen *spot* batera fokatzera ahalbidetzen du. Gainera, koherentzia honi esker distantzia handietara laserraren izpi estua mantentzen da. Laserrak denborazko koherentzia ere izan dezake, femtosegunduko argi pultsuak lortzekotan.^[1]



1. Irudia: Laser erradiazioaren sorrera eta izpiaren itxura.

Eguneroko bizitzan laserrek hainbat aplikazio aurkezten dituzte. Esate baterako, telekomunikazioaren arloan zuntz optikoetan, hots, komunikazio optikoetan erabiltzen da. Medikuntzan tratamendu kirurgikoetan, odolik gabeko ebakuntzetan, zaurien orbaintzetan eta odontologia eta ikusmen ebakuntzetan erabiltzen dira. Industrian batez ere distantzia zehatzen neurketetan baliozgarriak dira. Gainera, ingeniari zibilean, arkitekturan, arkeologian, kirurgia estetikoan eta kosmetikoen tratamenduetan ere egokiak dira.^[2] Lan honetan ikerkuntza ikuspuntutik erabili dira laserrak, espektroskopian hain zuzen ere. Laserraren koherentzia, monokromatizitate eta zuzentasun ezaugarriak espektroskopia arloan oso erabilgarriak dira, ondo definitutako espektroak eskaintzen dituzten erradiazio iturri selektiboak oso egokiak baitira. Modu honetan, erradiazio laser iturriek espektroskopia arloan iraultza handi bat eragin dutela esatea ez dago lekuz kanpo. Izan ere, espektroen bereizmena hobetzeaz gain, teknika espektroskopiko berrien barietate zabala bultzatu dute.^[3]

Ohiko laserrek uhin-luzera konkretu batean lan egiten dute. Espektro osoa betetzen duten laser komertzialak existitzen dira. Eremu gorrian errubi edo Helio-Neon

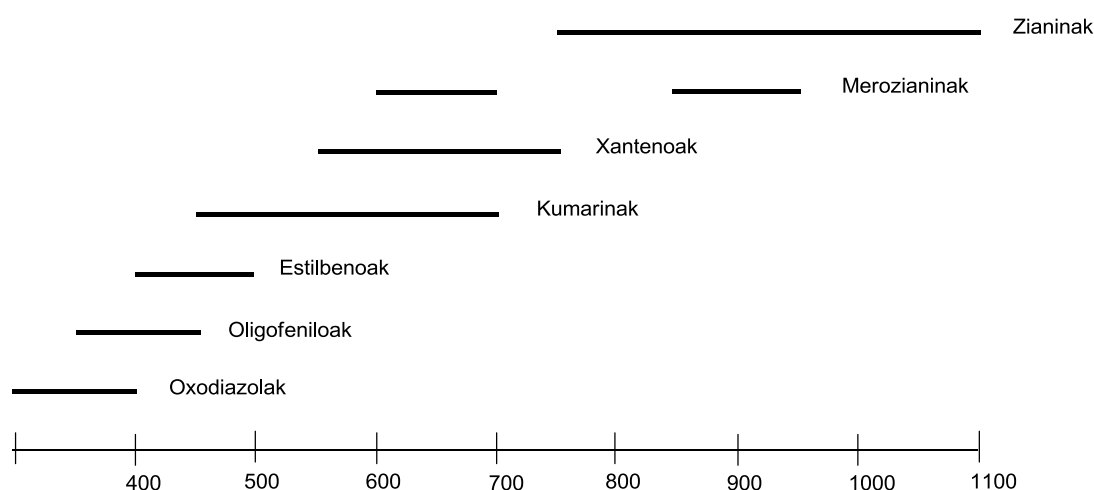
laserrak erabili daitezke. Eremu urdin-berdean Argon ioi laserrak eskuragarri daude eta, infragorrian, ordea, CO₂ laserra aurki daiteke.^[4] Aurreko laserrek uhin-luzera jakin batean lan egiten duten bitartean, koloratzaile laser moldagarriekin uhin-luzera tarte batean lan egitea posible da. Fluoreszentzia altuko sistema organikoak batez ere laser moldagarrien ingurune aktibo moduan erabiltzen dira. Horretarako koloratzaileek hurrengo ezaugarriak izan behar dituzte: absortzio banda intentsuak, desaktibazio ez-erradiatzailea pairatzeko probabilitate baxua, agregatzeko joera baxua eta fotoegonkortasun altua.^[5]

Edozein laserraren osagairik garrantzitsuena anplifikazio ingurunea da, gure kasuan koloratzaile organiko baten disoluzioa delarik (2. Irudia). Hasieratik, helburua laser hauen garapena berria eta hobea den koloratzaile laser baten aurkikuntzan oinarritu da. Jatorrizko koloratzaile laserra (Sorokin eta Lankard, 1966) ftalozianina disoluzioa zen, gaur egun oso gutxi erabiltzen dena. Baina aurrerago 6G errodamina konposatua (Sorokin, 1967) aurkitu zen, horrela eremu gorrian lan egiten zelarik. Halere, konposatu hauen ezegonkortasunak eta etekin kuantiko balio baxuek beste alternatibak bilatzera bultzatu zuten. Helburua lortzekotan hurrengo urteetan bestelako konposatuen hainbat aurkikuntza egin ziren. Horietako gehienak komertzialki eskuragarri zeuden konposatu kimikoen eskanerra eginez lortu ziren, baina denborarekin hau egiteari utzi zitzaion. Modu honetan errodamina optimizatuak, fluoreszeina eta zianina bezalako koloratzaile organiko fluoreszenteak aurkitu ziren.^[6]



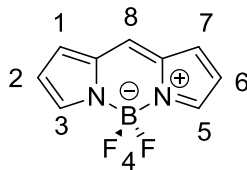
2. Irudia: Ingurune aktibo moduan koloratzaile organiko baten disoluzioa duen laserra.

Urteetan zehar koloratzaile laser desberdinak garatu dira ultramoretik (UV) infragorri-rako (IR) eremua osatzeko (3. Irudia). Nahiz eta koloratzaile bakoitzarekin 30-50 nm tarteko eremua betetzea lortzen den, 308,5 nm-tik 1285 nm-ra eremu espektral osoaren laser aktibitatea lor daiteke. Koloratzaile laserretan ingurune aktibo moduan eta egitura kimiko konplexua duten konposatu organikoen mota oso zabala da. Drexhage-k 206 koloratzaileen zerrenda zehatza aurkeztu zuen. Halere, hortik aurrera hainbat material berri agertu dira.^[7]



3. Irudia: Ultramoretik infragorri-rako eremu espektrala betetzeko erabiltzen diren koloratzaileak.

Zianina horien artean boro dipirrometeno (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indazenoa, BODIPY) koloratzaile fluoreszenteak (4. Irudia), porfirinen egitura analogoa, aurkitzen dira. 1968. urtean Kreuzer eta Treibs-ek lehenengo aldiz sintetizatu zituzten eta azken hiru hamarkadetan ikerketa askoren abiapuntua izan dira.^[8] BODIPY-ak laser koloratzaile moduan, eskaner fluoreszenteetan markatzaile moduan eta sentzore aplikazioetan adierazle moduan erabiltzen hasi ziren. Halere, gaur egun hainbat aplikazio desberdin aurkezten dituzte: markatzaile biomolekularrak, froga kromogenikoak eta sentzore kationikoak, medikamenduen hornitzaileak, fluoreszentzia trukatzailak, geruza elektroluminiszentek eta eguzki zelulen sentzoreak besteak beste.^[9]



4. Irudia: BODIPY molekularen egitura kimikoa eta posizioen zenbakitzea.

BODIPY molekula zianina zikliko bat da, hau da, bi amino talderen arteko sistema konjokatu bat da, azken honek trantsizio elektronikoa egotea ahalbidetzen duelarik. Horretaz gain, BODIPY komertzialek ezaugarri espektroskopiko bikainak dituzte: absortzio molar ($> 80000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) eta etekin kuantiko balio altuak (> 0.50), erredox potentzial moderatuak dituzte, triplete egoeraren eraketa baxua eta disolbatzaileen polaritaterekiko menpekotasun baxua aurkezten dute. Gainera, fotoegonkortasun bikaina dute eta disolbatzaile organiko arruntenetan disolbagarriak dira.^[10] Era berean, konposatu organiko hauen abantailarik nagusia sintesi erraza^[11] eta egitura aldakorra aurkezten dutela da. Honen arabera ezaugarri fotofisikoak guztiz alda daitezke, hots, banden posizioa.

BODIPY komertzialek eremu berde-horian banda ahaltuak aurkezten dituzten bitartean, lan honen bitartez eremu ikuskor osoan, eremu urdinetik gorrira, lan egiteko zianina familia bat lortu nahi da. Esan bezala, euren sintesia erraza da eta BODIPY molekulen egitura aldatzeko estrategia asko existitzen dira.^[11] Modu honetan ikusiko da nola *meso* posizioan (8. posizioa) elektroi emaleak diren funtzio taldeak sartuz π sistema murriztuko den eta eremu urdinera desplazatuko den. 1,7-2,6 edo 3,5 posizioetan elektroi emaleak diren funtzio taldeak eta sistema konjokatuak gehituz edo eraztunak fusionatuz π sistema hedatuko da eta, horrela, eremu gorrirako desplazamendua lortuko da.

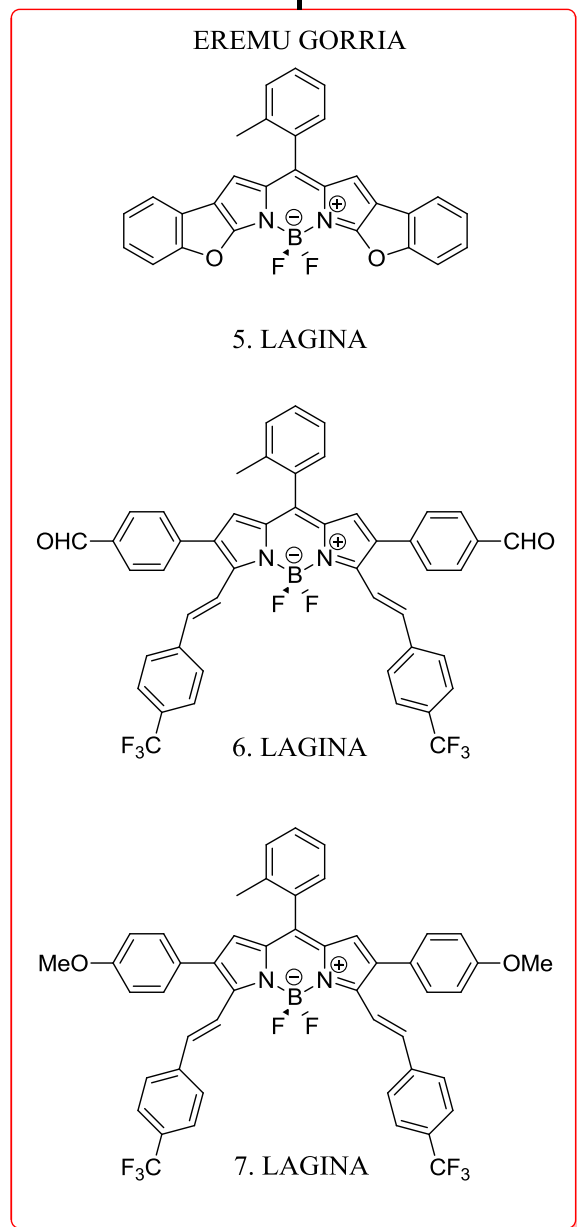
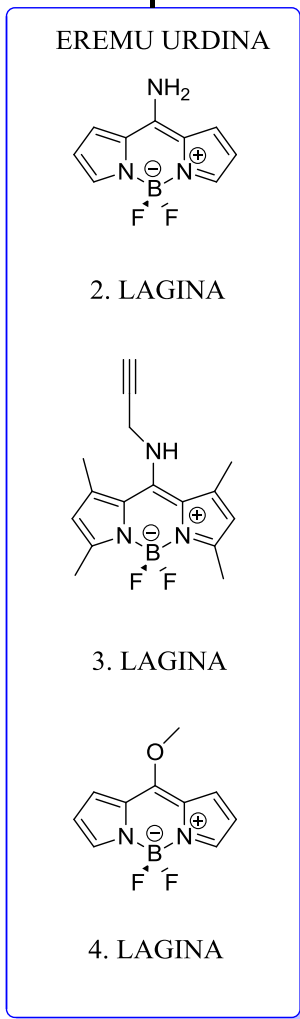
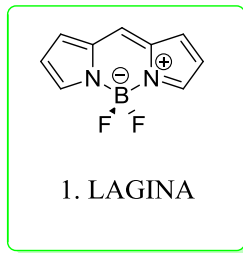
Nahiz eta eremu urdineko BODIPY-ak ezegonkorak izan, laser oso energetikoa dira. Horregatik medikuntzan larruazal tratamenduetan asko erabiltzen dira. Hauen artean ezagunenak kumarinak dira, medikuntzan nahiko eraginkorrak direnak. Kumarina konposatu batzuk, hala nola 7-metoxi-8-isopentenil kumarina, artritis reumatoide autoinmunea tratatzeko eta hanturaren aurkako (antiinflamatorio) botika moduan erabiltzen da.^[12] Kosmetika arloan ere aurki daitezke, izan ere, zimurrak ezabatzeko eta larruazala babesteko kremetan osagai moduan gehitzen dira. Are gehiago, elikagaietan proteinen galera ekiditeko erabiltzen diren osagaien ekoizpenean

baliogarriak dira.^[13] Gainera, minbiziaren arloan kumarinek eragin handia izan dute, tumoreen hazkuntzan inhibitzaileen ekoizpenean aplikazioak baitituzte.^[14]

Aplikazio biologikoei dagokionez, BODIPY-ak ere oso egokiak dira. Modu honetan, infragorri hurbileko (NIR) eremuan absortzio eta igorpen sendoa duten kromoforo organikoak lortu dira. Gainera, eremu gorrian eta NIR eremuan lan egitea abantaila bat da, esan bezala leiho biologikoan, 650-1000 nm artean dagoena, ari gara. Bertan autofloreszentzia, uraren bidezko absortzioa, zelulak eta ehunak txikitzen dira, argiaren sakabanaketa ere baxuagoa izanez. Honek laser argi baten bitartez sakontze nahiko egokia (2-5 cm) lortu ahal dela esan nahi du, leiho terapeutikoan deitzen den eremuan. Faktore hauek, NIR eremuko kostu baxuko detektagailu eta argi iturrien garapenarekin batera, material fluoreszente eta fluoroforo berrien diseinua bultzatu dute, absortzio molar eta etekin kuantiko balio altuak lortuz.^[15]

Orain dela gutxi, zianina koloratzaileak, Cy3 eta Cy5 bezalakoak, aplikazio biologiko askotan erabili diren fluorokromoak izan dira, baina fotoegonkortasun eta etekin kuantiko balio baxuak aurkezten dituzte. Egitura malgu horren fotoisomerizazioa eta errotazioagatik desaktibazio ez erradiatzaileak ematen dira. Nahiz eta zubiak dituzten eta zurrungoak diren zianinak sintetizatu, gainontzeko lotura malguengatik desaktibazio ez erradiatzaileak ematen dira. Askotan errodamina koloratzaileak alternatiba moduan erabiltzen dira, egitura zurruna dute eta. Errodamina eta fluoreszeina koloratzaileek etekin kuantiko altuak aurkezten dituzte ingurune urtsu batean egon arren. Euren erabilerak aplikazio biologikoetan arazoak sortzen ditu, euren absortzio eta igorpen maximoa 60 nm-tik behera dago eta. Are gehiago, ioi positibo kargatuta moduan agertzen denean, errodaminen disolbagarritasuna polartasun altuko disolbatzaileetara mugatuta dago eta aplikazioetan koloratzaileetan ioiaren presentzia kontuan hartu behar da.^[15]

Helburua lortzekotan 5. Irudian ikus daitezkeen laginak aztertu dira. Honetarako UPV-EHU unibertsitateko Zientzia eta Teknologia fakultateko Kimika-Fisikoa departamentuaren Espektroskopia Molekularreko laborategian lan esperimentalak eta teorikoa aurrera eramane da.



5. Irudia: Aztertu diren BOIDPY-en egitura eta nomenklatura.

2. GARAPENA

Atal honetan BODIPY koloratzaileak aztertzeo absortzio, fluoreszentzia eta bizitza denborak neurtzeo erabili diren metodo espektroskopikoak azaltzen dira. Jarraian geometria, karga, orbital molekular eta trantsizio elektronikoen simulazio teorikoan erabilitako metodo mekanokuantikoak adierazten dira.

2.2 LAGINAREN PRESTAKETA

Lan honetan erabili diren BODIPY koloratzaileak (5. Irudia) Mexikoko Guanajuato Unibertsitateko sintesi organikoan adituak diren ikerkuntzako taldearen Eduardo Peña irakasleak emandakoak izan dira.

Ezaugarri fotofisikoak disoluzio diluituetan ($2 \cdot 10^{-6}$ M ingurukoak) barneko iragazketa edo birabsortzioa/berrigorpena eta agregazio prozesu posibleak ekiditeko erregistratu ziren. Lagin solidoaren 1 mg pisatu zen, H20T motako Mettler balantza analitikoa (± 0.01 mg) erabiliz, eta 25 mL azetonatan disolbatu zen 10^{-4} M inguruko disoluzio kontzentratua (disoluzio ama) lortuz. Ondoren, tarteko disoluzio bat prestatu zen diluzio egokiaren bitartez eta $2 \cdot 10^{-5}$ M inguruko disoluzioa lortu zen. Koloratzailearen azken disoluzio diluitua lortzeko tarteko disoluziotik bolumen egokia (1 mL ingurukoa) 25 mL-ko matrazera eraman ostean, N₂ likidoa erabiliz azetona hutsean lurrundu zen eta matrazea dagokion disolbatzaile egokiarekin parekatu zen.

Erabilitako disolbatzaileak ziklohexano ($\epsilon=2.0$), azetona ($\epsilon=20.7$) eta metanola ($\epsilon=30.7$) izan dira. Modu honetan laginak ingurune apolar, polar aprotiko eta polar protikoan, hurrenez hurren, azertuak izan dira. Disolbatzaile guztiak maila espektroskopikoak dira (Merck edo Scharlab) eta inolako ondorengo purifikaziorik gabe.

2.2 TEKNIKA ESPERIMENTALAK

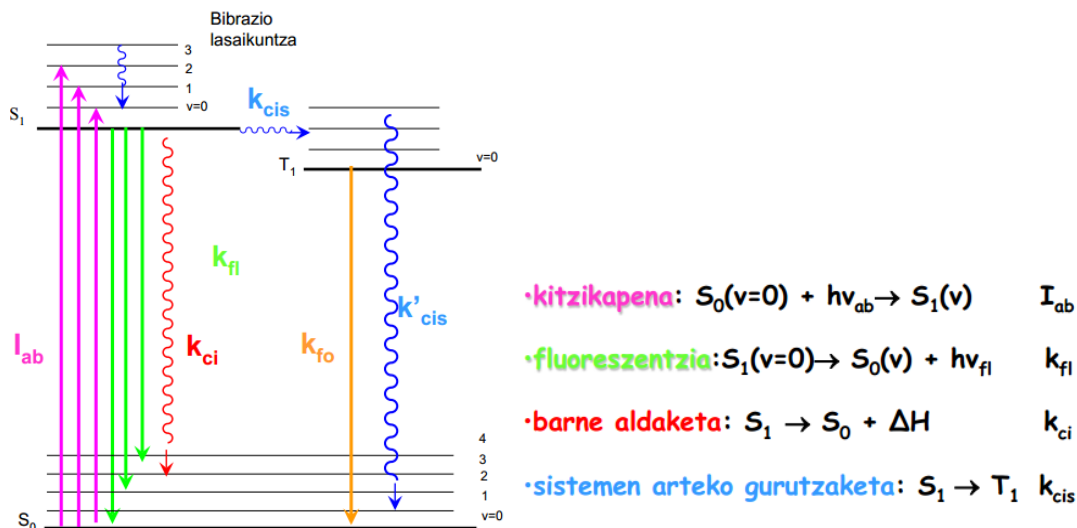
Ingurune desberdinetan aztertutako koloratzaileen karakterizazioa teknika espektroskopikoen bitartez aurrera eraman zen. Horretarako, ultramore-ikuskor (UV-ikuskor) argiko absortzio eta igorpen fluoreszenteo espektrofotometroekin lan egin

zen. Horrela disoluzio diluituen ($2 \mu\text{M}$) espektroak erregistratu ziren 1 cm bide optikoko kuartzozko kubetak erabiliz eta $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ tarteko tenperaturarekin lan eginez.

2.2.1 Eremu ikuskorreko (VIS) trantsizio elektronikoak

Absortzioan argi erasotzaile batek molekula bat zeharkatu ostean, molekulak erradiazio horren fotoiak zurgatuko ditu. Molekulak energia irabazi duenez, oinarrizko egoeratik (S_0) energia maila altuago batera pasatuko da elektroi batek saltoa egiten duelarik. Hau da, egoera kitzikatu batera (S_1) pasatuko da. Egoera berri horretara egokitzekeo bibrazio lasaikuntza prozesu baten bidez konposatuak energia pixka bat galtzen du bero moduan. Hori dela eta, konposatua $v=0$ mailara jaisten da. Maila horretan dagoelarik prozesu desberdinak eman daitezke. Ezagunena eta lan honetan lantzen dena fluoreszentsia da. Fluoreszentsian, egoera kitzikatutik oinarrizko egoerara itzultzen da, elektroiaren saltoaren bitartez, erradiazioa igortzen delarik, hots, fotoiak igortzen direlarik. Prozesu hau nahiko azkar ematen da, ns-tan. Hau posible izateko trantsizioa baimenduta egon behar da, beste modu batean esanda, molekularen momentu dipolarraren aldaketa eman behar da.

Behin egoera kitzikatu dagoelarik, bestelako prozesuak gerta daitezke. Beste aukera bat, S_1 -tik S_0 -ra itzultzea da, baina kasu honetan lasaikuntza hau ez-erradiatzailea izango litzateke, fotoiak igorri barik. Honi, barne aldaketa esaten diogu. Gainera sistemen arteko gurutzaketa ere gerta daiteke. Kasu honetan, singlete batetik (S_1) triplete baterako (T_1) saltoa ematen da. Trantsizio mota honek probabilitate gutxiago ditu, espin-debekatua baita. Triplete egoera horretatik konposatuak energia galtzen du erradiazio elektromagnetiko moduan oinarrizko egoerara pasatzen delarik. Hau da, fotoia igortzen bada, fosforeszentsia gertatzen da. Azken prozesu honen bizitza denbora fluoreszentsiarena baino motelagoa da, ms-tan ematen da eta. Aurreko guztia Jabloski-ren diagraman laburbiltzen da (6. Irudia).

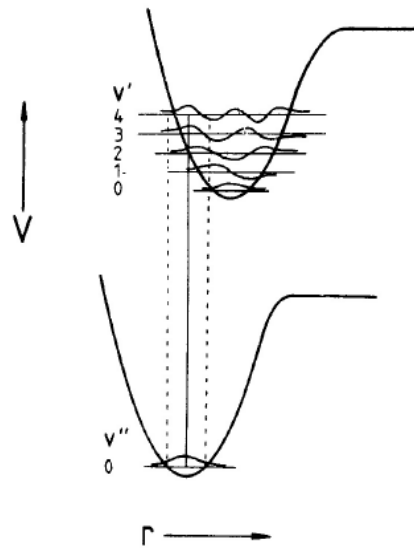


6. Irudia: Sistema kromoforoek egoera elektroniko desberdinen artean izan ditzaketen trantsizioak. Jablonski-ren diagrama.

Ingurune batean dagoen kromoforo baten absorzio banda baten zabalera bi efektuen arabera da: zabalkuntza homogeneoa edo ez homogeneoa. Lehenengoa egoera elektroniko bakoitzean azpimaila bibrazionalen multzo jarrai baten ondorioa da. Bigarrena, ordea, inguruko solbatazioaren egituraren fluktuazioaren ondorioa da. Efektu hauek fluoreszentzian ere ikusten dira.

Aipagarria da gertatzen diren trantsizioak Franck-Condon trantsizioak direla. Born-Oppenheimer hurbilketa arabera elektroien mugimenduak nukleoarenak baino azkarragoak dira. Kitzikatzean elektroien mugimendua orbital molekular ez lotzaile batera 10^{-15} s-koa da, bibrazio molekularrekin (10^{-10} - 10^{-12} s) konparatuta oso azkarra dena. Franck-Condon printzipioak trantsizio elektroniko bat entitate molekularrean nukleoaren posizioa eta bere ingurunea aldatu barik gertatzen dela aztertzen du. Lortzen den egoera Franck-Condon egoera deitzen da eta gertatzen den trantsizioa bertikala da (7. Irudia).^[16]

Trantsizio hau nukleoaren eta molekularren oinarrizko egoeren orekako loturen arteko distantzia berdina denean gertatzen da. Gertatzen den bitartean, nukleoaren posizioa ez da aldatzen. Horregatik, trantsizioa egoera kitzikatu baxuenaren potentzial energia kurba lerro bertikalengatik gurutzatuta dagoenean amaitzen da. Amaitu ostean, molekula kitzikatuak gurutzaketari dagokion energian bibratuko du.^[16]



7. Irudia: Franck-Condon trantsizioen eskema.

2.2.2 Absortzio espektroskopia

Argi erasotzaileak lagina zeharkatu ostean, transmititutako argiaren intentsitatearen galera neurtuz absortzioa lortu zen. Absortzio espektroak sorta bikotzeko Varian UV-ikuskorreko espektrofotometroarekin (Cary 4E modelo) egin ziren. Espektrofotometroak lanpara halogeno bat (ikuskor eremua) eta deuteriozko (UV eremua) beste bat ditu, 350 nm-ko eremuan automatikoki trukagarriak direnak. Era berean, ± 0.1 nm-ko bereizmena duen 1200 lerro/mm difrakzio sareko monokromagailu bikoitza eta detektagailu moduan Hamamatsu R928 fotobiderkatzailea ditu (8. Irudia). Neurketak 0.5 nm-ko bereizmen espektralarekin eta 0.1 s-ko integrazio denborarekin egin ziren. Absortzio espektroa lortu baino lehen dagokion disolbatzailearekin, koloratzailearik gabe, base lerroa erregistratzen zen.



8. Irudia: UV-ikuskorreko sorta bikotzeko Varian Cary 4E espektrofotometroa.

Absortzioaren neurketa esperimentalak absortzio molar koefizientea (ε), absortzioaren probabilitatearen neurri bat dena, kalkulatzeko ahalbidetzen du Beer-Lamber legeari jarraituz. Honetarako laginaren absortzio maximoa (A), laginaren kontzentrazioa (c) eta kubetatik zehar erradiazioaren bide optikoaren ibilbidea (l) ezagunak izan behar dira (1. Ekuazioa):

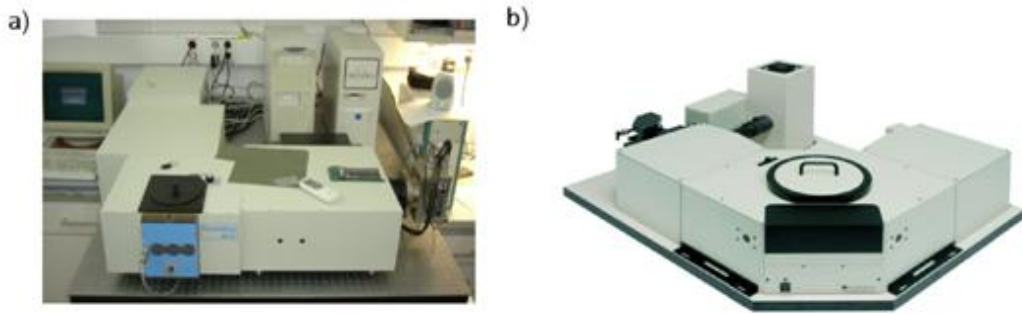
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Absortzio trantsizio bakoitza gertatzeko probabilitatea (f) desberdina da konposatuaren arabera. Eraitza esperimentalak era teorikoak konparatzeko probabilitate esperimentalak 2. Ekuazioaren bitartez kalkulatu da. Bertan $\int \varepsilon(\nu) d\nu$ ziklohexanoan neurtutako absortzio espektroaren azalera da.

$$f = 4,39 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2)$$

2.2.3 Fluoreszentzia espektroskopia

Angelu zuzenean kokatuta, aurretik kitzikatutako laginak igortzen duen intentsitatearen bitartez fluoreszentzia lortu zen. Fluoreszentzia espektroak SPEX fluorimetro (Fluorolog 3-22 motakoa) batean edo Edinburgh Instruments (FLSP920 motakoa) espektrofluorimetro batean neurtu ziren. Azken hau eremu ikuskorreko (leiho espektrala > 600 nm) energia baxuko igorpena (eremu gorria) duten koloratzaileen kasuan (5, 6 eta 7 laginak hain zuzen) erabili zen, eremu espektral horretan detektagailuak sentikortasun altuagoa baitu. Fluorimetro biek Xe (450 W) lanpara, monokromagailu bikoitza, kitzikapen eta igorpen uhin-luzeraren bereizmena hobetzeko, eta detektagailu moduan Hammamatsu R928-P fotobiderkatzailea dute (9. Irudia). Azken fotobiderkatzaile honek seinale/zarata erlazioa hobetzen duen peltier hozteko aparatu elektronikoa du. Igorpen espektroak 0.5 nm-ko bereizmen espektralarekin, 300 nm/min-ko ekorketa abiadurarekin eta ± 0.1 nm-ko bereizmenarekin neurtu ziren. Fluoreszentzia espektroak instrumentuaren sentikortasunarekiko menpekotasuna dela eta, uhin-luzerarekin zuzenduak izan ziren.



9. Irudia: a) SPEX Fluorlog 3-22 fluorimetra. b) Edinburgh Instruments FLSP920 espektrofluorimetra.

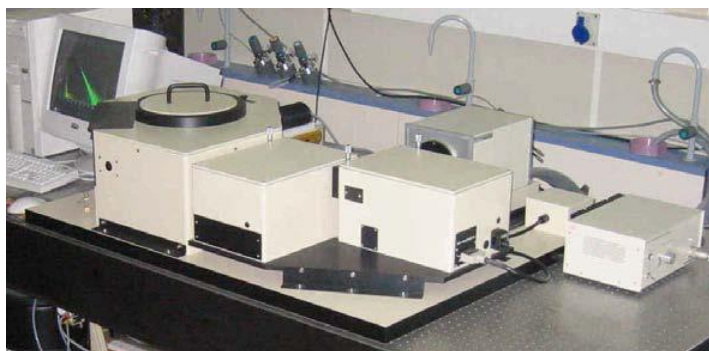
Fluoreszentziako etekin kuantikoak (ϕ) kalkulatzeko zuzendutako fluoreszentzia espektroak eta erreferentzia moduan koloratzaile bakoitzari dagokion koloratzaile komertziala (ϕ balio ezaguna duena) erabili ziren. Eremu urdinean erreferentzia moduan kumarinak etanolean erabili ziren, 2. Laginerako kumarina 1 ($\phi_{\text{ref}} = 0,75$) eta 3. Laginerako kumarina 152 ($\phi_{\text{ref}} = 0,20$). Eremu berde-horian (1. Lagina) pirrometeno 546 ($\phi_{\text{ref}} = 0,95$)^[17] metanolean erabili zen. Eremu gorrian, ordea, 5. Laginerako cresyl violet ($\phi_{\text{ref}} = 0,54$) etanolean eta 6 eta 7. Laginetarako zink ftalozianina ($\phi_{\text{ref}} = 0,30$) toluenoan erabili ziren. Azken hau aukeratzeko kontuan hartu behar da erreferentziak lagina kitzikatzen den uhin-luzeran absorbatu behar duela eta laginaren igorpen eremu antzekoa izan behar duela. Baita ere erreferentziaren igorpen espektroa laginarenaren baldintza berdinetan neurtu behar da. ϕ -ren determinaziorako bai laginaren zein erreferentziaren (ref azpiindizea) igorpen espektroen kurba azpiko azalera (E_{fl}) eta kitzikapen uhin-luzeran absorbatutako argiaren intentsitatea (A) beharrezkoak dira. Lagina eta erreferentzia disolbatzaile desberdinetan neurtzen badira, errefrakzio indizeak kontuan harturik (η) zuzenketa faktore bat sartu behar da (3. Ekuazioa):

$$\phi = \phi^{ref} \cdot \frac{E_{fl}}{E_{fl}^{ref}} \cdot \frac{1 - 10^{-A^{ref}}}{1 - 10^{-A}} \cdot \frac{\eta^2}{\eta_{ref}^2} \quad (3)$$

2.2.4 Denborarekiko korrelazioan dagoen fotoi kontagailu kuantikoa

Egoera kitzikatuaren bizitza denbora (τ) lagina kitzikatu ostean igorpen intentsitatearen galera denborarekiko kontuan haurturik neurtu zen. Fluoreszentzia

desaktibazioaren kurbak denborarekiko korrelazioan dagoen fotoi kontagailu kuantikoarekin (TC-SPC, Time-Correlated Single Photon Counting) Edinburgh Instruments (FL920 motako) erregistratu ziren. Instrumentu honen denbora bereizmena pikosegundukoa (20-40 ps) da (10. Irudia). Kitzikapenerako diodozko pultsuzko laserrak erabili ziren (PicoQuant; LDH370, LDH470 eta LDH530 motakoak, zenbakiak lan egiteko uhin-luzera adierazten duena) non pultsuaren energia eta maiztasuna kanpotik kontrolatzen ziren (PicoQuant; PDL800-B motako). Kasu guztietan pultsuaren maiztasuna 5 MHz-koa da eta potentzia finko batekin lan egiten da. Igorpena fluoreszentzia espektroetan lortutako maximo guztietan monotorizatu zen. Azken honetarako, monokromagailu bikoitza eta Hamamatsu C4878 detektagailua (Multichannel Plate, MCP) erabili ziren.



10. Irudia: Denborarekin korrelazioan dagoen Edinburgh Instruments FLS920 fotoien kontagailu kuantikoa (TC-SPC).

Fotoi kontagailuak bizitza denbora laginaren kitzikapenetik laserraren argi pultsu (*start* seinalea) baten bitartez detektagailura heltzen den igorritako lehenengo fotoiaren detekzioa (*stop* seinalea) arte igarotako denboraren neurketaren bitartez determinatzen du. Denboraren neurketa *start* seinaletik detektagailuak *stop* seinalea bidaltzen duenera arte (fotodiodo baten bitartez) sortzen den potentzial diferentzia neurtuz egiten da. Honen ostean, tentsio honen anplitudea igarotako denborarekin lotzen da eta konta baten moduan gordetzen da. Multikanala den detektagailua erabiltzeak fotoi bat baino gehiago (edo konta bat baino gehiago) aldi berean neurtzea ahalbidetzen du, izan ere, kanal bakoitzak tentsioaren anplitude bati dagokio. Prozesu honen errepikapenaren bitartez kanalen arabera (sortutako tentsioarekiko proportzionala, hau da, *start* eta *stop* seinaleen artean igarotako denbora) konten kopuruaren histograma (detektatutako fotoi kopuruarekiko

proporzionala) lortzen da. Modu honetan lortzen den kurbaren jaitiera gordetako konten %2 baino ez da, jada gordetako konten pilaketa ekiditeko.

Fluoreszentzia desaktibazioaren kurba hauek gehienez 10.000 kontak izan arte lortu ziren. Kitzikapen iturriaren eragina ezabatzeko, barreiatzaile (Ludoxeko suspentsio koloidala, *scatter*) baten bitartez kitzikapenaren erradiazioa neurtu zen, zeinak 90°-tan kitzikapen argia detektatzea ahalbidetzen duena. Bizitza denborak jaitiera kurbaren doiketa esponentzial batekin lortu ziren (4. Ekuazioa). Lehen aipatu den laserraren seinalea ezabatzeko, doiketa hau aurretik Marquardt algoritmoaren bidez dekonboluzionatua izan zen.

$$Fit = A \cdot B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + B_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} + B_4 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_4}} \quad (4)$$

Doiketa ontzat emateko chi-square ($\chi^2 < 1.3$) parametro estatistikoa eta kontak esperimentalak kontuan hartzen dituen hondarren analisiaren banaketa erabili ziren irizpide moduan. Azken banaketa hau begi-bistaz ikus daiteke. Chi-square definitzeko ν maila askea, $R(t_i)$ kalkuluen desbideratzea eta $R_c(t_i)$ erantzun esperimentalaren desbideratzea beharrezkoak dira (5. Ekuazioa).

$$\chi^2 = \frac{1}{\nu} \cdot \sum \left[\frac{R(t_i) - R_c(t_i)}{R(t_i)} \right]^2 \quad (5)$$

Desaktibazio erradiatzailearen abiadura konstantea (k_{fl}) eta abiadura konstante ez-erradiatzailea (k_{nr}) etekin kuantikoaren balioa eta bizitza denboraren balioa kontuan harturik kalkulatu ziren (6 eta 7. Ekuazioak).

$$K_{fl} = \frac{\phi}{\tau} \quad (6)$$

$$K_{nr} = \frac{1 - \phi}{\tau} \quad (7)$$

Molekula bat fluoreszentea izango da k_{fl} balio altua badu, eta kontrara k_{nr} balio baxua izango du, izan ere $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis}$ da.

2.3 METODO KONPUTAZIONALAK

Kimika konputazionala maila mikroskopikoan atomo eta molekulen portaeraren simulazio matematikoan oinarritzen da. Lan honetan mekanika kuantikoaren metodoak konputazioaren oinarriko erabiltzen dira. Metodo hauek nukleo eta elektroien arteko elkarrekintza eta energia minimoko antolamendu nuklearra oinarritzat duen geometria molekularren bitartez molekulak deskribatzen dituzte. Atal honetan dentsitate funtzionalaren teoria (*Density Functional Theory*, DFT) eta *ab initio* mailako metodo mekanikokuantikoak aurkezten dira. Metodo hauek geometrien optimizazioan, kargen banaketaren kalkuluan, pirrometenoen absortzio eta igorpen trantsizio elektronikoen determinazioan eta disolbatzailearen efektuaren azterketan erabili dira.

2.3.1 Geometrien optimizazioa

Ab initio metodoari dagokionez, benetako hamiltondiar elektronikoa ebazten du emaitza sinplifikatzen dituzten datu enpirikoak erabili gabe. Hori dela eta, hurbilketa matematikoak erabiliz Schrödinger-ren ekuazioaren emaitza kalkulatu du. Orduan, nahiz eta kalkulu zehatzak izan, BODIPY koloratzaileen molekula handietarako nahiko garestiak dira. Halere, alternatiba moduan beste aukera bat dago eta, horregatik, egindako kalkuluak dentsitate funtzionalaren teorian oinarritzen (DFT)^[18] dira. Kasu honetan, Schrödinger-ren ekuazioa ebazteko, uhin funtzioa kalkulatu barik dentsitate elektronikoari esker energia elektronikoa determinatzen da.

Oinarritzko egoeraren (S_0) geometria kalkulatzeko DFT metodoa erabili zen, B3LYP (LYP, Lee, Yang eta Parr korrelazio funtzionala^[19] erabiltzen duen 3 parametroko^[20] metodo hibrido Becke) funtzionalarekin batera, izan ere DFT barnean funtzional egokientzat hartzen da. Metodo hauek zehaztasun eta koste konputazional arteko oreka egokia aurkezten dute. Gainera, korrelazio elektronikoaren energia kontuan hartzen dute, *ab initio* Hartree-Fock (HF) kasuan ez bezala.

Egoera kitzikatuaren (S_1) geometriaren optimizaziorako *ab initio* metodoarekin aurrera eraman zen. Honen barnean *Configuration Interaction Singles* (CIS)^[21] metodoa aukeratu zen.

Oinarri moduan sistematikoki erabili zen, 6-31G (atomo bakoitzaren uhin funtzioa definitzeko oinarri funtzio gaussiarrak erabiltzen ditu, sei barneko orbitalentzat eta hiru eta bat balentzia elektroientzat). Kalkuluaren zehaztasuna hobetzeko asmoz polarizazio funtzioak (*) ere erabili ziren. Geometriaren optimizaziorako autoegonkor eremuko metodoa (*Self-Consistent Field*, SCF) eta konbergentzia mugako baldintza estandarrak kontuan hartu ziren: indar maximoa 0.001800, minimo karratuak (*Root-Mean Square*, RMS) 0.000300, desplazamendu maximoa 0.001800 eta RMS desplazamendua 0.001200.

Egindako optimizazioetan maiztasunen analisiaren bitartez energia minimoak lortzen zirela egiztatu zen, geometria egoki moduan maiztasun negatiborik erakusten ez zuen hartuz.

Kalkulu metodo hauen bitartez, eta behin geometriak optimizatuak zehazki, ChelpG kargen analisiaren bitartez konposatuaren kargen banaketan kalkulua egin zen. Geometria optimizatua kontuan hartuta trantsizio espektroskopikoetan parte hartutako mailen momentu dipolarra, kargen banaketa (ESP) eta orbital molekularren antolamendua (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO eta *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) determinatu ziren.

2.3.2 Absortzio espektroen simulazioa

Absortzio espektroa Franck-Condon trantsizioan oinarritzen da, oinarritzeko egoeratik egoera kitzikatura, oinarritzeko egoerako geometria optimizatua kontuan hartu zelarik. Bi maila elektronikoren arteko trantsizio bertikal baten ezaugarri espektralak aztertzeko DFT metodoak erabili ziren: *Time Dependent* (TD) metodoa^[22, 23], B3LYP funtzionalarekin.

2.3.3 Disolbatzailearen eraginaren simulazioa

Pirrometenoen ezaugarri fotofisikoen gainean disolbatzaileek S_0 eta S_1 -eko geometria optimizatuetan eta absortzio eta fluoreszentiako trantsizioetan izan ditzaketen eraginak aztertzeko, kalkuluetan disolbatzailearen presentzia kontuan hartu zen *Polarizable Continuum Model* (PCM)^[24, 25] teoria erabiliz. Aztertu zen disolbatzailea

ziklohexano izan zen. Disolbatzailearen eragina teorikoki *Self Consistent Reaction Field*, SCRF^[26] metodo erabiliz aztertu zen. SCRF metodoak B3LYP funtzionalekin erabili ziren eta disolbatzailea deskribatzeko PCM teoria erabili zen. Azken kasu honetan B3LYP kalkuluarekin batera 6-31G* oinarria erabili zen.

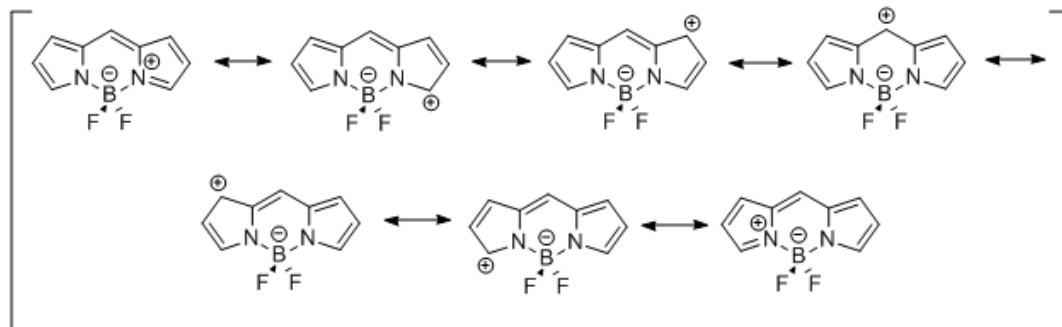
DFT eta *ab initio* kalkulu guztiak UPV/EHU-ren SGiker zerbitzuaren bitartez LINUX-eko “ARINA” *cluster* informatikoa eta GAUSSIAN 09^[27] erabiliz aurrera eramane ziren (11. Irudia).



11. Irudia: Kalkuluak aurrera eramane diren “ARINA” *cluster* informatikoa.

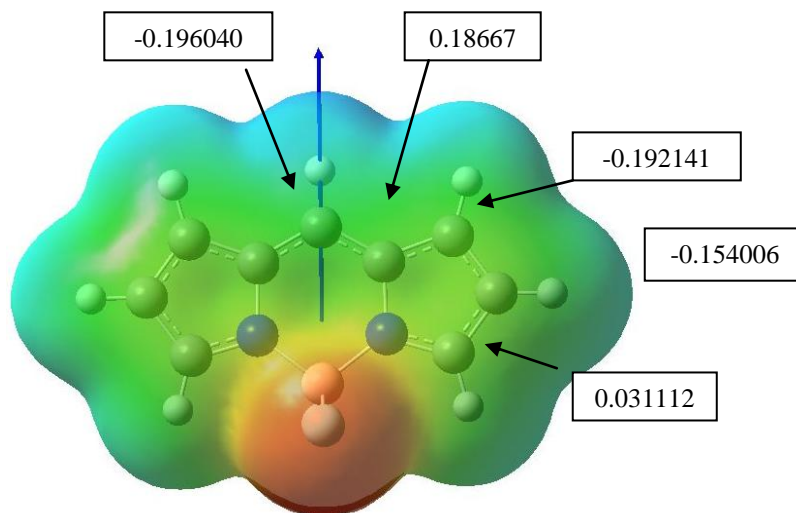
2.4 BODIPY-aren EGITURA ETA EZAUGARRI FOTOFISIKOAK

1. Lagina (BDP) metileno eta BF₂ zubi baten bitartez bi pirrol lotutaz osatuta dago. Horrela, kromoforo plano eta zurruna lortzen da. Konposatu honen π sistema zianina zikliko bat da, hau da, bi amino talderen arteko sistema konjokatu bat da, azken honek trantsizio elektronikoa egotea ahalbidetzen duelarik. Bi nitrogenoen artean karga positiboa deslokalizatuta dagoenez, 12. Irudian forma erresonanteak ikus daitezke. Nahiz eta molekulan konjokazioa egon, konjokazio hori (kargen banaketa) ez da hasierara itzultzen, horregatik sistema hau kuasi-aromatikoa dela esaten da. Boroaren koordinazio tetraedrikoagatik, boro atomoaren inguruan karga negatiboa eta nitrogeno edo karbono atomoen inguruan karga positiboa dagoenez, konposatu zwitterionikoa da. Molekula guztiz simetrikoa da eta bere talde puntuala C_{2v} da.



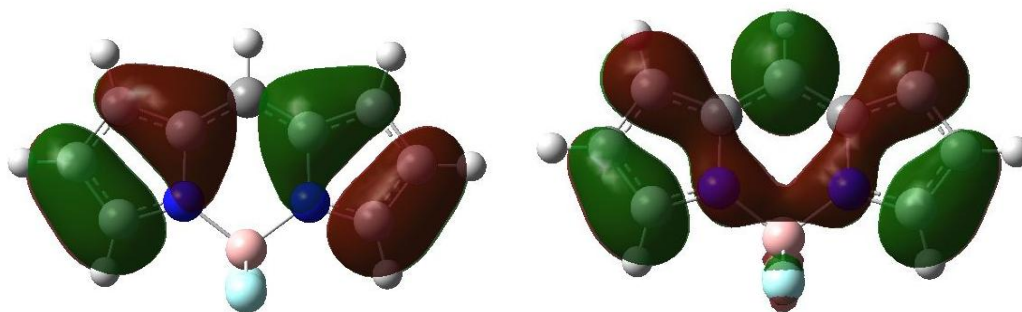
12. Irudia: 1. Laginaren egitura eta forma erresonanteak.

Kargen banaketari dagokionez (13. Irudia), bi fluoruro horiek eragin handia dute, eremu horretan molekularen karga negatiboa baitago, kolore gorritz ikusten dena, fluorrak oso elektronegatiboak direlako. Kromoforoaren inguruan, ordea, karga neutroa, berdez, eta hidrogenoen inguruan karga positiboa, urdinez, daude. Aurreko forma erresonanteen eta kargen banaketaren artean desadostasun bat dago. Forma erresonanteetan, boroa kobalentekei bi nitrogenu eta bi fluor atomoei lotuta dagoenez, negatiboki kargatuta dago. Baina kargen banaketan ikus daitekeen moduan boroa ez dago negatiboki kargatuta, positiboki baino. Beraz, boro eta fluor atomoen arteko lotura ez da kobalentea, ionikoa bazik. Molekularen simetria eta kargen banaketaren ondorioz, 13. Irudian dipoloa zeharkako ardatzean agertzen dela ikus daiteke. Simulazioen bitartez lortutako momentu dipolarra oinarritzko egoeran 4,6181 Debye-koa izan da.



13. Irudia: 1. Laginaren kargen banaketa eta simetria dela eta atomoen ChepIG kargen balioa (ESP).

Zianina π sistemagatik trantsizio elektronikoa gertatzen da elektroiei batek HOMO orbital molekularretik LUMO orbitalera salto egiten duelarik. Trantsizioa HOMO eta LUMO orbitalen artean gertatzen denez, hauek aztertu egin ziren (14. Irudia). Modu honetan, difluoro-boro zubiak ez duela π sisteman parte hartzen ondoriozta daiteke. HOMO orbitala pirroletan eta LUMO orbitala batez ere erdiko eraztunean hedatuta daude. Garrantzitsuen molekularren erdian aurkitzen da. HOMO orbitalaren kasuan erdian nodo bata dagoen bitartean, LUMO orbitalean π dentsitatea dago. Honek *meso* posizio horretan talde funtzionalek eragina izango dutela adierazten du, eta hau abantaila moduan erabiliko da uhin-luzera batetik bestera desplazatzeko.

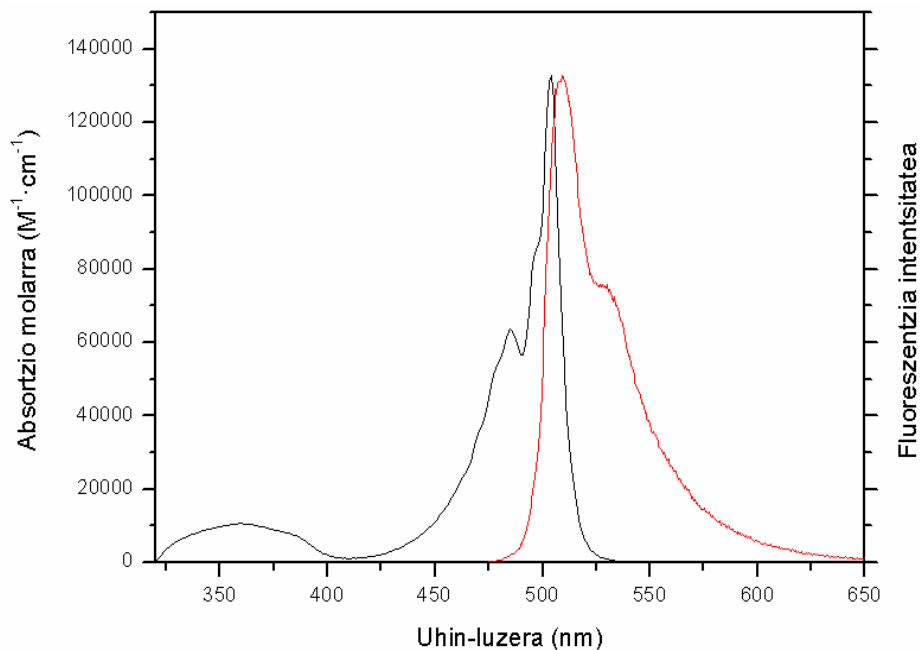


HOMO= -5,966 eV

LUMO= -2,837 eV

14. Irudia : 1. Laginaren orbital molekularren eskema.

HOMO eta LUMO orbitalen artean gertatzen den **1. Laginaren** trantsizioari dagokion absorzio eta igorpen espektroak ziklohexanoan 15. Irudian ikus daitezke. Bertan ikus daiteke S_0 -tik S_1 -erako trantsizioari dagokion banda intentsitate altukoa dela eta uhin-luzera baxuagoetan S_0 -tik S_2 edo S_3 -erako banda intentsitate baxuagoa dela. Ikusten diren sorbaldak ez dira bandak, bibrazio trantsizioak baino. Izan ere BDP molekula oso zurruna da, lehen adierazi den moduan. Absorzio eta igorpen espektroak ispilu irudiak dira. Beraz, S_0 eta S_1 bibrazio mailak oso antzekoak dira. Igorpen espektroa absorptziokoa baino uhin-luzera altuagoetara (energia baxuagoetan) agertzen da, izan ere atomoak egoera kitzikatura egoki daitezen konposatuak energia galtzen du. Trantsizio elektronikoa modua azkar batean gertatzen da, Franck-Condon trantsizioa baita. Trantsizio bertikal honetan atomoak ez dira mugitzen, baina behin egoera kitzikatura heldu atomoak pixka bat mugituko dira, izan ere, molekula zurruna da. Guzti honek erlaxazioa txikia dela adierazten du.



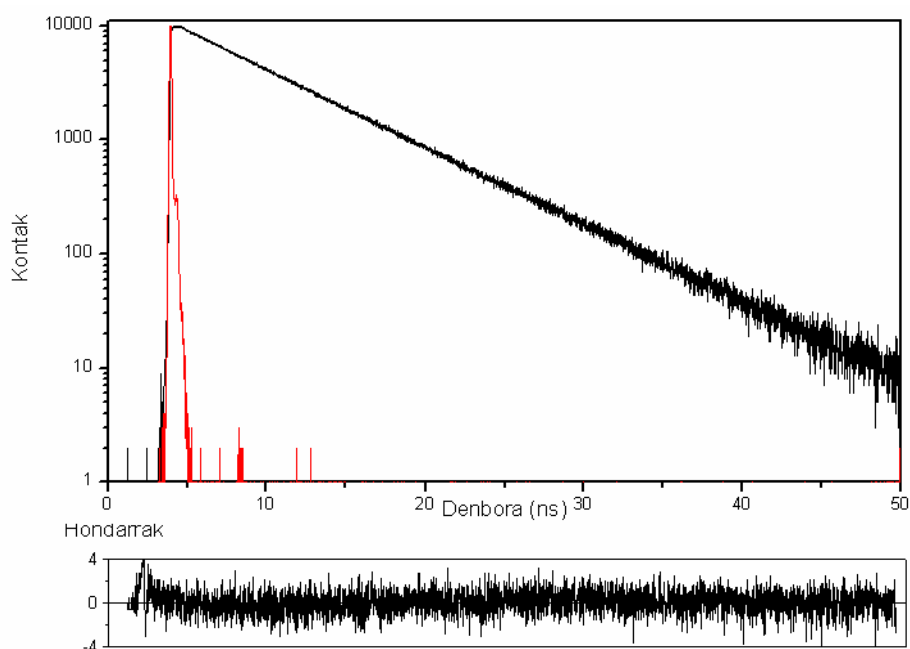
15. Irudia: 1. Laginari dagokion absortzio (beltzez) eta igorpen (gorriz) espektroak ziklohexanoan.

Absortzioari dagokionez, egin diren kalkulu teorikoen bitartez S_0 eta S_1 arteko salto energetikoa nahiko handia da, 3,0472 eV hain zuzen ere. Halere, elektroiak saltoa egiteko duen probabilitatea (f) altua da, 0,5087 baita. Trantsizio honen momentu dipolarra 6,8136 Debye-koa da. Esperimentalki, aldiz, elektroiak 2,4617 eV-ko saltoa egin behar du eta trantsizioaren probabilitatea 0,6871 da. Hau da, kalkulu teorikoen ere aurrez aurre dute trantsizioa intentsua dela. Hortaz, kalkulu hauek aldeztatik banda nola izango den jakiteko balio dute. Hala eta guztiz ere, kalkulu hauek ΔE balioa gehiegi balioesten dute^[28], hots, balioa eremu urdinera gehiegi estimatzen dute^[29].

Bi espektroren maximoen arteko desberdintasuna uhin-zenbakitan adierazita Stokes desplazamendua deitzen da. Stokes balio horrekin S_0 eta S_1 antzekotasunak aztertzea posible da. Kasu honetan, Stokes desplazamendua txikia da (ikusi 1. Taula). Orduan, oinarrizko geometria eta geometria kitzikatua antzekoak dira. Eta hau bat dator egindako kalkulu mekanokuantikoekin, izan ere, S_0 eta S_1 geometriak oso antzekoak dira. Hau logikoa da, molekula plano eta zurruna baita. Azken hau *Gauss View* programarekin egiaztatu da, izan ere, kalkulaturako geometriak planoak direla

(angelu diedroa $\theta < 1^\circ$) ikusi egin da. Hortaz, emaitza esperimentalak eta teorikoak bat datoz.

Lehen azaldu den moduan, igorpen espektroa energia baxuagoetan agertzen da. Era berean, etekin kuantiko altuak lortzen dira (unitatetik hurbil. 1. Taula). Hori dela eta, erdibizitza denborak ere altuak dira ($\tau > 6$ ns). 1. Laginaren desaktibazio kurba ziklohexanoan 16. Irudian ikus daiteke. Kurba hau monoexponentziala da eta 6,35 ns-ko bizitza denborari dagokio. Dekonboluzioan $X^2 = 1,11$ lortu denez, hondarren banaketa egokia dela esan daiteke. Bizitza denbora kitzikapen eta igorpen uhin-luzerekiko independentea dela ondorioztatu da.



16. Irudia: 1. Laginaren desaktibazio erradiatzailearen kurba eta hondakinen banaketa.

Esan bezala, molekula hau kuasi-aromatikoa da. Honen bitartez sistemen arteko gurutzaketa (k_{cis}) txikia da eta horrela fluoreszentzia faboratzen da. Era berean, pirrolen biraketa askea ekiditeko eta zurruntasuna lortzeko difluoro-boro zubia sartzen da. Zati honek ez du konjokazioan parte hartzen eta, gainera, barne aldaketa (k_{ci}) txikia izatea eragiten du, berriro ere fluoreszentzia faboratuz. Horregatik, logikoa da k_{fl} balioak (1. Taula) garrantzi handiagoa izatea. Molekula zurruna eta kuasiaromatikoa denez, k_{nr} balioak k_{fl} baino askoz baxuagoak dira, izan ere, fluoreszentzia faboratuta dago.

1. Taula: Lehenengo laginaren emaitza esperimentalak:absortzio eta igorpen uhin-luzera maximoak (λ_{ab} eta λ_{fl}), absorptzio molar maximoa (ϵ_{max}), etekin kuantikoa (Φ), Stokes, bizitza denbora (τ), fluoreszentzia konstantea (k_{fl}) eta desaktibazio ez-erradiatzaile konstantea (k_{nr}) ziklohexano (z-hex), azetona (azet.) eta metanol (MeOH) disolbatzaileetan.

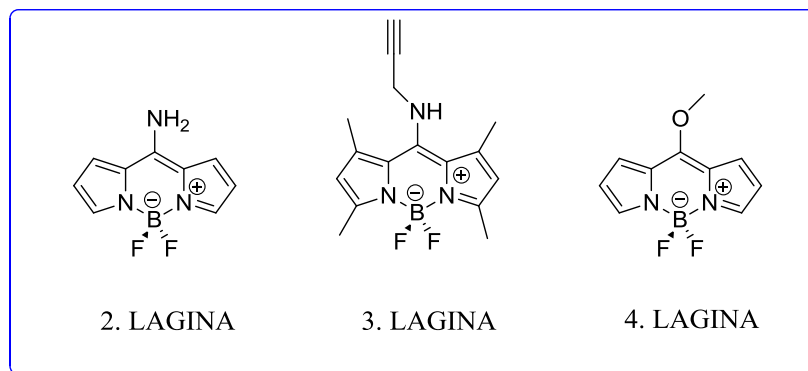
Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	Φ	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
z-hex	504,0	155500	510,5	0,882	252,6	6,35	1,39	0,19
Azet	497,0	103000	505,0	0,895	318,7	6,98	1,28	0,15
MeOH	497,0	78150	504,5	0,906	299,1	7,11	1,27	0,13

Emaitzak ikusita, disolbatzailearen polaritatea zenbat eta handiagoa izan, trantsizio elektronikoa uhin-luzera baxuagotan agertuko dela eta absorptzio molarra ere baxuagoa izango dela ondorioztatzen da. Desplazamendu hipsokromikoa dago, S_0 -tik S_1 -erako saltoa handitu egin da, saltoa energetikoagoa da eta horregatik disolbatzaile polarretan banda uhin-luzera baxuagoetara desplazatzen da. Hau momentu dipolarra handiagoa delako gertatzen da. Oinarrizko geometria eta geometria kitzikatuen momentu dipolarren arteko desberdintasuna 0,055 Debye denez, mailak egonkortuko dira, S_0 S_1 baino gehiago egonkortzen delarik.

Ondorioz, absorptzio molar eta etekin kuantiko balio altuak lortzen dira eta, horrela, eremu berdean koloratzaile laser eraginkorra lortzen dela esan daiteke. Kromoforo sinpleena denez, hurrengo laginekin konparazioak egiteko lagin hau erreferentziatzen hartuko da.

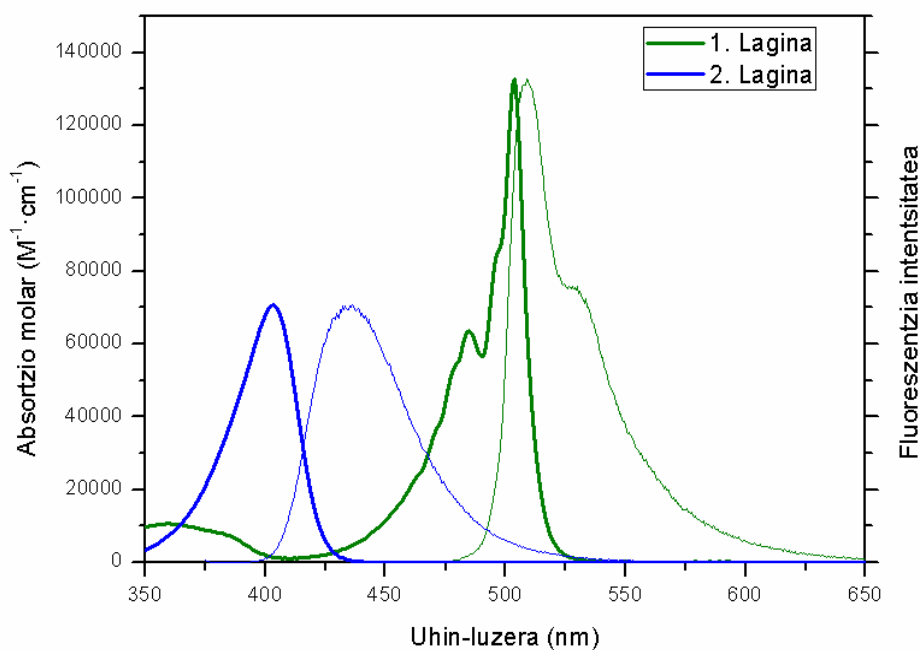
2.5 BODIPY-ak EREMU URDINEAN

Eremu urdinera desplazatzeko π sistema murriztu behar da. Hau lortzea ez da erraza, baina **2 eta 4. Laginetan** (17. Irudia) *meso* posizioan elektroik emaitzak diren funtzio taldeak sartuz lor daiteke. **2. Laginaren** kasuan *meso* posizioan amino taldea dagoen bitartean, **4. Laginean** *meso* posizioan metoxi funtzio taldea dago.



17. Irudia: 2,3 eta 4. Laginen egiturak.

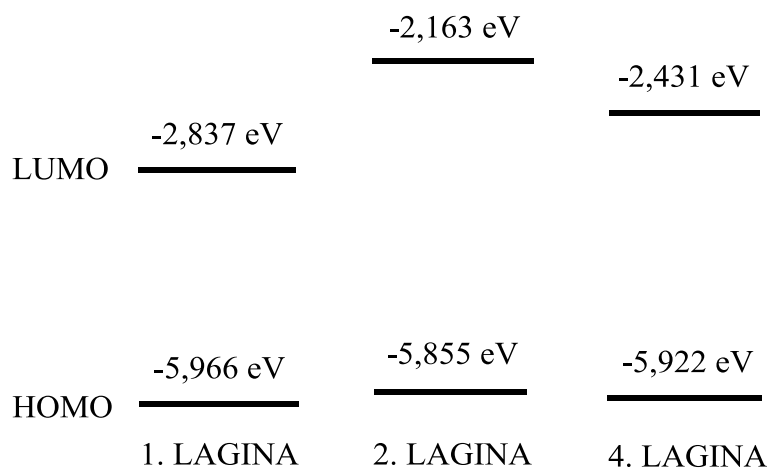
18. Irudian ikus daiteke nola aminoa sartzean absortzio eta igorpen espektroak azetonatan eremu urdinean agertzen diren. Hau logikoa da, izan ere, 8. posizioan dagoen funtzio taldeak konjokazioan parte hartzen duenez, π sistema murriztea eragiten du. Funtzio talde hau elektroi emalea denez, S_1 maila ezegonkortzen (energia maila altuagoetara pasatzen da) da eta horregatik trantsizioa energetikoagoa da.



18. Irudia: 1 eta 2. Laginen absortzio (lerro lodiz) eta igorpen (lerro mehez) espektroak azetonatan.

Lagin hauetan gertatzen diren trantsizioak berriro ere HOMO eta LUMO orbitalen artean gertatzen dira. 19. Irudian ikus daitekeen moduan, **1. Laginarekin** konparatuta, HOMO orbitalaren energia maila gutxi gorabehera mantentzen da, baina

LUMO orbitalaren energia maila igotzen da. Metodo konputazionalen arabera egoera kitzikatuaren energia maila igoenez, trantsizioa energetikoagoa da, eta eremu urdinerako desplazamendua gertatzen da. Ondorioz, emaitza esperimentalak eta simulazioak bat datoz.



19. Irudia: 1, 2 eta 4. Laginen orbital molekularren eskema.

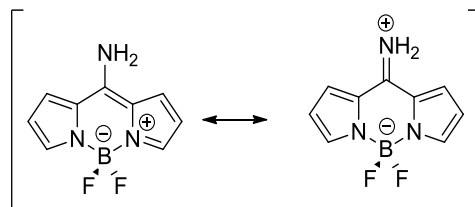
Eremu urdinean berriro ere kalkulu mekanokuantikoek elektroiak S_0 -tik S_1 -erako egin behar duen saltoa handia dela aurrezten dute (2. Taula). Halere, simulazioek salto hori egiteko probabilitatea handia dela erakusten dute. Orduan, kalkuluek kasu honetan ere trantsizioa uhin-luzera baxuagoetan izango dela adierazten dute. Eta hau espektroen joerarekin bat dator. Emaitza teorikoak eta esperimentalak konparatuz, eremu urdinean ΔE -ren balioa 0,4 inguru gehiegiz estimatuta dagoela ondorioztatzen da.

2. Taula: Eremu urdineko lagienen absortzio trantsizioaren ΔE eta probabilitateen balio teoriko eta esperimentalak.

	1. Lagina	2. lagina	4. Lagina
$\Delta E_{\text{teoriko}}$	3,047	3,358	3,244
ΔE_{esp}	2,461	3,056	2,651
f_{teoriko}	0,509	0,481	0,485
f_{esp}	0,687	0,511	0,292

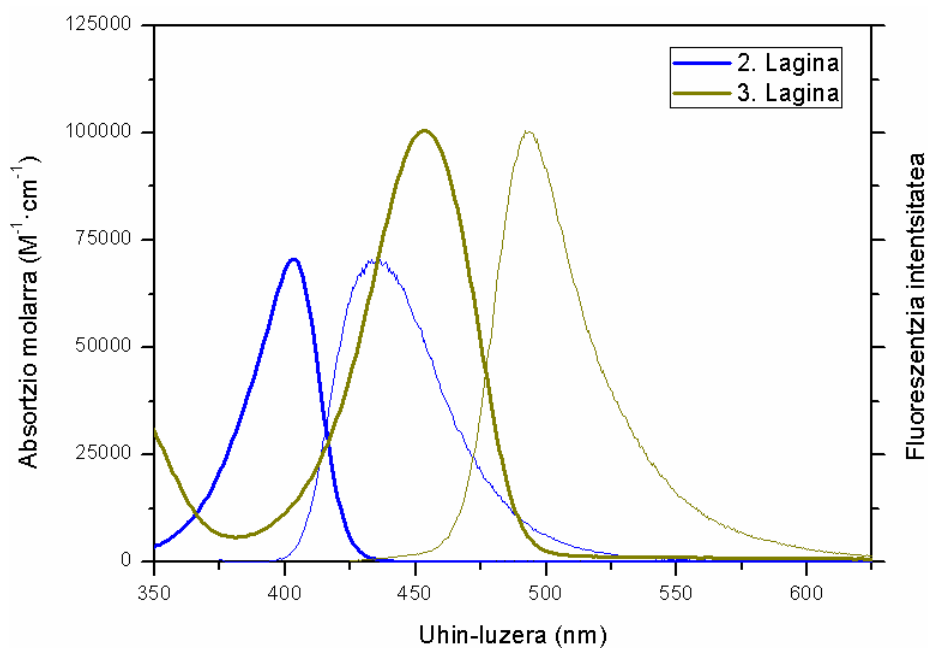
Hau da, amino bat sartzean π sistema berri bat eratu egin da funtzio talde hau elektroiei emaitza baita. Orduan, π sistema murriztea lortu da eta zianina eta hemizianina

orekan egongo dira (20. Irudia). π sistema berri bat sortu dela egiaztatzeko **3. Lagina** neurtu zen. Kasu honetan, *meso* posizioan amino talde bat ere sartu da baina, 1,7-3,5 posizioetan metil taldeak ere badaude. Eta azken horrek eragina duela ikusiko da.



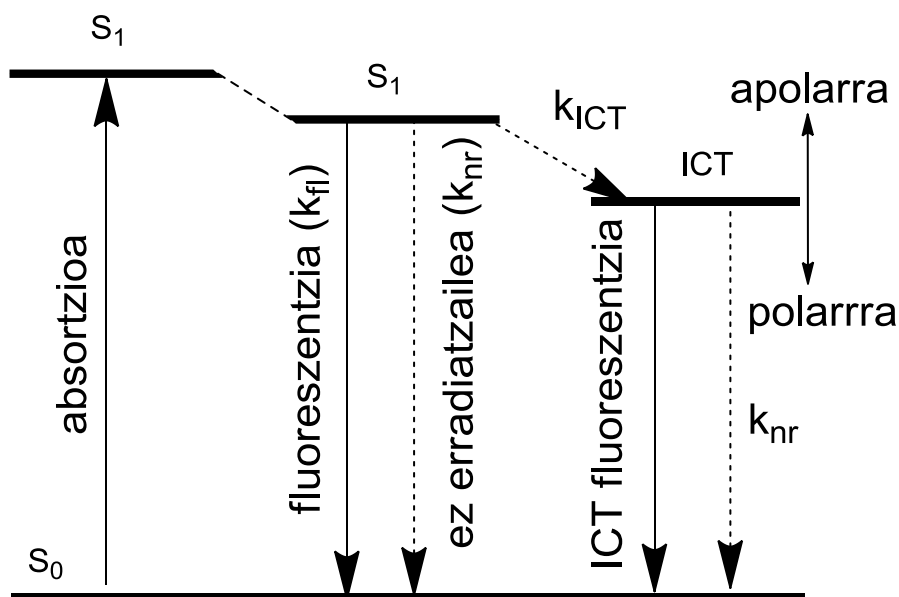
20. Irudia: Zianina eta hemizianinaren arteko oreka.

3. Laginena *meso* posizioan elektroio emailea den funtzio taldea egon arren, ez dagoela eremu urdinera bestea bezain desplazatuta esan beharra dago (ikus 21. Irudia). Konposatu honetan 1,7-3,5 posizioetan metil taldeak daudenez, *meso* posizioan amino taldearen kokapena aldatzen da. Angelu diedroa ez da 0° -koa **2. Laginaren** kasuan bezalaxe, baizik eta 90° -ko angelua osatuz kokatzen da, eragozpen esterikoak direla eta. Honen ondorioz, amino taldeak ez du parte hartzen konjokazioan eta π sistema ez dago murriztuta, hots, bandak ez daude eremu urdinera hainbeste desplazatuta. Baina, efektu emailea egoten jarraitzen denez, **1. Laginarekin** konparatuta desplazamendua dagoela ikusten da (2. Taula).



21. Irudia: 2 eta 3. Laginen absorzio (lerro lodiz) eta igorpen (lerro mehez) espektroak azetonatan.

2. Laginean konjokazio murriztu dagoenez, absortzio molar balio baxuagoak ($\epsilon < 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lortu dira (3. Taula). Konposatu honek zurrunk izaten jarraitzen du. Orduan, fluoreszentea izango da, hau da, etekin kuantiko balio altuak (unitatetik hurbil) lortu dira. Horregatik, k_{fl} balio altuak eta k_{nr} balio baxuak lortu dira, bizitza denborak ($\tau > 4 \text{ ns}$) ere altuak izanez. **2. Lagina** ziklohexanoan ondo disolbatu ez zenez, beste disolbatzaile apolar bat erabili zen, tetrahidrofuranoa (THF) hain zuzen ere. **3. Laginean**, ordea, lehen emandako azalpenak kontuan harturik, absortzio molar balio altuak ($\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lortu dira. Molekula honetan nitrogenaoren elektroik bikote askea leku finko batean kokatuta dago, elektroik emaile ona izanez. Era berean, BODIPY-an karga positiboa sistematik zehar dago, elektroik hartzaile ona izanez. Arrazoi honengatik, karga transferentzia intramolekularra (Intramolecular Charge Transfer, ICT)^[9] gertatzen da. Hau horrela dela dakigu bi arrazoiengatik. Alde batetik, absortzio espektroan karga transferentzia horri dagokion banda ikusi delako, hau da, desaktibazio erradiatzailea gertatzen da. Bestalde, etekin kuantiko ($\phi < 0,3$) eta bizitza denbora ($\tau < 2 \text{ ns}$) balio baxuak lortzen dira. Ondorioz, desaktibazio ez-erradiatzaile bat gertatzen da, karga transferentzia intramolekularra hain zuzen ere. ICT prozesuan karga banaketa altua da, maila horren energia disolbatzailearen arabera asko aldatzen delarik (22. Irudia).



22. Irudia: Karga transferentzia intramolekularren (ICT) eskema.

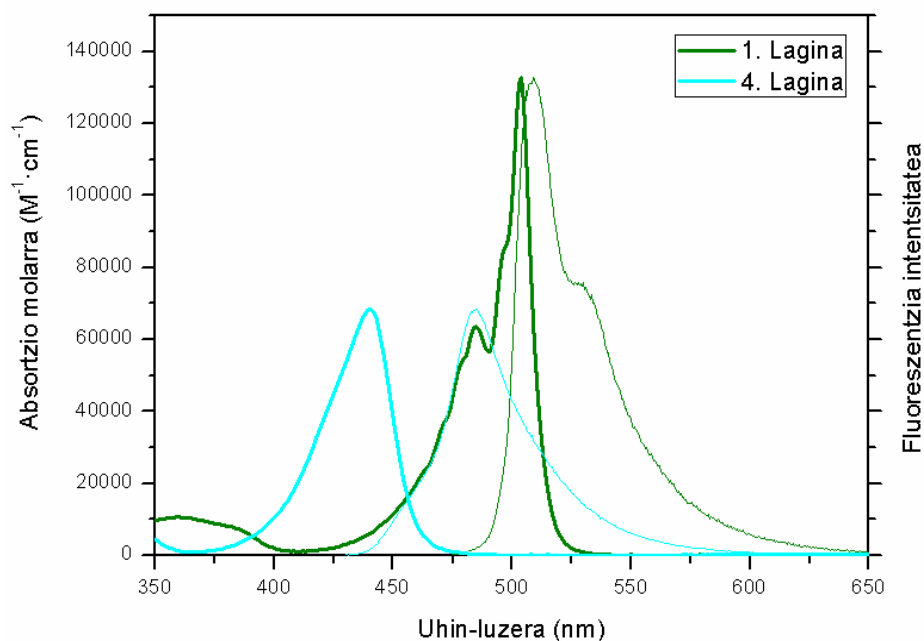
Disolbatzaile polarretan ICT energia maila gehiago egonkortzen da apolarretan baino, termodinamikoki faboratuago dago. Horregatik, disolbatzaile polarren etekin kuantikoko balioak disolbatzaile apolarren balioarekin konparatuta erdira murriztu dira. k_{nr} balioak k_{fl} balioak baino askoz altuagoak dira, eta hau logikoa da etekin kuantiko baxuak lortzen direlako. Baina, k_{nr} balio horiek ez dira altuak barne aldaketa (k_{ci}) faboratuta dagoelako, baizik eta ICT prozesua faboratuta dagoelako.

3. Taula: 2, 3 eta 4 Laginen emaitza esperimentalak.

Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	Φ	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
2. Lagina								
THF *	406,0	55500	437,0	0,904	1747,2	4,08	2,21	0,24
Azet	403,0	70500	436,0	0,916	1878,1	4,22	2,17	0,20
MeOH	399,0	66000	437,5	0,981	2205,5	4,36	2,25	0,04
3. Lagina								
z-hex	468,0	109000	498,0	0,259	1287,2	1,77	1,46	4,18
Azet	453,0	100500	492,0	0,106	1749,8	0,89	1,18	9,96
MeOH	453,0	119000	493,5	0,105	1811,6	0,77	1,35	11,54
4. Lagina								
z-hex	452,0	46000	487,0	0,833	1590,0	5,38	1,55	0,31
Azet	440,0	68500	485,5	0,939	2129,9	5,93	1,58	0,10
MeOH	441,0	64000	484,5	1,000	2035,9	6,13	1,63	0,00

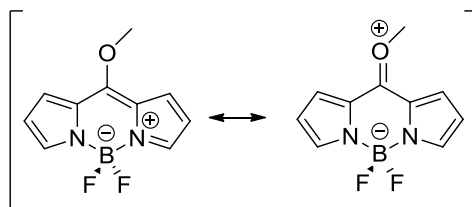
* 2. Lagina ez zen ziklohexanoan disolbatzen.

4. Laginean, ordea, elektronegativitatea aldatzeko meso posizioan metoxi taldea sartu da. Funtzio talde honek elektroizazioa izaten jarraitzen duenez, absorzio zein igorpen espektroak eremu urdinera desplazatuta daude (23. Irudia), π sistema berriro ere murriztu baita.



23. Irudia: 1 eta 4. Laginen absortzio (lerro lodiz) eta igorpen (lerro mehez) espektroak azetonatan.

Kasu honetan aklopamendu elektronikoa aldatu da eta zianina eta merozianina orekan egongo dira (24. Irudia).



24. Irudia: Zianina eta merozianinaren arteko oreka.

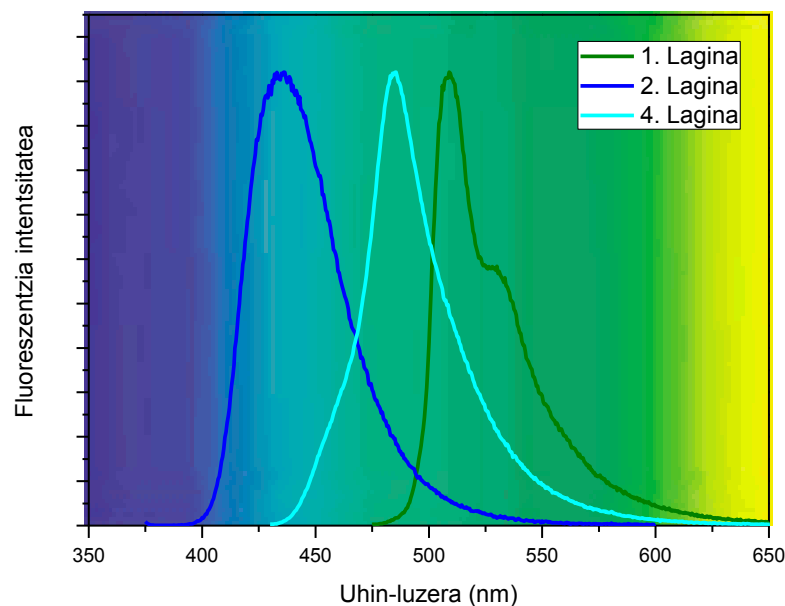
Orbital molekularrei dagokionez, **1. Laginarekin** konparatuta HOMO orbitala mantendu da eta LUMO orbitala igo egin da. Halere, metoxi taldea amino taldea baino elektronegatibitate baxuagokoa denez, trantsizio hori ez da hain energetikoa eta eremu urdinerako desplazamendua ez da hain handia (2. Taula). Kasu honetan π sistema berriro ere murriztu denez, absortzio molar balio baxuak lortu dira. Konposatu honek etekin kuantiko eta bizitza denbora balio altuak dituenez, fluoreszentea izango da. Horregatik, k_{fl} balio altuak eta k_{nr} balio baxuak lortu dira. Modu honetan fluoreszenteak diren konposatuak erabiliz (2 eta 4. laginak) eremu urdinaren uhin-luzera tartea betetzea lortu da.

Stokes desplazamenduari dagokionez, lagin hauetan desplazamendu hori handiagoa da. Ondorioz, oinarritzko geometria eta geometria kitzikatua ez dira hain antzekoak. Eta hau bat dator egindako simulazioekin, izan ere, S_0 eta S_1 arteko momentu dipolarren arteko desberdintasuna handia da (4. Taula). Horregatik, logikoa da uhin-luzeren arteko aldea disolbatzaileen artean handia izatea. Beraz, **1. Laginarekin** konparatuta uhin-luzera baxuagoetan disolbatzailearen eragina handiagoa da. Gainera, berriro ere emaitza esperimentalak eta teorikoak bat datoz.

4. Taula: 2, 3 eta 4. Laginentzat metodo konputazionalen bitartez lortutako emaitzak.

	2. Lagina	3. Lagina	4. Lagina
$\mu(S_0)/D$	7,7648	5,9801	6,6355
$\mu(S_1)/D$	6,2792	5,0223	4,8514
$\Delta\mu/D$	1,4856	0,9578	1,7841
$\Delta\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	16	15	12

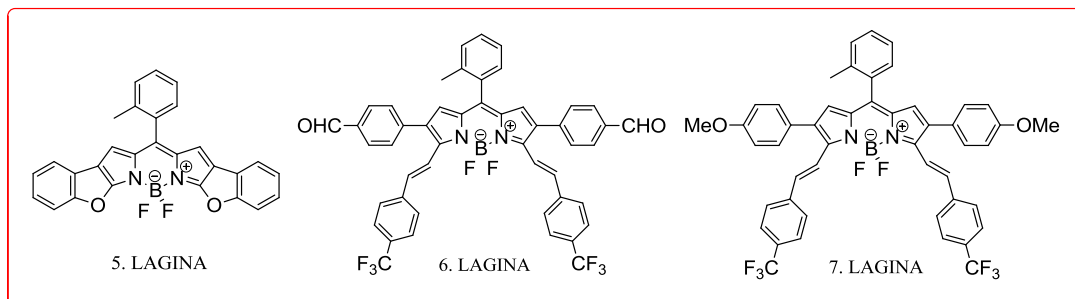
Orokorrean, emaitzak ikusita, **1. Laginarekin** konparatuta heteroatomoak gehitzean π sistema berri bat eratzen da. Etekin kuantikoa balio altuak mantenduz uhin-luzera moldatzea posible da, eremu urdinera desplazatuz. Orduan, eremu horretan koloratzaile laser eraginkorrak lortu dira (25. Irudia). **3. Laginaren** kasuan, nahiz eta laser egokia ez izan, **2. Laginean** π sistema berri bat eratu dela egiaztatzeko baliogarria izan da.



25. Irudia: 1, 2 eta 4. Laginen igorpen espektroak normalizatuta.

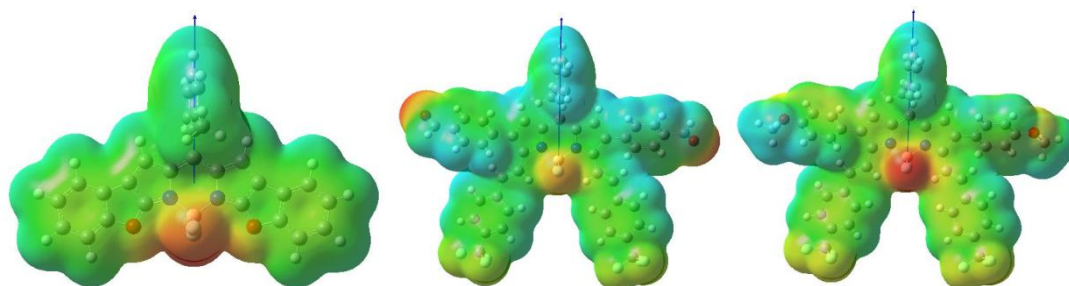
2.6 BODIPY-ak EREMU GORRIAN

Eremu gorrira desplazatzeko π sistema hedatu behar da. Horretarako aukera desberdinak daude: aril ordezkapena, alkinil ordezkapena, estiriloen ordezkapena, heteroatomoen ordezkapena, eraztunak fusionatzea, aza-nitrogenoa gehitzea, BODIPY dimeroen eraketa...^[15] Lan honetan eraztunak fusionatzea, estiriloen bitartezko hedapena eta elektroik emaita eta hartzaileak diren funtzio taldeak gehitzea aukeratu dira (26. Irudia). Hiru laginetan *meso* posizioan metilbentzenoa dago, orto posizioan dagoen metil horri esker bentzenoaren biraketa askea ekiditen da zurruntasuna lortzen delarik. Biraketa askea murriztuko ez balitz, fluoreszentzia pilo bat ($\phi \approx 0$) jaitziko litzateke. Horretaz gain, **5. Laginean** BODIPY-ra eraztunak fusionatu dira. **6. Laginean** 3,5-posizioetan estiriloak eta 2,6-posizioetan bentzaildehidoak sartu dira. **7. Laginaren** kasuan, 3,5-posizioetan π sistema hedatzeko estiriloak ere sartu dira, baina 2,6-posizioetan, aldiz, metoxibentzenoak daude.



26. Irudia: 5, 6 eta 7. Laginen egiturak.

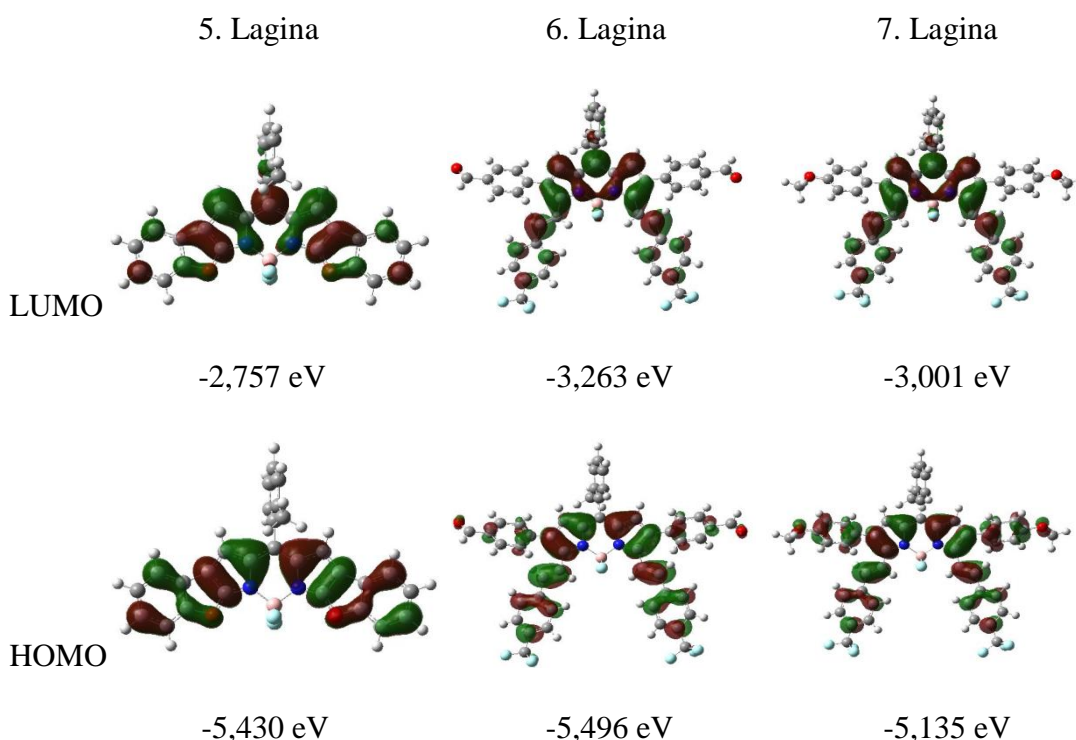
Hiru konposatu hauetan konjokazioa handiagoa da. 1. Laginaren ereduari jarraituz **5. Laginak** karga negatiboa (gorriz) boroari lotutako fluoruroen inguruan dauka, bertan elektronegabitatea altua baita. Baina, **6** eta **7. Laginetan** CF₃, CHO eta OMe funtzio taldeak sartu direnez, kargaren banaketa aldatzen da (27. Irudia). Horregatik, **6. Laginean** karga negatiboa banatuago dago boroari lotutako fluoruroen, CF₃ eta aldehidoaren inguruan. **7. Laginena**, aldiz, karga negatibo gehiena CF₃ taldeetan eta kromoforoaren fluoruroetan dago. Gainontzekoa 1. Laginaren kasuan bezala mantentzen da, hots, kromoforoaren inguruan karga neutroa (berdez) eta hidrogenoen inguruan karga positiboa (urdinez) ikus daitezke.



27. Irudia: 5, 6 eta 7. Laginen kargen banaketa (ESP).

Kasu honetan ere trantsizioak HOMO eta LUMO orbitalen artean gertatzen dira. Metodo konputazionalen bitartez lortutako emaitzak 28. Irudian ikus daitezke. Ondoriozta daitekeen moduan, **1. Laginarekin** konparatuz HOMO orbital molekularra energia altuagoetan agertzen da, igoera hau molekularren konjokaziotik/aromatizitatetik datorrelarik. Orduan, energia mailen arteko desberdintasuna txikiagoa denez, eremu gorrira desplazatzea lortu da. 8. posizioan dagoen metilbentzenoak π sistemaren hedapenean eragin txiki izan arren, **5. Laginean** kromoforoari bentzofuranoak fusionatu direnez eta **6** eta **7. Laginetan**

estiriloak lotu direnez, hau da, π ordezkatzailleak sartu direnez, π sistema hedatu egin da. Horregatik, eremu gorrira mugitzea lortu da.



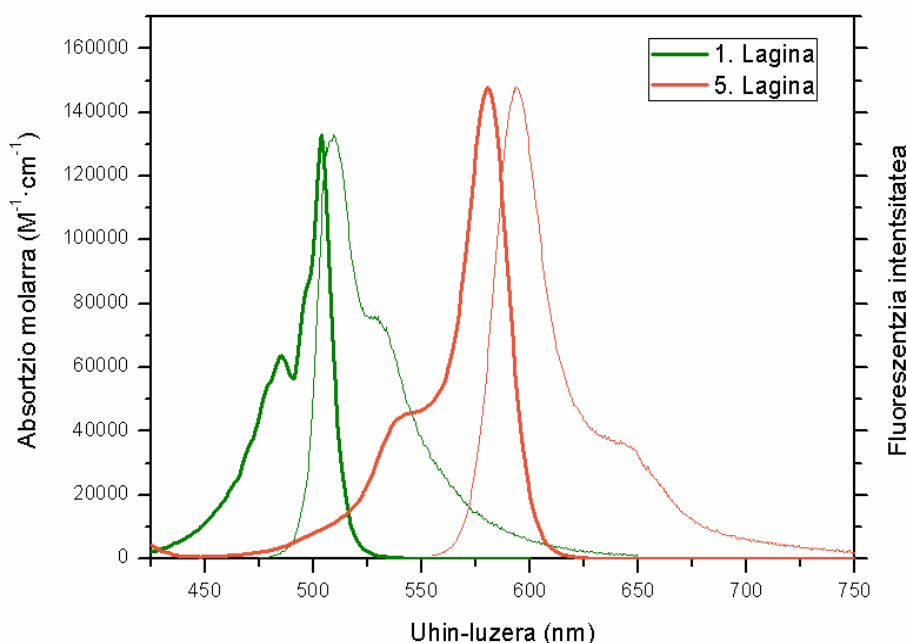
28. Irudia: 5, 6 eta 7. Laginen orbital molekularren eskema.

Eremu gorrian ari garenez, simulazioek absortzioko S_0 eta S_1 mailen arteko energia aldea ez dela hain handia aurrezaten dute (5. Taula). Horregatik, trantsizio hau gertatzeko probabilitatea askoz altuagoa da. **1. Lagina** eta eremu urdineko laginekin konparatuz, eremu gorrian ΔE balio teoriko eta esperimentalen arteko aldea txikiagoa ($\approx 0,2$) da. Eremu honetan balio hori ez dagoenez gehiegi estimatuta, metodo konputazional hauek alde gorrian hobeto funtzionatzen dutela ondorioztatzen da.

5. Taula: Eremu gorriko lagienen absortzio trantsizioaren ΔE eta probabilitateen balio teoriko eta esperimentalak.

	1. Lagina	5. lagina	6. Lagina	7. Lagina
$\Delta E_{\text{teoriko}}$	3,047	2,484	2,016	1,907
ΔE_{esp}	2,461	2,117	1,909	1,866
f_{teoriko}	0,509	1,193	1,165	0,920
f_{esp}	0,687	0,850	0,785	0,868

29. Irudian ikus daiteke nola bentzofuranoak fusionatzean absortzio eta igorpen espektroak metanolean eremu gorrira desplazatuta daudela. Hau logikoa da, izan ere, metilbentzenoa eta bentzofuranoak fusionatzean molekularen zurruntasuna mantenduz π sistema hedatzea lortu da. Nahiz eta tentsio esterikoa nahikoa izan, geometria mantendu (guztiz plano) dela egiaztatu da, lortutako angelu diedroa $\theta = 0,284^\circ$ izan da eta.



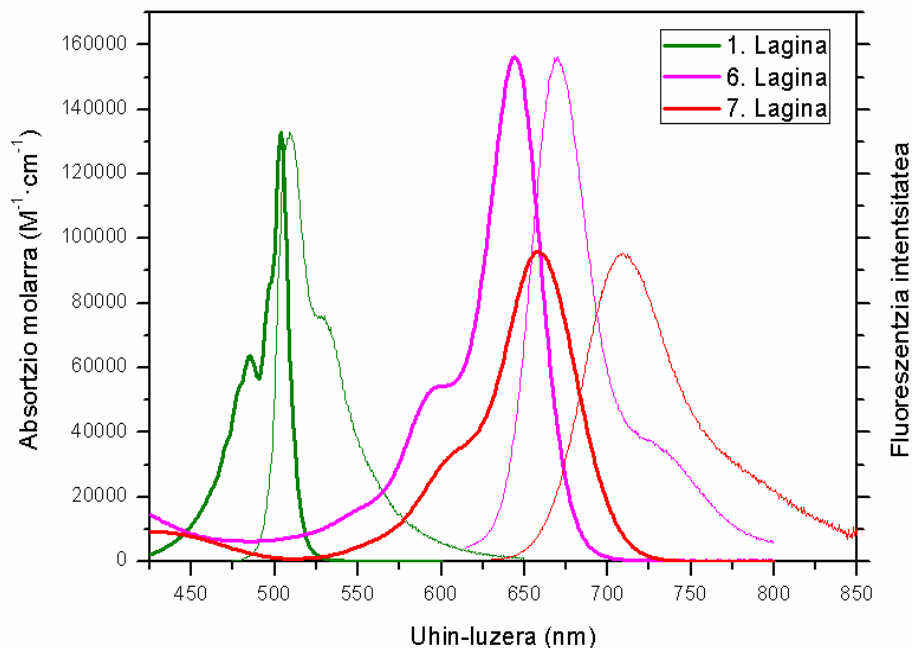
29. Irudia: 1 eta 5. Laginen absortzio (lerro lodiz) eta igorpen (lerro mehez) espektroak metanolean.

Konjokazioa hedatu denez, lagin honetan absortzio molar altuak ($\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) berreskuratu dira, balio hauek **1. Laginarenak** baino altuagoak izanik (5. Taula). Molekulen zurruntasuna mantendu denez, logikoa da etekin kuantiko eta bizitza denbora ($\tau > 4 \text{ ns}$) balio altuak lortzea. Honen ondorioz, K_{fl} balioak K_{nr} balioak baino altuagoak dira.

6. Taula: 5, 6 eta 7. Lagienen emaitza esperimentalak.

Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	Φ	Stokes (cm^{-1})	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
5. Lagina								
z-hex	586,0	201500	595,0	0,776	258,1	4,44	1,75	0,50
Azet	581,0	147000	594,5	0,899	390,8	4,64	1,94	0,22
MeOH	580,0	148000	594,0	0,931	406,4	4,57	2,04	0,15
6. Lagina								
z-hex	650,0	139500	669,5	1,000	448,1	4,73	2,12	0,00
Azet	645,0	147000	671,5	1,000	611,8	4,89	2,04	0,00
MeOH	644,0	156500	670,0	1,000	602,6	4,47	2,24	0,00
7. Lagina								
z-hex	665,0	101500	701,0	0,732	772,3	4,24	1,73	0,63
Azet	662,0	88500	716,5	0,257	1149,0	1,64	1,56	4,52
MeOH	658,0	96000	709,0	0,223	1093,2	1,22	1,83	6,38

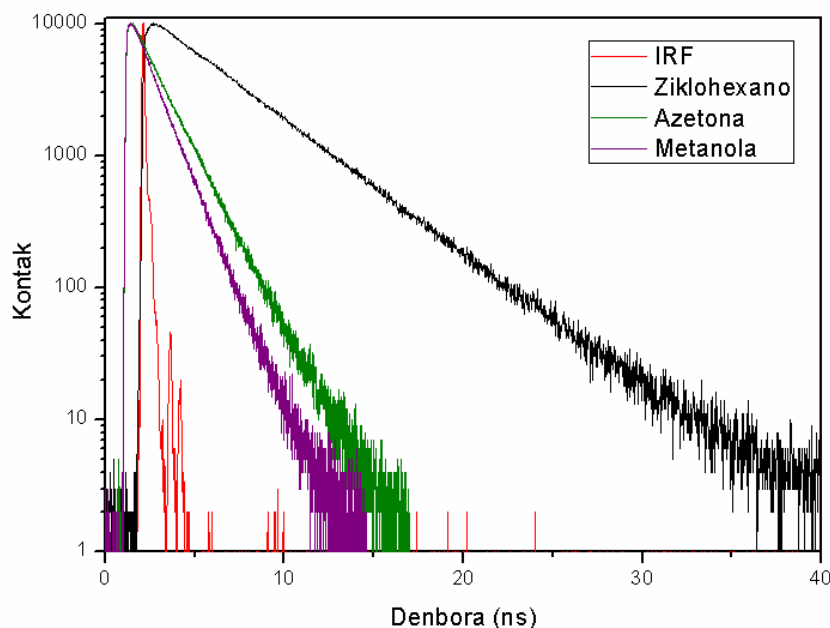
Uhin-luzera altuagoetara desplazatu nahi bada (30. Irudia), eraztun gehiago sartu behar dira, baina kasu horretan eragozpen esterikoak oso handiak izango lirateke eta geometria ez litzateke plano mantenduko. Zenbat eta uhin-luzera altuagoetara desplazatu, maila bibrazionalak gainjartzeko aukera handiagoa da eta k_{ci} askoz faboratua egongo litzateke, etekin kuantiko balioak baxuak izanez. Horregatik **6** eta **7. Laginetan** eraztun gehiago fusionatu ordeztu 3,5-posizioetan estiriloak sartu dira. **6** eta **7. Lagin** hauetan 2,6-posizioetan bentzaldehidoak eta metoxibentzenoak ere daudenez, π sistema gehiago hedatu da eta espektroa uhin-luzera altuagoetan agertzen da, NIR eremutik hurbil egonez. **7. Lagina 6. Lagina** baino uhin-luzera altuagoetara desplazatuta dago metoxi taldea elektroiei emaitza den bitartean, aldehidoa elektroiei hartzailea ahula baita.



30. Irudia: 1, 6 eta 7. Laginen absorzio (lerro lodiz) eta igorpen (lerro mehez) espektroak metanolean.

Halere, emaitzetan ikus daitekeen moduan (6. Taula), **6. Laginean** absorzio molar balio altuak berreskuratu, etekin kuantiko eta bizitza denbora balio altuak lortu diren bitartean, **7. Laginean** disolbatzaile polarretan orain arte esandakoa ez da betetzen. Konposatu honetan ikuspuntu elektronikotik BODIPY-aren egoera kitzikatua aldatu da, energia mailak aldatu dira. Gainera, metoxi taldea elektroio emale ona da eta estiriloaren CF_3 taldea ere elektroio erakarle ona da. Bodipy kromoforoak banatzaile (*spacer*) moduan jokatuko du eta, horrela, karga transferentzia intarmolekularra gertatuko da. Lehen esan den moduan, ICT prozesuan momentu dipolarra oso altua da. Orduan, energia maila hori asko aldatzen da, disolbatzaile polarretan egonkortuz. Horregatik, disolbatzaile polarretan etekin kuantiko ($\phi < 0,3$) eta bizitza denbora ($\tau < 2$ ns) balio baxuak lortzen dira (31. Irudia). Kasu honetan k_{nr} baliok k_{fl} balioak baino askoz altuagoak dira. Hau da **7. Laginean** dagoen desabantaila. Izan ere, eremu gorrirako desplazamendua lortu da metoxi taldea, elektroioak ematen dituen, eta estiriloak sartu direlako. Baina azken honek kargaren banaketa eragin du eta CF_3 elektroio erakarlea izanez ICT prozesua bultzatu du disolbatzaile polarretan. Halere, disolbatzaile apolarretan eremu gorriago batera desplazatzea etekin kuantiko balio egokia ($\phi > 0,7$) lortuz abantaila bat izan da. Etekin kuantiko horiek mantentzeko

disolbatzaile polarretan **5** eta **6**. **Laginen** aukera dago, nahiz eta kasu hauetan uhin-luzera hain altuetara ez desplazatu.



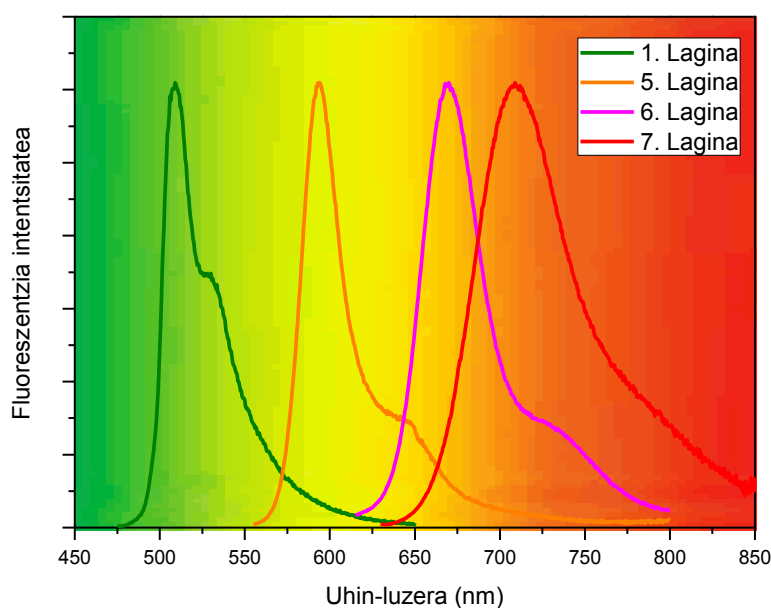
31. Irudia: 7. Laginaren desaktibazio kurbak hiru disolbatzaile desberdinetan.

Emaitzetan ikus daitekeen moduan, Stokes desplazamendua nahiko txikia da. Orduan, oinarritzko geometria eta geometria kitzikatua antzekoak dira. Eta hau logikoa da, izan ere molekula zurrun mantendu dela azaldu da lehen. Gainera, hau bat dator egindako kalkulu konputazionalekin, izan ere, S_0 eta S_1 arteko momentu dipolarren arteko desberdintasuna txikia da (7. Taula). Horregatik, logikoa da uhin-luzeren arteko aldea disolbatzaileen artean txikia izatea. Hortaz, emaitza esperimentalak eta teorikoak berriro ere bat datoz. **7. Laginean**, aldiz, disolbatzaile polarretan, Stokes desplazamendu handia lortzen da, baina hau lotuta dago ICT prozesuarekin, lehen azaldu den moduan.

7. Taula: 5, 6 eta 7. Laginentzat metodo konputazionalen bitartez lortutako emaitzak..

	5. Lagina	6. Lagina	7. Lagina
$\mu(S_0)/D$	6,0583	8,6333	8,2839
$\mu(S_1)/D$	5,7893	8,4232	8,1766
$\Delta\mu/D$	0,269	0,2101	0,1073
$\Delta\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	6	6	7

Nahiz eta hiru konposatu hauetan, non HOMO eta LUMO orbitalen arteko salto energetikoa murriztu den, eta, ondorioz, barne aldaketa pixka bat faboratu egin den, molekula fluoreszenteak lortzen dira etekin kuantiko altuak dituztenak eta, hau, abantaila handia da. Gainera, π sistema hedatu denez, eremu gorrirako desplazamendua lortu da. Orduan, eremu horretan koloratzaile laser eraginkorrak lortu dira (32. Irudia). **7. Lagina** disolbatzaile polarretan laser moduan egokia ez izan arren, bestelako aplikazioentzat interesgarria izan daiteke.



32. Irudia: 1, 5, 6 eta 7. Laginen absortzio eta igorpen espektroak normalizatuta.

3. ONDORIOAK

Lan honen bitartez fotofisikari buruzko kontzeptu berriak, karga transferentzia intramolekularreko prozesua, ikasteaz gain, 3. mailako Kimika Fisikoa II irakasgaien aztertutakoa askoz gehiago sakondu da. Hala nola, kimika konputazionalen ikasitako oinarriak kontuan harturik bestelako metodo berriak aztertu dira. Etekin kuantikoa kalkulatzeko erreferentzia egokia erabakitzeko gaitasunak lortu dira. Laborategiari dagokionez, absortzio eta fluoreszentzia teknikak ezagunak izan arren, askoz sentikorragoak diren teknikak erabiltzen ikasi da. Gainera, teknika berriak ere ikasi dira, fotoi kontagailua esate baterako.

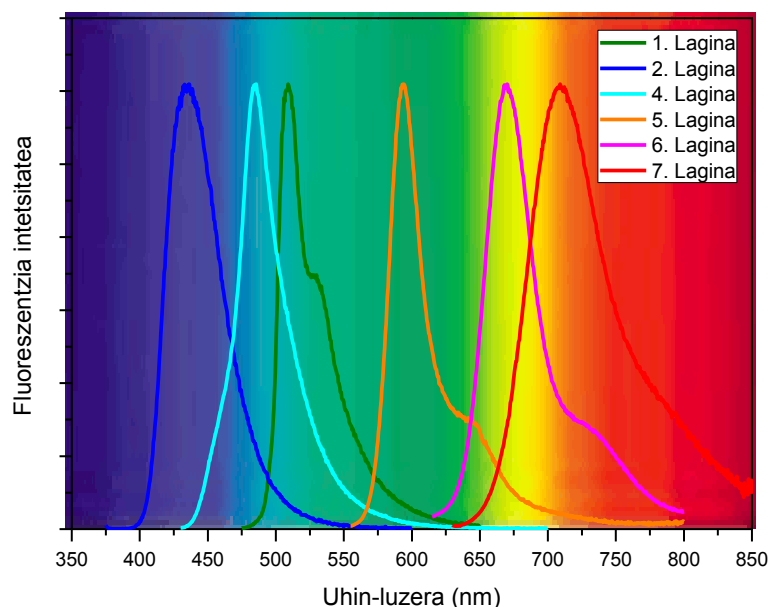
Esan bezala, lan honen helburua eremu ikuskor osoan lan egiteko zianina familia bat lortzea da. Hain zuen BODIPY laser koloratzaileekin lortu nahi da. Horretarako kromoforo sinpleena, 1. Lagina, erreferentziatzat hartu da eta honen egitura eraldatuz eta ezaugarri fotofisikoak moldatuz bandaren posizioa aldatzea lortu da, ahalmen fluoreszente altua mantendu den bitartean.

Alde batetik, 8. posizioan kromoforoari heteroatomoak gehitzean π sistema murriztu dela ikusi da. Modu honetan eremu urdinerako desplazamendua lortu da. Eremu horretan uhin-luzera moldatu nahi izanez gero, amino taldea metoxi taldea baino elektroi emaile sendoagoa denez, uhin-luzera baxuagoetara mugitzea lortu da.

Bestalde, 2,6 edo 3,5 posizioetan elektroi emaileak eta hartzaileak diren funtzio taldeak gehituz edo eraztunak fusionatuz π sistema hedatu dela ikusi da. Hori dela eta, eremu gorriera desplazatzea lortu da. Uhin-luzera hain altuetara ez mugitzeko egokiena eraztunak fusionatzea da. Uhin-luzera askoz altuagoetara desplazatu nahi bada, eraztun gehiago fusionatzean eragozpen esterikoak eratzen direnez, egokiena estirilo bezalako funtzio taldeak gehitzea egokiena dela ondorioztatu da.

Hau guztia fluoreszentzia mantenduz eta etekin kuantiko balio altuak ($> 0,7$) neurtuz lortu denez, konposatu hauek koloratzaile laser moldagarri moduan erabiltzeko eraginkorrak direla esan daiteke. Aplikazioei begira hau abantaila handia da. Izan ere, BODIPY arruntak laser aplikazioetan oso eraginkorrak dira, baina eremu berde-horian lan egin nahi izanez gero. Eremu urdinean edo gorrian, zeina ikuspuntu biomedikotik oso interesgarria den, lan egin nahi bada, laser komertzialak alde batera utzi behar dira eta lan honetan azaldu diren konposatuak erabil daitezke. Gainera,

horrela laser komertzialen desabantailak gaitzen dira, fotoegonkortasunik eza eremu urdinean eta fluoreszentzia baxua gorrian. Modu honetan helburua lortu dela esan daiteke, hots, eremu ikuskor osoa betetzea lortu da (33. Irudia).



33. Irudia: Lagin guztien (3. Lagina izan ezik) igorpen espektroak normalizatuta eremu ikuskor osoa betez.

Kimika konputazionalari dagokionez, kargen banaketa, geometriak, orbital molekularrak eta absorzio trantsizioei buruzko informazio zuzena lortu da. Hau emaitza esperimentalen azalpenak jarraitzeko baliogarria izan da. Disolbatzaileen polaritatearen eragina ere aztertu da. Kasu honetan oinarrizko egoeraren eta egoera kitzikatuaren momentu dipolarren arteko desberdintasuna, absorzio eta igorpen maximoen arteko desberdintasuna (Stokes) eta disolbatzailearen polaritatearen eragina azaltzeko baliogarria izan da. Lagin guztietan emaitza esperimentalak eta simulazioen emaitzak bat etorri direnez, metodo konputazional hauek batez ere polaritatearen eragina eta ordezkatzailen eragina aztertzeko baliogarriak direla ondorioztatzen da. Orduan, kalkulu mekanokuantiko hauek sintesia egin barik ordezkatzailak egokiak izango diren ala ez eta sintetizatuko diren konposatu berriei buruzko informazioa lortzeko egokiak izango dira. Hau da, sintesia bideratzeko aproposak izango dira.

Azkenik, esan beharra dago lana aurrera eramateko eta ezagutza berriak ulertzeko hainbat artikulu zientifiko eta fotofisikari buruzko liburuak irakurri behar izan direla. Hau da, lan honen bitartez ez dira bakarrik kimika fisikoari buruzko kontzeptu berriak eta laborategiko teknika berriak ikasten, baizik eta zure gaiari buruzko informazioa bilatzen eta irakurtzen ere ikasten da. Planteatzen diren arazo berriei nola aurre egin ikasi da. Nahiz eta bakarkako lana izan, laborategian taldean lan egiten ikasten da. Heziketa aldetik zein aplikazio ikuspuntutik lan hau interesgarria iruditu zait, azken honek lana gustura garatzea bultzatu duelarik.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Requena, A.; Zuñiga, J. Espectroscopía; Pearson: Madrid, 2004.
- [2] Hollas, J.M. Modern Spectroscopy; 4th Ed. Wiley: New York, 2007.
- [3] Maeda, M. Laser Dye, properties of organic compounds for dye lasers; Academic Press, Tokio, 1984.
- [4] Alonso, B.; Borrego, R.; Hernández, C.; Pérez, J.A.; Romero, C. El láser, la luz de nuestro tiempo. Dokotoretza egiten duten ikasleengatik eginda, Salamankako Unibertsitatea, 2010. <http://optica.usal.es/posgrado/descargas/librolaser.html>
- [5] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1184-1201.
- [6] Schäfer, F.P. Dye Lasers: structure and properties of laser dyes; Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [7] Duarte, F.J. Tunable Lasers Handbook; Academic Press, New York, 1995.
- [8] Boyle, R.W.; Mehl, G.H.; Benstead,; Elsevier, Tetrahedron, 2011, 67, 3573-3601.
- [9] Wu, J.; Ni, Y.; Org. Biomol. Chem., 2014, 12, 3774-3791.
- [10] Descalzo, A.B.; Xu, H.; Shen, Z.; Rurack, K.; New York Academy of Sciences, 2008, 30, 1430-1438.
- [11] Burgess, K.; Loudent, A.; Chem. Rev., 2007, 107, 4891-4932.
- [12] Zheng, L.; Zhinan, Y.; Zhangyong, H.; Zhenzhou, W.; Liqing, Z.; Chun, Y.; Ti, W.; Farming Zhuanli Shenqing, 2012, CN 102670587 (A).
- [13] Zheng, Z.; Zhu, Q.; Shi, X.; Xinghua, H.; Farming Zhuanli Shenqing, 2013, CN 102846598 (A).
- [14] Wang, H.; Tan, Y.; Zhu, W.; Li, J.; Farming Zhuanli Shenqing, 2010, CN 101711759 (A).
- [15] Shen, Z.; Lu, H.; Yang, Y.; Mack, J.; Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 4778-4823.
- [16] Valeur, B. Molecular fluorescence: Principles and Applications; 4th Ed. WILEY-VCH: New York, 2007.

- [17] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 121, 177-182.
- [18] Kohn, W.; Becke, A.D.; Parr, R.G. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974.
- [19] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* 1988, 37, 785.
- [20] Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 1040.
- [21] Foresman, J.B.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A.; Frisch, M.J. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 135.
- [22] Wiberg, K.B.; Stratmann, R.E.; Frisch, M.J. *J. Chem. Phys.* 1998, 297, 60.
- [23] Hirata, S.; Lee, T.J.; Head-Gordon, M.J. *Chem. Phys.* 1999, 111, 8904.
- [24] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* 1994, 94, 2027.
- [25] Miertus, S.; Scorocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* 1981, 55, 117.
- [26] Klamt, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1993, 2, 799.
- [27] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.A., Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. *Gaussian 09; Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.*
- [28] Jürgen, F.; Elsevier Ltd. *Dyes and Pigments*, 2010, 84, 36-53.
- [29] Momeni, M.; Brown, A.; *J. Chem. Theory Comput.* 2015, 10, 1021.