วิไลพร อินสุวรรณ : สมบัติทางกายภาพเชิงแสงของสีย้อมที่เป็นแคตไอออนและเป็นกลางที่ถูกกักขังในซีโอไลต์แอลทีแอล : การทดลองและการศึกษาเชิงทฤษฎี (PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CATIONIC AND NEUTRAL DYES CONFINED IN ZEOLITE LTL: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กุลวดี รังษีวัฒนานนท์, 194 หน้า

ส่วนแรกของวิทยานิพนธ์เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์แอลทีแอลที่มีสัณฐานวิทยาแตกต่างกันภายใต้การพิจารณาพารามิเตอร์ต่างๆเช่นความเป็นด่าง ความเจือจาง ปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์และซิลิกอนไดออกไซด์ซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปของโปรตอน (H-LTL) และโพแทสเซียม (K-LTL) ที่มีสัณฐานแบบฮ็อกกี้น้ำแข็งและแบบทรงกลมมาใช้เป็นโฮสต์เพื่อการเข้าไปอยู่ของสีย้อมประจุบวก (อะคลิดีน ไฮโดรคลอไรด์ และอะคลิฟราวีน ไฮโดรคลอไรด์) และสีย้อมที่เป็นกลาง (*ทรานส์*-เอโซเบนซีนและ*ทรานส์*-สตีลบีน)ที่ทำหน้าที่เป็นเกสต์ที่จะเข้าไปอยู่ในช่องของซีโอไลต์สีย้อมที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลทำหน้าที่เป็นเสาอากาศเทียมซึ่งมีบทบาทสำคัญสำหรับการรับแสงและลำเลียงแสงไปยังโมเลกุลเป้าหมายเช่นสารกึ่งตัวนำประโยชน์ของซีโอไลต์แอลทีแอลก็คือการป้องกันไม่ให้เกิดการรวมตัวของสีย้อมถึงแม้ว่าสีย้อมจะมีความความเข้มข้นสูงและเป็นผลทำให้โมเลกุลของสีย้อมมีสมบัติทางแสงที่ดีเยี่ยม ดังนั้นการออกแบบวัสดุที่ดีได้ต้องเข้าใจถึงสมบัติเชิงสเปกโทรสโกและ สมบัติทางกายภาพเชิงแสงของแต่ละสีย้อมเรืองแสง

ส่วนที่สองของวิทยานิพนธ์คือการทดลองและการศึกษาเชิงทฤษฎีของสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของสีย้อมประจุบวกที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปโปรตอน และในรูปโพแทสเซียมที่มีสัณฐานแบบฮ็อกกี้น้ำแข็งและแบบทรงกลมการสังเกตสมบัติเชิงสเปกโทรสโกปีของทั้งสองสีซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับการคำนวณทางทฤษฎีซึ่งในการคำนวณใช้ระเบียบวิธีทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (DFT) และทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นที่ขึ้นกับเวลา (TD-DFT)สมบัติทางกายภาพเชิงแสงของสีย้อมมีความไวต่อสภาวะแวดล้อมของซีโอไลต์แอลทีแอลโดยไม่ขึ้นกับลักษณะทางสัณฐานวิทยา สีย้อมที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลสามารถถ่ายโอนพลังงานภายในซีโอไลต์โดยกลไกของfluorescence resonance energy transfer (FRET)จากอะคลิดีน ไฮโดรคลอไรด์ที่เป็นตัวให้พลังงานไปยังอะคลิฟาวีน ไฮโดรคลอไรด์ที่เป็นตัวรับพลังงานได้สำเร็จ

นอกจากสีย้อมประจุบวกแล้วเรายังได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของสีย้อมที่เป็นกลางเช่น *ทรานส์*-เอโซเบนซิน พบว่าข้อมูลการทดลองสอดคล้องกับผลการคำนวณ โดยที่สีย้อมที่อยู่ในสารละลายจะมีโครงสร้างแบบระนาบ ในขณะที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลจะถูกบังคับด้วยโครงสร้างของซีโอไลต์ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวเนื่องจากผลกระทบของการจำกัดในซีโอไลต์

นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนส์ของโปรโตเนต*ทรานส์*-เอโซเบนซีนที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปโปรตอนเท่านั้นในขณะที่*ทรานส์*-เอโซเบนซีนที่อยู่ในซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปโพแทสเซียมไม่สามารถตรวจพบการเรืองแสงได้

ในส่วนสุดท้ายเป็นการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับของอะคลิดีนไฮโดรคลอไรด์และอะคลิฟาวีนไฮโดรคลอไรด์ที่ดูดซับในซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปโปรตอน และในรูปโพแทสเซียมเพื่อที่จะทำการประมาณปริมาณของสีที่ถูกดูดซับสูงสุดในซีโอไลต์แอลทีแอลปริมาณการดูดซับสูงสุดของอะคลิฟาวีนไฮโดรคลอไรด์และอะคลิดีนไฮโดรคลอไรด์ในซีโอไลต์แอลทีแอลในรูปโปรตอน และในรูปโพแทสเซียม อยู่ในช่วงร้อยละ4.03-6.44 และร้อยละ0.45-2.80 ตามลำดับจากสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของสีย้อมทั้งสองสามารถใช้เป็นวัสดุเสาอากาศเทียมซึ่งอะคลิดีนไฮโดรคลอไรด์และอะคลิฟาวีนไฮโดรคลอไรด์ทำหน้าที่เป็นตัวให้และตัวรับตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามบนพื้นฐานของความสามารถในการดูดซับของสีย้อมเหล่านี้เราแนะนำว่าอะคลิดีนไฮโดรคลอไรด์และอะ คลิฟาวีนไฮโดรคลอไรด์ใช้เป็นตัวให้และตัวรับพลังงานที่ไม่สามารถนำมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากว่าระบบของเสาอากาสเทียมจะมีประสิทธิภาพสูงถ้าซีโอไลต์ แอลทีแอลมีปริมาณของตัวให้ (อะคลิดีนไฮโดรคลอไรด์)จำนวนสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรับ (อะคลิฟาวีนไฮโดรคลอไรด์)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

WILAIPORN INSUWAN : PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF CATIONIC AND NEUTRAL DYES CONFINED IN ZEOLITE LTL : EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. KUNWADEE RANGSRIWATANANON, Ph.D. 194 PP.

ZEOLITE LTL/PHOTOPHYSICAL PROPERTIES/CATIONIC DYE/NEUTRAL DYE/ADSORPTION ISOTHERM

The first part of the thesis work involved synthesis of zeolite LTL with different morphologies under consideration of various parameters, such asalkalinity, dilution, Al_2O_3 and SiO_2 content. Zeolites LTL (K-LTL and H-LTL) with ice hockey and round shape were used as hosts for an insertion of cationic dyes (acridine hydrochloride, Ac and acriflavine hydrochloride, AF) and neutral dyes (*t*-azobenzene and stillbene) as the guest molecules into the zeolite channels. The dyes loaded on the zeolite LTL acted as artificial antenna materials that play a key role for light harvesting and transporting to a target molecule, such as a semiconductor. The advantage of the zeolite LTL is being able to prevent aggregation of the dye even at a high concentration. As a result, the dye molecules may exhibit excellent optical activities. To design optimized materials, it is necessary to understand the spectroscopic and photophysical properties of each fluorescent dye.

The second part of the thesis work includedexperimental and theoretical studies of the photophysical properties of cationic dyes loaded on (K-LTL and H-LTL) with ice hockey and round shapes. The observed spectroscopic properties of these two dyes (AF and Ac) confirm thetheoretical calculations, in which density function theory

(DFT) and time dependent density function theory (TD-DFT) were employed. Their photophysical properties were sensitive to the microenvironment of zeolite LTL, independent of their morphologies. Moreover, we also demonstrate that the dye loaded on the zeolite LTL couldtransfer energy within the zeolite by a fluorescence resonance energy transfer (FRET) mechanismfrom Ac (donor) to AF (acceptor).

Besides cationic dyes, the neutral dye,*t*-azobenzene, wasinvestigated. The photophysical properties of *t*-azobenzene from the experimental data are correlated with the calculation results. The dye in solution can be relaxed into the planar structure, while in zeotite LTL it is constrained by the framework and is therefore twisted due to the confinement effects in zeolite. Moreover, the fluorescence was detected only from protonated *t*-azobenzene incorporated into H-LTL, while no fluorescence was detected from*t*-azobenzene confined in K-LTL framework.

In the last part, adsorption isotherms of Ac and AF on the zeolite LTL (H-LTL and K-LTL) were obtained in order to estimate the amount of the dyesadsorbed onthe zeolite LTL. The maximum loading (Θ_{max})of AF and Ac on H-LTL and K-LTL was in the range of 4.03-6.44% and 0.45-2.80%, respectively. Based on the photophysical properties of the two dyes, they can be utilized as artificial antenna materials, in which Ac and AF act asa donor and an acceptor, respectively. However, based on the adsorption capability of these dyes, it could be suggested that Ac and AF are not an effective donor-acceptor pair in the zeolite LTL, becausean antenna system would perform efficiently if the zeolite LTL contained a higher amount of thedonor (Ac)than the acceptor (AF).

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2013 Advisor's Signature_____