

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5080324

ชื่อโครงการ: การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม

ชื่อนักวิจัย: นางสาวรุ่งทิwa ชิดทอง มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

E-mail Address: rungtiwa@npru.ac.th, chidthong_r@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน (คือ Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]), $(FP)_n$ และอนุพันธ์ (Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dialkyloxy-1,4-phenylene)], $(FMP)_n$ โดยใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม จากการคำนวณหาโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ $n=1-4$ ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP พบว่าโครงสร้างของโมเลกุล $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้ามีความเป็น non-planar แต่โครงสร้างที่สภาวะเร้ามีความเป็น planarity มากกว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้น นอกจากนี้โครงสร้างที่สภาวะเร้ายังมีสมบัติเป็น quinoid type structure และเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างระหว่าง $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ พบว่า $(FP)_n$ มีความเป็น planarity มากกว่า $(FMP)_n$ นำโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโพลิโกเมอร์ทั้งสองชนิดที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP มาคำนวณหาพลังงานการกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ และใช้เทคนิค extrapolation เพื่อประมาณค่าไปสู่พอลิเมอร์ พบว่า กราฟของพลังงานการกระตุ้นกับ $1/n$ มีลักษณะเป็นเส้นตรง มีการทรานสิชันของอิเล็กตรอนจาก HOMO ไป LUMO หรือจาก $S_0 \rightarrow S_1$ ค่าพลังงานการกระตุ้นของ $(FP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ เท่ากับ 2.89 และ 2.87 eV ตามลำดับ ส่วนค่าพลังงานการกระตุ้นของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP มีค่า 2.89, 2.87 และ 2.85 eV ตามลำดับ และอาจกล่าวได้ว่าการเติมหมู่ methoxy ลงในสายโซ่ของ $(FP)_n$ ไม่มีผลต่อค่าพลังงานการกระตุ้นของ $(FP)_n$ แต่อย่างใด การคำนวณหาค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ หาได้จาก

การนำโครงสร้างของ โอลิโกเมอร์ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP มาคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ และใช้เทคนิค extrapolation เพื่อทำนายค่าพลังงาน ฟลูออเรสเซนซ์ของโคพอลิเมอร์ พบว่า $(FP)_n$ มีค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ เท่ากับ 2.27 และ 2.26 eV ตามลำดับ ส่วน $(FMP)_n$ มีค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP เท่ากับ 2.52, 2.50 และ 2.50 eV ตามลำดับ นอกจากนี้แล้วยังคำนวณหาค่าช่วงชีวิตของการเปล่งแสงของ โคลิเมอร์ทั้งสองชนิด พบว่า ช่วงชีวิตของการเปล่งแสงของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ มีค่าใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วงระหว่าง 0.49-0.69 นาโนวินาที การคำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ ทำให้ทราบลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลดังกล่าว นอกจากนี้ยังอธิบายรูปแบบการทรานสิชันของพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะเร้า และการคายพลังงานจากสถานะเร้ากลับมายังสถานะพื้นรวมทั้งเวลาในการคายพลังงาน ซึ่งจะสามารถนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานเพื่ออธิบายสมบัติของพอลิเมอร์กึ่งตัวนำในการประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ได้

คำหลัก : ฟลูโอรีน-ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์, พลังงานการกระตุ้น, พลังงานฟลูออเรสเซนซ์, ช่วงชีวิตของการเปล่งแสง

Abstract

Project Code: MRG5080324

Project Title: Quantum Chemical Calculations on the Structural and Electronic Properties of Fluorene-Phenylene Copolymers

Investigator: Miss Rungtiwa Chidthong Nakhon Pathom Rajabhat University

E-mail Address: rungtiwa@npru.ac.th, chidthong_r@hotmail.com

Project Period: 2 years

In this work, the structural and electronic properties of fluorene-phenylene copolymer (Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]), (FP)_n and its derivative (Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dialkyloxy-1,4-phenylene]), (FMP)_n were theoretically investigated by mean of quantum chemical calculation. The ground and excited state optimization of (FP)_n and (FMP)_n n=1-4 were calculated using B3LYP and TD-B3LYP levels of calculation, respectively. It was found that ground and state geometries of (FP)_n and (FMP)_n are non-planar whereas the excited state geometries show more planarity than that of ground state. Moreover, excited state geometries are quinoid type structures. On the basis of ground and excited state structures, the vertical excitation energies (E_{excit}) and fluorescence energy (E_{flu}) of (FP)_n and (FMP)_n were calculated by TD-B3LYP level of calculation. The obtained results were plotted and extrapolated to 1/n, the good linearity was obtained. Additionally, the electron transition is assigned mainly from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) or $S_0 \rightarrow S_1$. From the results, E_{excit} of (FP)_n calculated by TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ levels of calculation are 2.89 and 2.87 eV, respectively. While, E_{excit} of (FMP)_n obtained from TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ and TD-B3LYP/TZVP levels of calculation are 2.89, 2.87 and 2.85 eV, respectively. Next, E_{flu} of (FP)_n calculated by TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+

levels of calculation are 2.27 and 2.26 eV, respectively. Whereas, E_{flu} of $(FMP)_n$ obtained by TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ and TD-B3LYP/TZVP levels of calculation are 2.52, 2.50 and 2.50 eV, respectively. It can be seen that E_{excit} and E_{flu} do not suffer appreciable variation with the additional of methoxy group in fluorene unit. Finally, the radiative lifetimes of $(FP)_n$ and $(FMP)_n$ were computed. It was found that radiative lifetimes of $(FP)_n$ and $(FMP)_n$ are in the range of 0.49-0.69 nanosecond. This fundamental data is useful for making the promising polymers which can be use employed for LED materials.

Keywords: Fluorene-Phenylene Copolymer, Vertical Excitation Energy, Fluorescence Energy, Radiative Lifetime