



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์
ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูโอรีนกับฟีนิลีน
ด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม

นางสาวรุ่งทิวา ชิตทอง

กรกฎาคม 2552

สัญญาเลขที่ MRG5080324

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของ
โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูโอรีนกับฟีนิลลีน
ด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม

นางสาวรุ่งทิwa ชิดทอง
โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5080324

ชื่อโครงการ: การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม

ชื่อนักวิจัย: นางสาวรุ่งทิwa ชิดทอง มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

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

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน (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 โคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด 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

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนสนับสนุนนักวิจัยรุ่นใหม่ ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมที่สนับสนุนทุนการวิจัย

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.สุภา หารหนองบัว อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้คำปรึกษาทั้งทางด้านวิชาการ คำแนะนำในการแก้ปัญหาและอุปสรรคต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการทำวิจัยตลอดจนให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยเป็นอย่างดีตลอดมา

ขอขอบคุณโปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมที่เอื้อเฟื้อคอมพิวเตอร์ สถานที่ สาธารณูปโภคและสิ่งอำนวยความสะดวกต่าง ๆ สำหรับการวิจัย

ท้ายที่สุดขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงญาติพี่น้องทุกๆ คน ตลอดจนเพื่อนร่วมงานที่ให้การสนับสนุน ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจในการทำวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จล่วงด้วยดี

รุ่งทิwa ชิดทอง

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้นำความเปลี่ยนแปลงมาสู่โลกและสังคมเราอย่างมาก โดยหนึ่งในความเปลี่ยนแปลงที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาของประเทศไทยก็คือ **ด้านนาโนเทคโนโลยี** ได้มีการประดิษฐ์คิดค้น และศึกษาวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ทางการศึกษาและวิจัยด้าน Theoretical & Computational Chemistry ซึ่งมีความสำคัญและก้าวหน้าเป็นอย่างมาก จะเห็นได้ว่าด้วยความก้าวหน้าทางด้านนาโนเทคโนโลยีนี้เอง ทำให้เรามีวัสดุ อุปกรณ์ ที่อำนวยความสะดวกให้แก่มนุษย์มากมาย เช่น เลื่อนาโน รมนาโน การออกแบบยาเพื่อใช้ในการรักษาโรคเอดส์ ไข้หวัดนก หรือโรค SARS หรือแม้กระทั่ง conducting polymer ซึ่งเป็นหนึ่งในวัสดุที่เป็นผลผลิตจากความก้าวหน้าทางนาโนเทคโนโลยี เราสามารถนำ conducting polymer ไปใช้ประโยชน์มากมาย เช่น เป็นส่วนประกอบของ Light emitting diodes (LEDs) displays หรือหน้าจอของกล้องดิจิทัล คอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ เซนเซอร์ (sensors) โซลาร์เซลล์ และอื่น ๆ อีกมากมาย

ในโลกของความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เราสามารถหลีกเลี่ยงการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ เนื่องจากว่าในบางครั้ง การทำการทดลองในห้องปฏิบัติการไม่สามารถทำได้ มีต้นทุนในการทดลองสูง ใช้สารเคมีที่มีพิษ เกิดของเสียหรือสารพิษจากขบวนการทดลอง หรือแม้กระทั่งถ้าทำการทดลองได้แต่ผลที่ได้ไม่ถูกต้อง เพราะว่าเราไม่สามารถควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ในการทดลองได้หรือมีข้อจำกัดในการทดลอง วิธีหนึ่งที่สามารถช่วยในการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของปฏิกิริยาหรือสารที่เราต้องการศึกษาคือการศึกษาโดยใช้แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (Computer simulation) ซึ่งความถูกต้องของการศึกษาด้วยวิธีนี้มีสูงมากเพราะว่าอาศัยการคำนวณในระดับควอนตัม (Quantum calculation) และผลของการศึกษาด้วยวิธีนี้เป็นที่ยอมรับอย่างแพร่หลายทั่วโลกซึ่งดูได้จากผลงานการตีพิมพ์ในวารสารชั้นนำด้านเคมีหรือฟิสิกส์ในระดับนานาชาติ หนึ่งข้อดีของการศึกษาด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (Computer simulation) นี้ ยังทำให้เราสามารถออกแบบวัสดุตัวใหม่ได้ ออกแบบยาที่ช่วยยับยั้งโรคต่าง ๆ และทำให้เราเข้าใจถึงปฏิกิริยาที่ยังยากซับซ้อนต่าง ๆ ได้

ปัจจุบันนี้มีการใช้พอลิเมอร์กึ่งตัวนำในอุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์จำนวนมาก ซึ่งพอลิเมอร์กึ่งตัวนำที่กำลังจะเข้ามาแทนที่อุตสาหกรรมซิลิกอนในงานหลาย ๆ ด้าน ตัวอย่างเช่น อุปกรณ์เซมิคอนดักเตอร์ (semiconductor devices) อุปกรณ์เกี่ยวกับการแสดงผล (Display Devices) เช่น จอภาพ laptop, มือถือ กล้องดิจิทัล นาฬิกา เซนเซอร์ (sensors) แบตเตอรี่ (Batteries) เซลล์สุริยะ (Solar cells) วงจรไฟฟ้า (Circuits) ไดโอด (organic light emitting diodes) เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์กึ่งตัวนำกับซิลิกอนหรือสารกึ่งตัวนำประเภทอนินทรีย์ แล้ว พบว่าพอลิเมอร์กึ่งตัวนำสามารถที่จะปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้ง่ายเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ อีกทั้งไม่มีความยุ่งยากในขบวนการขึ้นรูปหรือกระบวนการสร้างแผงวงจรและมีราคาถูกเมื่อผลิตในปริมาณมาก (mass-production) แต่อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมบางประเภทที่ต้องการเสถียรภาพสูง ๆ เช่นซีพียูของคอมพิวเตอร์ก็ยังคงต้องการซิลิกอนอยู่

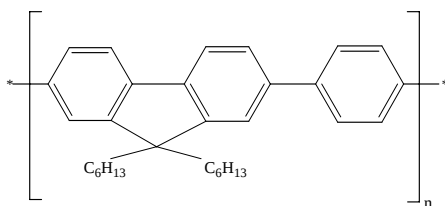
Organic Light Emitting Devices (OLED) เป็นอุปกรณ์ที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากทั้งการศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีรวมทั้งวงการอุตสาหกรรม เนื่องจากว่า OLED สามารถเปล่งแสงสีได้ตามความต้องการและมีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสีสูง มีอายุการใช้งานยาวนาน และเปลืองพลังงานไฟฟ้าน้อยกว่า Inorganic Light Emitting Devices

OLED มีหลักการทำงานประกอบง่าย ๆ ดังนี้คือ ประกอบด้วยวัสดุที่มีสมบัติการเปล่งแสง (emissive materials) หรือ ชั้นพอลิเมอร์ (polymer layer) ซึ่งเป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ (organic molecules) วางอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าบวก (cathode) และลบ (anode) วัสดุเปล่งแสงนี้จะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีชั้นของพลังงาน 2 ชั้น คือ ชั้นพลังงานที่มี

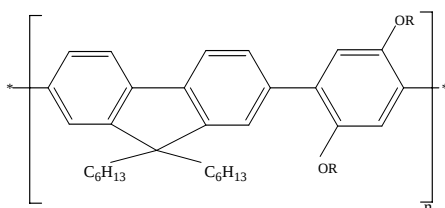
อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ กับชั้นที่มีประจุบวกหรือโฮล (hole) บรรจุอยู่ โดยที่พลังงานทั้งสองชนิดนี้จะไม่เชื่อมต่อกันและถูกแยกด้วยชั้นพลังงานว่างเปล่า หรือช่องว่างของพลังงาน หรือ แถบพลังงาน (energy gap) เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วไฟฟ้าทั้งสองอิเล็กตรอนจะวิ่งจากขั้วลบไปที่ชั้นที่มีระดับพลังงานว่างเปล่า ในขณะที่โฮลจะวิ่งจากขั้วบวกไปยังชั้นที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ จากนั้นประจุลบจะวิ่งลงมในขณะที่ประจุบวกจะวิ่งขึ้นไปและรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาค exciton ซึ่งอยู่ในสภาวะที่ถูกกระตุ้น จากนั้นเมื่อ exciton กลับมาสู่สภาวะพื้นก็จะปล่อยพลังงานออกมาเป็นแสงสีต่าง ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับแถบพลังงานของแต่ละวัสดุเปล่งแสงชนิดนั้น ๆ

ในปัจจุบันมีวัสดุเปล่งแสงหลายชนิดที่ถูกนำมาผลิตเป็น OLED เช่น poly(para-phenylene), polythiophene, polypyrrole, poly(para-phenylene vinylene) polythiophene และอื่น ๆ โดย OLED ที่ได้รับความนิยมคือ OLED ที่สามารถเปล่งแสงสีแดง น้ำเงิน เขียว และในบรรดาสีทั้งสามสีนี้ สีน้ำเงินกำลังเป็นที่ทำหายของนักวิจัยที่จะศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ และเป็นที่ยอดนิยมที่สุด

พอลิฟลูออรีน (polyfluorene หรือ PF) เป็นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำที่ถูกนำมาใช้เป็น OLED เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น สามารถเปล่งแสงสีน้ำเงินทั้งแบบ photoluminescence (PL) และ electroluminescence (EL) มีค่า quantum efficiency ของ photoluminescence สูง มีความต้านทานต่ออุณหภูมิและ oxidation (thermal and oxidative stability) สามารถละลายได้ดีในสารละลายอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น คลอโรฟอร์ม เทระไฮโดรฟิวแรน และอื่น ๆ และมีค่าแถบพลังงานประมาณ 3.0-3.2 eV แต่อย่างไรก็ตามพอลิฟลูออรีนยังมีข้อเสียหลายประการ เช่น แสงสีที่เปล่งออกมาจะเปลี่ยนไปเมื่อได้รับความร้อนหรือกระแสไฟฟ้าซึ่งมีผลทำให้คุณสมบัติบางอย่างเปลี่ยนแปลงด้วย มีวิธีการหลายอย่างที่จะปรับปรุงข้อเสียพอลิฟลูออรีนโดยหนึ่งในวิธีการที่น่าสนใจคือการเพิ่มพอลิเมอร์อื่นลงในสายโซ่พอลิฟลูออรีน เช่น ไพรีดีน ไทโอเฟน และฟีนิลลีน



(a) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene], (FP)_n



(b) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene)], (FOP)_n

รูปที่ 1 โครงสร้างโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้

ในงานวิจัยนี้ได้จำลองโครงสร้างโมเลกุลโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน (รูปที่ 1) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำ และศึกษาสมบัติของโครงสร้าง การจัดเรียงตัวทั้งที่สภาวะพื้น (ground state) และสภาวะถูกกระตุ้น (excited state) โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่สภาวะถูกกระตุ้นเนื่องจากยังไม่มีกรรารายงานการศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์เหล่านี้ที่สภาวะถูกกระตุ้น ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้โดยใช้วิธีการคำนวณ

ทางเคมีควอนตัม ซึ่งสมบัติด้านโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้จะมีประโยชน์อย่างมาต่อการนำมาประยุกต์ใช้กับ OLED และยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการออกแบบพอลิเมอร์กึ่งตัวนำในกลุ่มของพอลิฟลูออรีนอีกด้วย

2. วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาค่าโครงสร้างคอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ที่สภาวะพื้น (ground state) และสภาวะถูกกระตุ้น (excited state) ของมอนอเมอร์และไดเมอร์ของฟลูออรีนกับฟีนิลีน (fluorene-phenylene monomer and dimer) โดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
2. เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimized structure) ของสภาวะพื้น และสภาวะถูกกระตุ้นของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic properties) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
4. เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน
5. เพื่อหาค่าแถบพลังงาน (Energy gap) โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
6. เพื่อหาค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence energy) เวลาในการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
7. เพื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัมกับค่าการจากการทดลอง

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 3.2 สร้างแบบจำลองโครงสร้างของฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยโปรแกรม molden
- 3.3 ศึกษาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันของโครงสร้างของมอนอเมอร์และไดเมอร์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP ตามลำดับ
- 3.4 หาระเบียบวิธีทางควอนตัมที่เหมาะสมสำหรับการหามุมที่เสถียรที่สุดของมอนอเมอร์และไดเมอร์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน
- 3.5 ศึกษาโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้นของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP ตามลำดับ
- 3.6 หาระเบียบวิธีทางควอนตัมที่เหมาะสมสำหรับการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของมอนอเมอร์ ไดเมอร์ ไตรเมอร์ และเทตระเมอร์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน
- 3.7 นำโครงสร้างที่เสถียรแล้วมาหาค่าแถบพลังงาน (Energy gap) หรือพลังงานระหว่างการถูกกระตุ้นหรือเปลี่ยนสภาวะจากสภาวะพื้นเป็นสภาวะถูกกระตุ้นของมอนอเมอร์ ไดเมอร์ ไตรเมอร์ และเทตระเมอร์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม (TD-B3LYP/SVP) และทำนายพลังงานถูกกระตุ้นของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยเทคนิค Linear extrapolation

- 3.8 หาพลังงานฟลูออเรสเซนส์ (fluorescence energy) ของมอนอเมอร์ ไตเมอร์ ไทรเมอร์ และ เทตระเมอร์ ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม (TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+) และทำนายพลังงานฟลูออเรสเซนส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนด้วยเทคนิค Linear extrapolation
- 3.9 หารูปแบบของการจัดเรียงตัวของของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนด้วยโปรแกรม molekel
- 3.10 ทำนายเวลาในการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนโดยวิธีการคำนวณด้วยสมการ

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{\text{Flu}})^2 f} \quad (1)$$

โดยที่ c คือความเร็วแสง (3×10^8 m/s)

E_{Flu} คือพลังงานฟลูออเรสเซนส์

f คือ oscillator strength

- 3.11 หาระเบียบวิธีที่เหมาะสมที่สุดเพื่อคำนวณแถบพลังงาน พลังงานฟลูออเรสเซนส์ และ เวลาในการเปล่งแสง ของของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน
- 3.12 วิเคราะห์ข้อมูล อภิปรายผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง แถบพลังงาน พลังงานฟลูออเรสเซนส์และเวลาในการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน
- 3.13 เปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัมกับค่าจากการทดลองเพื่อหาระเบียบวิธีการคำนวณที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

ขั้นตอน	ปีที่ 1 (เดือนที่)												
	1	2	3	4	5	6		7	8	9	10	11	12
3.1	✓	✓											
3.2, 3.3, 3.4	✓	✓	✓	✓	✓	✓							
3.5, 3.6								✓	✓	✓	✓	✓	✓
3.12, 3.13			✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
	ปีที่ 2 (เดือนที่)												
3.7	✓	✓	✓	✓									
3.8, 3.9					✓	✓		✓	✓	✓	✓		
3.10, 3.11								✓	✓	✓	✓		
3.12, 3.13	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓

5. หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ผลจากโครงการวิจัยนี้สามารถตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติระดับสากลได้อย่างน้อย 2 เรื่อง

ปีที่ 1 Theoretical Investigation on Structural and Electronic Properties of Fluorene-Phenylene Copolymer คาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ในวารสาร Polymers (impact factor 2005 = 2.849)

ปีที่ 2 TD-DFT investigation on excited state structure, fluorescence energy and lifetime of Poly fluorene-Phenylene Copolymer คาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ในวารสาร J. Comput. Chem. (impact factor 2005 = 3.785)

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): การคำนวณสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
(ภาษาอังกฤษ): Quantum Chemical Calculations on the Structural and Electronic Properties of Fluorene-Phenylene Copolymers

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นางสาวรุ่งทิวา ชิดทอง
(ภาษาอังกฤษ): Miss Rungtiwa Chidthong
(ตำแหน่งวิชาการ): -

ระยะเวลาดำเนินการ : 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 20 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน โปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ต.นครปฐม
อ.เมือง จ.นครปฐม 73000
โทรศัพท์ 089-1990047, 034-261021-34 ต่อ 754
โทรสาร 034-261065
e-mail chidthong_r@hotmail.com

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย) : นางสุภา หารหนองบัว
(ภาษาอังกฤษ) : Mrs. Supa Hannongbua
(ตำแหน่งวิชาการ) : รองศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กรุงเทพฯ 10900
โทรศัพท์ 0-2562-5555 ต่อ 2140
โทรสาร 0-2579-3955
e-mail fscisph@ku.ac.th

ชื่ออธิการบดี

นายนิติ กลิ่นงาม

1. ชี้แจงเหตุผลในการจัดซื้อเครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์

เนื่องจากโปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมได้จัดการเรียนการสอนในวิชาสาขาเคมีในระดับปริญญาตรีและนักเรียนโรงเรียนสาธิตมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม โดยทั่วไปแล้วเป็นการจัดการเรียนการสอนและงานวิจัยที่เน้นเกี่ยวกับการทดลองเป็นหลัก และยังไม่มีคณาจารย์ท่านใดที่สนใจในการทำงานวิจัยเกี่ยวกับเรื่องเคมีคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าข้าพเจ้าเป็นคนแรกที่นำความรู้เกี่ยวกับเรื่องเคมีคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์มาเผยแพร่ในมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมแห่งนี้ ซึ่งทางมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมนั้นยังขาดความพร้อมในด้านวัสดุ อุปกรณ์และครุภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับการทำงานวิจัยทางด้านเคมีคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ ข้าพเจ้าเล็งเห็นว่าครุภัณฑ์ประเภทเครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์นั้นมีความจำเป็นอย่างมากประกอบกับทางโปรแกรมวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมยังไม่มีเครื่องพิมพ์ดังกล่าว มีเพียงเครื่องพิมพ์แบบ desk-jet ซึ่งมีประสิทธิภาพ ความละเอียดและความเร็วในการพิมพ์น้อยกว่าเครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์มาก ในการทำงานวิจัยครั้งนี้เครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์จะเพิ่มความสะดวก ความรวดเร็วและประสิทธิภาพในการพิมพ์ข้อมูลต่างๆ จากงานวิจัย และเหตุผลที่สำคัญที่สุดก็คือโมเลกุลพอลิเมอร์เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนมาก จึงไม่เหมาะที่จะพิมพ์ด้วยเครื่องพิมพ์แบบธรรมดาหรือ desk-jet เพราะจะไม่สามารถบอกความละเอียด ความถูกต้องและความซับซ้อนของโมเลกุลพอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้เครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์นี้ยังมีส่วนช่วยอำนวยความสะดวกในการเรียนการสอนสาขาวิชาเคมีสำหรับนักศึกษาในระดับปริญญาตรี รวมทั้งนักเรียนโรงเรียนสาธิตมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม อีกทั้งจะมีส่วนช่วยเหลือในการเผยแพร่ข้อมูลจากงานวิจัยและความรู้จากการคำนวณด้วยเคมีคอมพิวเตอร์แก่คณาจารย์ นักศึกษาและนักเรียนที่อยู่ภายในสังกัดของมหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมอีกด้วย ดังนั้นด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นที่จะขอความอนุเคราะห์เครื่องพิมพ์แบบเลเซอร์

ชี้แจงเหตุผลการอัปเดตคอมพิวเตอร์ในปีที่ 2

การศึกษาและวิจัยทางเคมีคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์เป็นงานวิจัยที่สามารถประยุกต์ใช้ได้กับทุกสาขาวิชา โดยมีเพียงคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพและสมรรถนะที่สูงก็จะสามารถทำการคำนวณได้รวดเร็ว คอมพิวเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่เทคโนโลยีมีการเปลี่ยนแปลงรวดเร็วมากและมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา ความทันสมัยและความเร็วของเครื่องคอมพิวเตอร์มีความจำเป็นอย่างมากต่อความถูกต้องของการคำนวณหาสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ด้วยคอมพิวเตอร์ ถ้าใช้คอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพและสมรรถนะที่สูงก็จะสามารถเพิ่มระเบียบวิธีการคำนวณที่สูงขึ้นได้ ความถูกต้องก็จะมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มประสิทธิภาพและสมรรถนะที่สูงอาจทำได้โดยการปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงโปรแกรม (software) คอมพิวเตอร์เพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของโปรแกรมให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น อีกทั้งการพัฒนาคุณภาพของชิ้นส่วนคอมพิวเตอร์ (hardware) ก็จะมีส่วนในการช่วยเพิ่มความรวดเร็วในการคำนวณอย่างมาก ซึ่งทั้งสองส่วนนี้มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการทำงานวิจัยทางเคมีคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางเคมีพอลิเมอร์เนื่องจากพอลิเมอร์มีโมเลกุลใหญ่มาก ๆ จึงจำเป็นต้องอาศัยคอมพิวเตอร์ที่มีระบบซอฟต์แวร์ที่มีประสิทธิภาพสูงๆ และคอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูง เพื่อใช้ในการคำนวณหาสมบัติต่างๆ ของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น

การอัปเดตคอมพิวเตอร์ยังรวมไปถึงการซ่อมบำรุงคอมพิวเตอร์เพื่อแก้ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นกับเครื่องคอมพิวเตอร์เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์จะใช้เวลาในการคำนวณที่นานมากโดยจะขึ้นกับสมบัติ ขนาดของโมเลกุลและระเบียบวิธีการคำนวณ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเปิดคอมพิวเตอร์ไว้ตลอดเวลา ด้วยเหตุนี้ อาจจะทำให้เครื่องคอมพิวเตอร์ทำงานหนักจนเกินไปและอาจเสียหายได้ จึงจำเป็นต้องมีการซ่อมแซมเพื่อมิให้เกิดการชลอและหยุดชะงักของงานวิจัยดังกล่าว ด้วยเหตุผลและความจำเป็นต่างๆ เหล่านี้ จึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะใคร่ขอความอนุเคราะห์ในการจัดสรรงบประมาณในการอัปเดตคอมพิวเตอร์ด้วย

2. รายละเอียดของเครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง

เนื่องจากการคำนวณเพื่อหาสมบัติต่าง ๆ เช่น สมบัติทางโครงสร้าง การจัดเรียงตัว สมบัติพลังงาน สมบัติฟลูออเรสเซนส์และสมบัติทางแสงของโคพอลิเมอร์จะต้องคำนวณโดยใช้คอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพและความเร็วในการคำนวณสูงมาก ซึ่งไม่เหมาะสมอย่างยิ่งที่จะใช้คอมพิวเตอร์ที่ใช้ในงานสำนักงานในการคำนวณ เพราะว่าจะใช้เวลาในการคำนวณและประมวลผลนานมาก ๆ และยังไม่สามารถคำนวณหาสมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์ได้เนื่องจากโมเลกุลพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่มาก รวมทั้งการคำนวณหาสมบัติต่าง ๆ ด้วยระเบียบวิธีที่สูง ๆ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์ที่มีสมรรถนะสูงอีกนัยหนึ่งคือการใช้คอมพิวเตอร์ที่มีลักษณะเฉพาะ (specification) สูง ดังนี้

CPU	Intel Core2Duo E6500 2.40 GHz	FSB 1066 QDP, Multiplier , Vcore 1.25 V., Interface LGA775 i915X , Socket 775 , ATX,
Mainboard	ASUS P5GD2 DX	Dual DDR2, Snd, LAN, S-ATA
Ram	Kingston 667MHz 1 G	DIMM , DDR2 667 , 182 pin
Ram	Kingston 667MHz 1 G	DIMM , DDR2 667 , 182 pin
Display card,		nVidia GF FX7300 , 256 M , PCI-E,
VGA	WinFast PX 7300 GT	DDR2, TVout, DVI
Harddisk	200 GB	Seagate 7200 RPM SATA2 Serial ATA2,16M,7200 3Y,
Monitor	Maxtor 250 G	LCD monitor 17” USB , DVD+-R/RW Double Layer
อื่น ๆ	Lite-On X	16x, Keyboard, Mouse, Speaker
UPS		

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
Executive Summary	ช
สารบัญ	ณ
สารบัญตาราง	ด
สารบัญรูป	ถ
บทนำ	1
1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
2. วัตถุประสงค์	2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1. พอลิเมอร์กึ่งตัวนำ	4
ระเบียบวิธีวิจัย	14
1. เครื่องมือและอุปกรณ์	14
2. วิธีดำเนินการวิจัย	14
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล	16
1. โครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของมอนอเมอร์ของฟลูโอรีนกับฟีนิลลีน (Fluorene-phenylene monomer, FP)	16
2. การหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ที่สภาวะพื้น (ground state) และสภาวะเร้า (excited state) ของไดเมอร์ของฟลูโอรีนกับฟีนิลลีน (fluorene-phenylene dimer)	18
3. โครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimized structure) ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า	19
3.1 โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูโอรีนกับฟีนิลลีนจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3-LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของอนุพันธ์ ของฟลูออรีน-ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ โดยใช้ในการคำนวณด้วย ระเบียบวิธี B3-LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP	24
4. พลังงานการกระตุ้น (Vertical Excitation Energy, E_{excit})	29
4.1 พลังงานการกระตุ้นของฟลูออรีนฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณ ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+	29
4.2 พลังงานการกระตุ้นของอนุพันธ์ของฟลูออรีน-ฟีนิลลีน โคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+	32
5. พลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence Energy, E_{Flu}) และช่วงชีวิตการ เปล่งแสง (Radiative Lifetime)	36
5.1 พลังงานฟลูออเรสเซนซ์และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของฟลูออรีน ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+	36
5.2 พลังงานฟลูออเรสเซนซ์และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของอนุพันธ์ ของฟลูออรีนกับฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+	38
สรุปผลการวิจัย	42
1. สรุปผลการวิจัย	42
2. ข้อเสนอแนะ	43
เอกสารอ้างอิง	44
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	49
ภาคผนวก	51

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1 ความยาวพันธะและมุมทอร์ชันของ $(FP)_n$, $n=1-4$	23
2 ความยาวพันธะและมุมทอร์ชันของ $(FMP)_n$, $n=1-4$	27
3 ค่าพลังงานการกระตุ้นและ oscillator strength ของ $(PF)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP กับ TD-B3LYP/SVP+	30
4 ค่า Dominant contributions ของการทรานสิชันของ $(FP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยใช้โครงสร้างจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP	31
5 ค่าพลังงานการกระตุ้นและ oscillator strength ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP	33
6 Dominant contributions ของการทรานสิชันของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยใช้โครงสร้างจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP	34
7 แสดงค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ oscillator strength (แสดงในวงเล็บ) และช่วงชีวิตของการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของ $(FP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ โดยโครงสร้างมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	36
8 แสดงค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ oscillator strength (แสดงในวงเล็บ) และช่วงชีวิตของการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP โดยโครงสร้างมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	39

สารบัญรูป

รูป	หน้า
1 โครงสร้างโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ (a) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]], (FP) _n และ (b) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dialkyloxy-1,4-phenylene)], (FMP) _n	2
2 แสดงการเปลี่ยนมุมทอร์ชันที่พันธะหมายเลข 7 ของฟลูออรีนฟีนิลลีน มอนอเมอร์ (FP)	16
3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์ที่มุมทอร์ชันตั้งแต่ 0-180 องศา ของพันธะหมายเลข 7 ของมอนอเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน โดยที่ ○ แทนความสัมพันธ์ที่สถานะพื้นที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ ● แทนความสัมพันธ์ที่สถานะเร้าที่ได้จากการคำนวณ ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	17
4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์ที่มุมทอร์ชันตั้งแต่ 0-180 องศา ของ fluorene-phenylene dimer โดยที่ ○ แทนความสัมพันธ์ที่สถานะพื้น ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ ● แทนความสัมพันธ์ ที่สถานะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยที่ Δ, ● และ ■ แทนมุม 7, 21 และ 28 ตามลำดับ	18
5 โครงสร้าง [9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]] oligomers, (FP) _n (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการ คำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP	20
6 โครงสร้าง [9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]] oligomers, (FP) _n (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการ คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	21
7 ความยาวพันธะของ (FP) _n ที่สถานะพื้น (S ₀) และสถานะเร้า (S ₁) ของ (FP) _n , n=1-4 ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP (■) และ TD-B3LYP/SVP (○) ตามลำดับ	22
8 โครงสร้าง [9,9-fluorene]-alt-co(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)] oligomers, (FMP) _n , (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP	24

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
9 โครงสร้าง [9,9-fluorene]-alt-co(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene) oligomers, (FMP) _n , (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	25
10 ความยาวพันธะของ (FMP) _n , n=1-4 ที่สภาวะพื้น (S ₀) และสภาวะเร้า (S ₁) ของ (FMP) _n , n=1-4 ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP (■) และ TD-B3LYP/SVP (○) ตามลำดับ	26
11 ความยาวพันธะของ (FP) _n (●) และ (FMP) _n (Δ), n=1-4 ที่สภาวะพื้น (S ₀) โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP	28
12 ความยาวพันธะของ (FP) _n (●) และ (FMP) _n (Δ), n=1-4 ที่สภาวะเร้า (S ₁) โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP	29
13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการกระตุ้นกับส่วนกลับของ (PF) _n ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP (■) และ TD-B3LYP/SVP+ (○)	32
14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการกระตุ้นกับส่วนกลับของความยาวสายโซ่ของ (FMP) _n ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP (■), TD-B3LYP/SVP+ (○) และ TD-B3LYP/TZVP (▲)	35
15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานฟลูออเรสเซนซ์กับส่วนกลับของ (PF) _n ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+	37
16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง radiative lifetime กับส่วนกลับของ (PF) _n	38
17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานฟลูออเรสเซนซ์กับส่วนกลับของ (FMP) _n ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP	40
18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง radiative lifetime กับส่วนกลับของ (FMP) _n	41

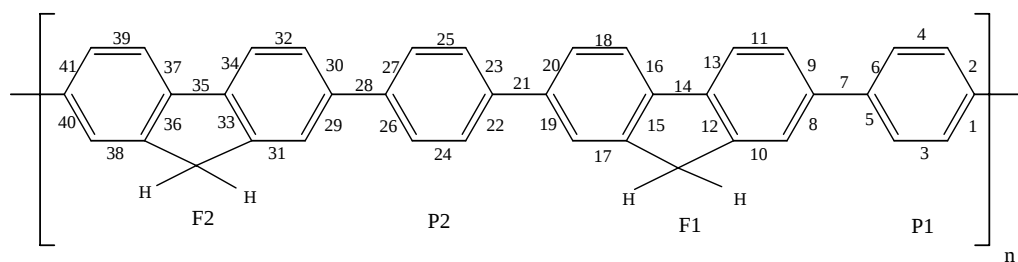
บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

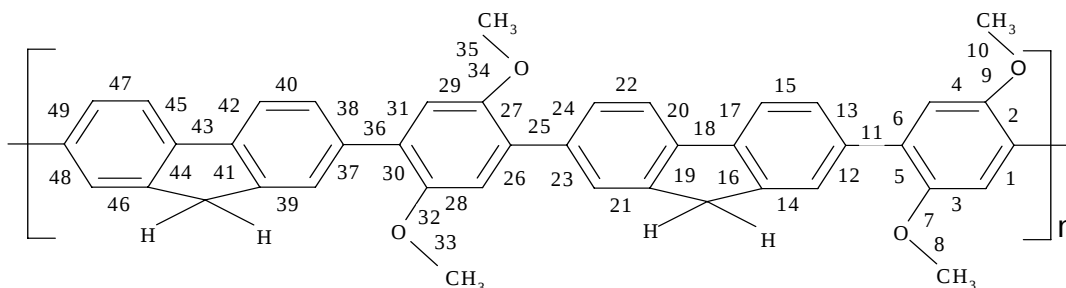
พอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) สามารถนำมาใช้เป็นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำ (conducting polymer) หรือพลาสติกอิเล็กทรอนิกส์ (plastic electronic) ซึ่งนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายอย่าง คอนจูเกตพอลิเมอร์เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซึ่งภายในโมเลกุลประกอบด้วยพันธะไพ (π bond) เคลื่อนที่ตลอดสายโซ่พอลิเมอร์ ในปีค.ศ. 1954 Natta และคณะสังเคราะห์พบพอลิอะเซทีลีน (polyacetylene) โดยบังเอิญ พอลิอะเซทีลีนที่พบมีลักษณะเป็นผงสีดำ มีสมบัติการนำไฟฟ้า มีค่าการนำไฟฟ้าระหว่าง 7×10^{-11} ถึง $7 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ โดยค่าการนำไฟฟ้าจะมากหรือน้อยขึ้นกับขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิอะเซทีลีน หลังจากนั้นมีการสังเคราะห์พอลิเมอร์กึ่งตัวนำขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง ได้แก่ พอลิพาราฟีนิลีน (poly(para-phenylene), PPP) พอลิไทโอเฟน (polythiophene, PT) และพอลิฟลูออรีน (Polyfluorene, PF) เป็นต้น พอลิเมอร์กึ่งตัวนำถูกนำไปใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมได้หลายอย่าง เช่น ผลิตเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น นำไปเป็นส่วนประกอบหน้าจอลด (light emitting diode) หน้าจอโทรศัพท์มือถือ วงจรไฟฟ้า เซลล์สุริยะ และ เซนเซอร์

พอลิฟลูออรีน (polyfluorene) เป็นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เปล่งแสง เช่น LED เนื่องจากสมบัติที่ดีของพอลิฟลูออรีน คือ เปล่งแสงสีน้ำเงินที่มีความเข้มสูงและมีค่าความเข้มของการเปล่งแสงน้อยมาก แต่อย่างไรก็ตามพอลิฟลูออรีนมีข้อเสียที่ควรปรับปรุงคือเกิด red shift เมื่อนำไปผลิตเป็นอุปกรณ์เปล่งแสง ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงสมบัติของพอลิ ฟลูออรีนโดยการเติม พอลิเมอร์ชนิดอื่นลงไปในสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น ฟีนิลีน ไพริดีน ไทโอเฟน และ ไพโรลล์ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับ ฟีนิลีนและอนุพันธ์ โดยใช้การคำนวณทางเคมีควอนตัม (quantum calculation) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความถูกต้องสูง น่าเชื่อถือ และเป็นที่นิยมในปัจจุบันนี้เนื่องจากจากการทดลองในห้องปฏิบัติการมีต้นทุนสูง ก่อให้เกิดสารพิษหรือมลภาวะ ไม่สามารถควบคุมปัจจัยต่าง ๆ ในการทดลอง ตลอดจนไม่สามารถทำการทดลองได้จริง ดังนั้นการศึกษาทางเคมีคอมพิวเตอร์ (computational chemistry) หรือการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (computer simulation) จึงมีบทบาทอย่างมากในการเข้ามาแทนที่การทดลองในห้องปฏิบัติการ

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนและอนุพันธ์ ดังรูป 1 เพื่อนำข้อมูลที่ได้อธิบายการทรานสิชันของอิเล็กตรอน พลังงานการกระตุ้น พลังงานฟลูออเรสเซนซ์ และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ดังกล่าว



(a)



(b)

รูป 1 โครงสร้างโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ (a) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene)], (FP)_n และ (b) Poly[9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene)], (FMP)_n

2. วัตถุประสงค์

1. เพื่อหาค่าโครงสร้างคอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ที่สภาวะพื้น (ground state) และสภาวะเร้า (excited state) ของมอนอเมอร์และไดเมอร์ของฟลูออรีนกับฟีนิลลีน (fluorene-phenylene monomer and dimer) โดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
2. เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimized structure) ของสภาวะพื้น และสภาวะเร้า ของ โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนโดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic properties) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนโดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม

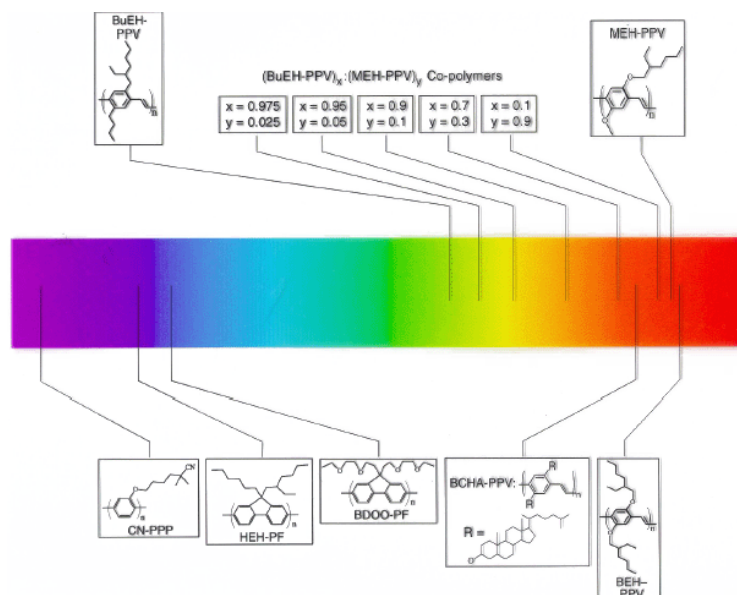
4. เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน
5. เพื่อหาค่าแถบพลังงาน (energy gap) โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
6. เพื่อหาค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence energy) เวลาในการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัม
7. เพื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยระเบียบวิธีทางควอนตัมกับค่าการจากการทดลอง

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. พอลิเมอร์กึ่งตัวนำ

พอลิเมอร์กึ่งตัวนำถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1977 โดยเริ่มจากการค้นพบพอลิอะเซทีลีนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ต่อมาในปี 2000 นักวิทยาศาสตร์ จำนวน 3 ท่าน คือ Alan Heeger, Alan MacDiarmid และ Hideki Shirakawa ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี โดยผลงานการค้นพบพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Braun *et al.*, 2002) พอลิเมอร์นำไฟฟ้าหรือพอลิเมอร์กึ่งตัวนำเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของสายโซ่หลักเป็นพันธะเดี่ยวสลับพันธะคู่ (aromatic π -conjugated polymer) มีสมบัติเป็นไพคอนจูเกตโดยพันธะไพสามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างสายโซ่ทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติเป็นวัสดุนำไฟฟ้า (conducting materials) หรือพลาสติกอิเล็กทรอนิกส์ (plastic electronics materials) โดยมีค่าการนำไฟฟ้าระหว่าง 1.5-4 eV ตัวอย่างของพอลิเมอร์กึ่งตัวนำได้แก่ พอลิฟลูออรีน (polyfluorene) พอลิไทโอเฟน (polythiophene) พอลิพาราฟีนิลีน (poly para-phenylene) พอลิคาบาโซล (polycarbazole) และอื่น ๆ พอลิเมอร์กึ่งตัวนำเหล่านี้เป็นที่สนใจของวงการอุตสาหกรรมและวงการการศึกษา เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronics) และออปติคอล (optical) ที่ดี โดยสามารถนำโคพอลิเมอร์เหล่านี้ไปใช้เป็นองค์ประกอบในหลอด light emitting diode (LED), solar cell, transistor, sensor และ electronic circuit

พอลิฟลูออรีน (polyfluorene หรือ PF) เป็นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีความสนใจและถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็น organic light emitting diodes (OLED) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น สามารถเปล่งแสงสีน้ำเงินทั้งแบบ photoluminescence (PL) และ electroluminescence (EL) มีค่า quantum efficiency ของ photoluminescence สูง มีความต้านทานต่ออนุมูลอิสระและ oxidation (thermal and oxidative stability) สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น คลอโรฟอร์ม เททระไฮโดรฟิวแรน และอื่น ๆ และมีแถบพลังงานประมาณ 3.0-3.2 eV แต่อย่างไรก็ตามพอลิฟลูออรีนยังมีข้อเสียหลายประการ เช่น แสงสีที่เปล่งออกมาจะเปลี่ยนไปเมื่อได้รับความร้อนหรือกระแสไฟฟ้าซึ่งมีผลทำให้สมบัติบางอย่างเปลี่ยนแปลงด้วย ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงข้อเสียพอลิฟลูออรีนโดยการเพิ่มพอลิเมอร์ชนิดอื่นลงในสายโซ่พอลิฟลูออรีน เช่น ไพรีดีน ไธโอเฟน และฟีนิลีน



แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำที่มีผลต่อการเปล่งแสง

พอลิฟลูออรีน poly(9,9-dihexylfluorene) ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกเมื่อปี 1989 โดยกลุ่มนักวิจัยของโอชิโน (Ohmori, Y. *et al.*, 1991) โดยพบว่า poly(9,9-dihexylfluorene) เปล่งแสงสีน้ำเงินที่มีความยาวคลื่น 470 nm และทั้งฟลูออรีนและอนุพันธ์ของฟลูออรีนสามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนส์ที่มีความเข้มสูง โมเลกุลของฟลูออรีนประกอบด้วยโครงสร้างของไบฟีนิลที่เป็น rigid planar และเราสามารถเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันตำแหน่งที่ C-9 ได้ หมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง C9 จะมีประโยชน์ต่อการละลายของพอลิฟลูออรีนในสารละลายและเกี่ยวข้องต่อสมบัติของพอลิเมอร์ ต่อมาในปี 1993 กลุ่มของ Masahiko ได้สังเคราะห์พอลิฟลูออรีนและพบว่าสารชนิดนี้สามารถละลายได้ในสารละลายอินทรีย์ทั่วไป เช่น คลอโรฟอร์ม แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่า degree of polymerization ต่ำ (Masahiko, F. *et al.*, 1993)

ต่อมาได้มีการรายงานการสังเคราะห์ poly[(2,7'-(9,9-dioctylfluorene)] โดย palladium-catalyzed coupling พบว่า ได้สารละลายสีเหลือง เปล่งแสงสีน้ำเงินที่มีความยาวคลื่นประมาณ 410 นาโนเมตร มี quantum yield ประมาณ 0.87 จากนั้นมีการสังเคราะห์ Poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], Poly[2,7'-(9,9-dioctyl-2',7-bifluorene)], Poly-2,7'-(diethyl 9,9-dioctyl-2,7'-bifluorene-9',9'-dicarboxylate)], Poly[2,7'-(ethyl 9,9-dioctyl-2,7'-bifluorene-9'-carboxylate)] และ Poly[2,7'-[(methoxyethoxy)ethyl 9,9-dioctyl-2',7-bifluorene-9'-carboxylate]] ซึ่งพอลิเมอร์เหล่านี้ให้แสงสีน้ำเงิน มีค่า quantum yield สูง (Ranger, *et al.*, 1997)

ในปี 1999 Yu, W.-L. และคณะได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติของ poly(9,9-dihexylfluorene) พบว่า poly(9,9-dihexylfluorene) ให้แสงสีน้ำเงินที่มี photoluminescence efficiency ประมาณ 40% มีค่า highest occupied molecular orbital (HOMO) และ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ที่ 5.66 และ 2.62 eV ต่ำกว่า vacuum ตามลำดับ Liao, L.S. และคณะ (2000) ได้ศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และแถบพลังงานของ poly(9,9-dihexylfluorene) ด้วย photoelectron spectroscopy พบว่า poly(9,9-dihexylfluorene) มีค่า Ionization Potential (IP) และ energy band gap (E_g) เท่ากับ 5.60 ± 0.05 eV และ 3.10 ± 0.10 eV ตามลำดับ ต่อมาในปี 2000 Blondin และคณะได้สังเคราะห์ poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene)) โดยใช้ palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction ได้ poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene)) ที่มี yield เท่ากับ 85-90% เปล่งแสงสีน้ำเงิน แต่เกิด excimer และพบว่าเมื่อลดการเกิด excimer จะส่งผลให้เกิด red shift ของ photoluminescence (PL) และ electroluminescence (EL) และมีการนำเอาพอลิฟลูออรีนและอนุพันธ์ไปประยุกต์ใช้เป็น electron transport materials ใน OLED (Kulkarni *et al.*, 2004)

อย่างไรก็ตามจากนอกเหนือจากข้อดีของพอลิฟลูออรีน พบว่าพอลิฟลูออรีนมีข้อเสียคือเกิด excimer หรือ aggregation เมื่อผ่านด้วยกระแสไฟฟ้าหรือความร้อนในระหว่างการขึ้นรูปเป็น LED ซึ่งเกิดจากการที่มี high energy barrier for hole junction และ insufficient stability ซึ่งเป็นข้อจำกัดของการใช้พอลิเมอร์ชนิดนี้ใน LED ซึ่งปัญหานี้ถูกแก้ไขโดยการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันในตำแหน่ง C9 ในปี 1988 ได้มีรายงานการเติมพอลิเมอร์บางชนิด ได้แก่ หมู่ aryls เข้าไปยังโมเลกุลของพอลิฟลูออรีนเพื่อปรับปรุงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และเพิ่มประสิทธิภาพของ thermal stability โดยการสังเคราะห์ 9,9-di-*n*-hexylfluorene ผ่าน nickel(0)-mediated polymerization ซึ่งพบว่า 9,9-di-*n*-hexylfluorene ในแสงสีน้ำเงิน สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารนี้ขึ้นกับชนิดของมอนอเมอร์ และสัดส่วนของพอลิเมอร์ในโคพอลิเมอร์ และยังพบว่า 9,9-di-*n*-hexylfluorene ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป (Kreyenschmidt *et al.*, 1998) ต่อมาในปี 1998 Janietz ได้รายงานการสังเคราะห์ poly(9,9-dioctylfluorene) และพบว่า ศักย์ไฟฟ้าออกซิเดชันและรีดักชัน (IP) และ electron affinity (EA) มีค่า 5.80 eV และ 2.12 eV ตามลำดับ (Janietz *et al.*, 1998) ในปี 1999 Kim และคณะรายงานการสังเคราะห์ fluorenedivinylene ด้วยปฏิกิริยา Wittig และมีการเติมโมเลกุล pyridine ซึ่งเป็น electron transporting ลงในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้โคพอลิเมอร์ที่ได้ละลายได้ทั้งในตัวทำละลายที่มีขั้วและไม่มีขั้ว มีค่าแถบพลังงาน 3.85 eV มีค่า IP และ EA เท่ากับ -5.67 และ -2.82 eV ตามลำดับ มีค่าความยาวคลื่นของ photoluminescence (PL) ประมาณ 440-540 นาโนเมตร ขึ้นกับชนิดตัวทำละลาย โคพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถนำเป็น electron transporting layer ได้ดี (Kim *et al.*, 1999)

นอกจากนี้ยังมีการรายงานการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น ฟีนิลลีน ไชโอฟิน พบว่าชนิดและปริมาณของพอลิเมอร์ที่เติมลงไปมีผลต่อสีของ

electroluminescence (EL) ที่เปล่งออกมา ในปี 2000 Donat-Bouillud ค้นพบการสังเคราะห์ Poly[1,4-(phenylene)-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PPF) พบว่า PPF มีค่า λ_{abs} และ $\lambda_{emission}$ เท่ากับ 364 และ 425 นาโนเมตร ตามลำดับ (Donat-Bouillud *et al.*, 2000) ในปี 2001 Liu และคณะ รายงานการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับ aryl monomer 10 ชนิด โดยเติมมอนอเมอร์ที่ตำแหน่ง 2 และ/หรือ 5 ของฟลูออรีน และสังเคราะห์โดยปฏิกิริยา palladium-catalyzed Suzuki coupling พบว่าสมบัติอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงตามชนิดของมอนอเมอร์ที่เติมลงไป แต่โคพอลิเมอร์ที่ได้ยังคงเปล่งแสงสีน้ำเงิน โดย poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-alt-2,5-phenylene] ที่สังเคราะห์ได้มีค่า λ_{abs} ในสารละลายและในฟิล์มเท่ากับ 369.5 และ 408 นาโนเมตรตามลำดับ มีค่า $\lambda_{emission}$ ในสารละลายและในฟิล์มเท่ากับ 371 และ 422 นาโนเมตร มีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 2.92 eV ค่า %PL efficiency ในสารละลายและฟิล์มเท่ากับ 84.5 และ 77.8 % ตามลำดับ (Liu, B. *et al.*, 2001) ต่อมาก Belletête และคณะรายงานการสังเคราะห์คำนวณและหาลักษณะเฉพาะของอนุพันธ์ phenylene-fluorene พบว่า 2,7-Bis(1-phenyl)-9,9-dioctylfluorene (PFP) มีค่า λ_{abs} และ $\lambda_{emission}$ เท่ากับ 329 และ 361 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้คำนวณหาสมบัติต่าง ๆ พบว่า จากการคำนวณหาค่ามุมทอร์ชันระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G* ได้ค่ามุมทอร์ชันเท่ากับ 34.5 และ 134.5 องศา จากการคำนวณหาพลังงานการกระตุ้น (excitation energy) ด้วยระเบียบวิธี ZINDO/S พบว่าการทรานสิชัน (transition) เป็นแบบ $S_1 \leftarrow S_0$ เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนแบบ $\pi\pi^*$ รวมทั้งเป็นการทรานสิชันจากHOMO ไปยัง LUMO และมีพลังงานการกระตุ้นเท่ากับ $31,585 \text{ cm}^{-1}$ (Belletête *et al.* 2001)

ในปี 2002 Zeng และคณะสังเคราะห์ Poly(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl) (PDHF), Poly[(9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-(phenylene)] (PDHEP) และ Poly[(9,9-dihexylfluorene)-alt-co-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)] (PDHFDMP) พบว่า ค่า λ_{abs} ของ PDHF, PDHEP และ PDHFDMP เท่ากับ 379, 371 และ 372 นาโนเมตร ตามลำดับ ค่า $\lambda_{emission}$ ของ PDHF, PDHEP และ PDHFDMP เท่ากับ 452, 446 และ 425 นาโนเมตร ค่าแถบพลังงาน (energy gap) เท่ากับ 2.88, 2.92 และ 2.92 eV ตามลำดับ (Zeng *et al.* 2001)

นอกจากมีการสังเคราะห์ฟลูออรีนกับฟีนิลลีนและอนุพันธ์แล้ว ยังมีการรายงานการศึกษาทางเคมีคำนวณของสารเหล่านี้ด้วย ได้แก่ การคำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างของ poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene)) พบว่าจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G* ได้ ground state potential energy curve ของ bifluorene (BF) มีมุมทอร์ชัน 2 มุม มีค่าเท่ากับ 45 และ 135 องศา ซึ่งค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับมุมทอร์ชันของ biphenyl ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีเดียวกัน และยังพบว่าหมู่ ethyl ที่ตำแหน่ง 9 ของ BF ไม่มีผลต่อ potential energy curve (Blondin *et al.*, 2000) ส่วนค่ามุมทอร์ชันของ poly(2,7-fluorene) มีค่า 26 องศา ซึ่ง

สอดคล้องกับค่าจากการทดลอง นอกจากนี้ในปี 2000 Belletête และคณะ ศึกษาโครงสร้างที่ สภาวะพื้นของอนุพันธ์ของฟลูออรีน (fluorene derivatives: 1-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)phenylene (FP), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene (FT), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-3-methylthiophene (FMT), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-3,4-(ethylenedioxy)thiophene (FEDOT) และ 9,9,9',9'-tetraoctyl-2,2'-bifluorene (FF) ด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G(d) พบว่า การเปลี่ยน หมู่แทนที่ในตำแหน่งที่ 9 ของฟลูออรีนไม่มีผลต่อโครงสร้างของฟลูออรีนแต่ช่วยลดเวลาในการ คำนวณ โครงสร้างที่สภาวะพื้นของพอลิเมอร์ดังกล่าวเป็นแบบ nonplanar ซึ่งความเป็น nonplanar จะมากหรือน้อยขึ้นกับพอลิเมอร์ที่มาจับกับฟลูออรีน โดย FP มีมุมทอร์ชันเท่ากับ 45.3 องศา ระยะห่างระหว่าง F กับ P มีค่าเท่ากับ 1.491 Å ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับมุมทอร์ชัน ของ biphenyl ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีเดียวกัน (46 องศา) ส่วนมุมทอร์ชันและความ ยาวระหว่างพันธะ F กับ T ของ FT น้อยกว่า FP (1.478 Å) ซึ่งอธิบายได้ว่าวงห้าเหลี่ยมของ ไธโอเฟนทำให้เกิดความเกะกะน้อยกว่ามุมหกเหลี่ยมของฟีนิล (Brière *et al.*, 2004)

Dkhissi *et al.* คำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของ 3,4-ethylenedioxythiophene ด้วยระเบียบวิธี DFT/B3LYP/6-31G และ HF/6-31G เมื่อ เปรียบเทียบโครงสร้าง aromatic กับ quinoid พบว่า โครงสร้าง aromatic มีความเสถียร มากกว่าโครงสร้าง quinoid ส่วนสมบัติ optical ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี INDO/SCI โดยโครงสร้างจาก HF และ DFT และใช้ความสัมพันธ์เชิงเส้นหาสมบัติดังกล่าว ได้ค่าพลังงาน optical เท่ากับ 2.10 และ 1.65 eV ตามลำดับ (Dkhissi *et al.*, 2003)

โดยทั่วไปในการหาโครงสร้างที่สภาวะต่ำสุดของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำ จะใช้ระเบียบวิธี singles configuration interaction (CIS) Chakraborty และคณะรายงานการคำนวณหา โครงสร้างที่สภาวะพื้นของไทโอเฟนและ cyano derivatives โดยใช้ระเบียบวิธี RHF/3-21G(d) และสภาวะต่ำด้วยระเบียบวิธี CIS/3-21G พบว่ารูปร่างและการ relax ของสภาวะต่ำขึ้นกับ ความยาวของโอลิโกเมอร์ (Chakraborty and coworker (2001) ในปี 2003 Tirapattur และคณะ รายงานการคำนวณหาโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะต่ำของอนุพันธ์ของฟลูออรีน ได้แก่ 1-(fluorene-2-yl)phenylene (FP), 2-(fluorene-2-yl)thiophene (FT) และ 2-(fluorene-2-yl)-3-methylthiophene (FMT) โดยใช้ระเบียบวิธี restricted Hartree-Fock (RHF/6-31G(d) และ restricted configuration/singles (RCIS/6-31G(d) ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างโมเลกุลเหล่านี้ เป็นแบบ nonplanar ที่สภาวะพื้น และมีโครงสร้างแบบ planar ที่สภาวะต่ำ โดยเป็นการทรานสิชันจาก $S_1 \leftarrow S_0$ ซึ่งพลังงานการกระตุ้นและพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียง กับการทดลอง (ความแตกต่างน้อยกว่า 0.2 eV) (Tirapattur *et al.*, 2003) จากนั้น ปี 2004 Belletête และคณะ ศึกษาโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะต่ำของอนุพันธ์คาบาโซล โดยศึกษา โครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะต่ำของ *N,N'*-diethyl-2,2'-bicarbazole (CC) 2-(*N*-ethylcarbazole-2-yl)thiophene (CT) และ 2-(*N*-ethylcarbazole-2-yl)-9,9-diethylfluorene

(CFI) ด้วยระเบียบวิธี RHF/6-31G* และ RCIS/6-31G* ตามลำดับ ได้โครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าเป็นแบบ nonplanar และ planar ตามลำดับ แต่การทรานสิชันไปยังสภาวะเร้าเป็นการทรานสิชันจาก $S_2 \leftarrow S_0$ (Belletête *et al.*, 2004) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของพอลิฟลูออรีน (PF) และอนุพันธ์ poly(2,7-fluorene-*alt*-co-5,7-dihydrodibenz[c,e]oxepin) (PFDBO) ที่สภาวะพื้นด้วยระเบียบวิธี DFT/6-31G และสภาวะเร้าด้วยระเบียบวิธี CIS/3-21G พบว่าการเพิ่มโมเลกุลที่มีวงเจ็ดเหลี่ยมลงในสายโซ่พอลิฟลูออรีนจะทำให้เกิดการกีดขวางการเคลื่อนที่ของพันธะไพในพอลิฟลูออรีน โครงสร้างของโมเลกุลที่สภาวะเร้ามีความเป็นระนาบมากกว่าสภาวะพื้นจึงทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดีกว่าการทรานสิชันเป็นการทรานสิชันจาก HOMO ไป LUMO รูปร่างออร์บิทัลของ PFDBO คล้ายคลึงกับรูปร่างของ PF โดยกลุ่มอิเล็กตรอนในวงฟลูออรีนของโมเลกุล PFDBO มีลักษณะเหมือนกับโมเลกุล F_2 อย่างไรก็ตามกลุ่มอิเล็กตรอนของทางด้านซ้ายของวงเจ็ดเหลี่ยมมีการกระจายตัวน้อยกว่าวงเบนซีนใน FDBO ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมวงเจ็ดเหลี่ยมลงไปโมเลกุลของ PFDBO จะทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (conjugated block) ในโมเลกุล PFDBO เมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุล PF (Wang, J.-F., *et al.*, 2004)

ในปี 2005 มีการรายงานการศึกษาโครงสร้างที่สภาวะพื้นของ fluorene-phenylene oligomer โดยใช้ระเบียบวิธี HF และ DFT (DFT/B3LYP, DFT/B3P86, DFT/B3PW91 และ DFT/MPW1PW91) พบว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้นเป็นแบบ non-planar ส่วนการศึกษาโครงสร้างที่สภาวะเร้าโดยใช้ระเบียบวิธี CIS พบว่ามีการทรานสิชันแบบ $S_1 \leftarrow S_0$ และเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก HOMO ไป LUMO (Gong, *et al.*, 2005) เนื่องจากข้อจำกัดของการคำนวณด้วยระเบียบวิธี CIS พบว่า มีการใช้ระเบียบวิธี TDDFT และ RI-CC2 เพื่อหาโครงสร้างของโมเลกุลที่สภาวะเร้า (Aquino *et al.*, 2005, Beenken *et al.*, 2005, Lukeš *et al.*, 2005 and Serrano-Andrés *et al.*, 2005) โดยมีการรายงานการคำนวณเพื่อหาการถ่ายเทอิเล็กตรอนในโมเลกุล malonaldehyde, o-hydroxybenzaldehyde, salicylic acid, 7-hydroxy-1-indanone และ 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole ที่สภาวะเร้าโดยใช้ CC2 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการคำนวณด้วย TDDFT และ RI-CC2 สามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ และยังบอกได้ว่าเกิดโครงสร้างแบบ quinoid ในสภาวะเร้า (Lukeš *et al.*, 2005)

ในการศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของพอลิเมอร์กึ่งตัวนำพบว่าจะสามารถหาค่าแถบพลังงานได้จาก 2 วิธี คือ การหาโครงสร้างแบบ periodic แล้วประมาณไปสู่พอลิเมอร์กับการใช้เทคนิค extrapolation เพื่อประมาณค่าแถบพลังงานของพอลิเมอร์ นอกจากนี้แล้วยังหาค่าความแตกต่างของพลังงานจากความแตกต่างของ HOMO กับ LUMO ซึ่งได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี HF และ DFT แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้เป็นเพียงการหาค่าพลังงานแบบคร่าว ๆ มีรายงานการคำนวณหาค่าแถบพลังงาน, IP และ EA ของพอลิอะเซทีลีน พอลิไพโรฟีน

พอลิไพโรล พอลิไพโรซิโกล และโคพอลิเมอร์ระหว่างไพโรซิโกลกับไพโรซิโกลด้วยระเบียบวิธี DFT พบว่าค่าแถบพลังงานที่คำนวณได้มีค่าแตกต่างจากการทดลองเพียง 0.1 eV (Salzner *et al.*, 1998) ค่าแถบพลังงานของ poly(2,5-pyridine) (PPy) มีค่าเท่ากับ 3.2 และ 2.5 eV โดยเป็นการทรานสิชันจาก $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวใกล้เคียงกับค่าจากการทดลอง (3 eV) (Vaschetto *et al.*, 1999) ในปี 2000 Belletête และคณะรายงานการหาค่าพลังงาน HOMO และ LUMO ของ 1-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)phenylene (FP), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene (FT), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-3-methylthiophene (FMT), 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-3,4-(ethylenedioxy) thiophene (FEDOT) และ 9,9,9',9'-tetraoctyl-2,2'-bifluorene (FF) พบว่า LUMO มีสมบัติ antibonding และ HOMO มีสมบัติ bonding จากการหาการทรานสิชันด้วยระเบียบวิธี ZINDO/S (โครงสร้างมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G*) พบว่าการทรานสิชันของโมเลกุลเหล่านี้เป็นแบบ $\pi\pi^*$ และมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก HOMO ไป LUMO หรือ $S_1 \leftarrow S_0$ นอกจากนี้ยังได้หาค่าสเปกตรัมการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์ของฟลูออรีนในสารละลาย ไซโคลเฮกเซน (Belletête *et al.* 2000)

ในปี 2000 Kwon และคณะศึกษาการหาค่าแถบพลังงานของพอลิไพโรซิโกลที่ต่อกับวงเบนซีน (TB) และวงไพราซีน (TN) โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธี ZINDO/S, CIS และ TDDFT พบว่าแถบพลังงานของ TN มีค่าต่ำกว่าของ TB (Kwon *et al.* 2000) นอกจากนี้มีการหาพลังงานการกระตุ้นของไพโรซิโกลกับอนุพันธ์ของไซยาโนด้วยระเบียบวิธี CIS/3-21G* พบว่าการเติมหมู่ ไซยาโนมีผลทำให้ค่าพลังงานการกระตุ้นของไพโรซิโกลมาค่าลดลง (Chakraborty *et al.*, 2001)

การคำนวณหาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของพอลิเมอร์กิ่งตัวนำได้มีการพัฒนาขึ้นเรื่อย ๆ ในปี 2001 กลุ่มของ Belletête ศึกษาสมบัติดังกล่าวของอนุพันธ์ของฟลูออรีน พบว่า การทรานสิชันของโมเลกุลดังกล่าวเป็นการทรานสิชันจาก $S_1 \leftarrow S_0$ เมื่อศึกษาด้วยระเบียบวิธี ZINDO/S และโครงสร้างของสารมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G* ที่สภาวะ S_1 เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก HOMO ไป LUMO หรือจาก antibonding ไปยัง bonding และโครงสร้างที่ LUMO หรือ S_1 มีความเป็นระนาบมากกว่า HOMO หรือ S_0 (Belletête *et al.*, 2001) กลุ่มของ Belletête ยังรายงานผลการหาสมบัติ spectroscopic และ photophysical ของ fluorene-phenylene oligomer หรือพอลิเอสเทอร์ (polyester) พบว่า มีการทรานสิชันจาก HOMO ไป LUMO เมื่อศึกษาด้วยระเบียบวิธี ZINDO/S (โครงสร้างจาก HF/6-31G*) โดยการทรานสิชันนั้นเกิดในแนวแกนของโมเลกุล (แกน x) การเพิ่มความยาวสายโซ่หรือการเพิ่มหมู่คาร์บอนิลลงไปในสายโซ่ฟลูออรีนทำให้เกิด red shift บนสเปกตรัมการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์ เมื่อพิจารณาโครงสร้างที่สภาวะพื้นที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G* พบว่าการเพิ่มความยาวสายโซ่หรือการปิดหมู่สายโซ่ด้วยหมู่คาร์บอนิลไม่มีผลต่อ

โครงสร้างของโมเลกุลที่สภาวะพื้น และยังพบว่าพอลิเมอร์นี้มีความเข้มของแสง luminescence สูง จึงเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในหลอด LED สำหรับหมู่แทนที่บนโมเลกุลของ poly(fluorene-phenylene) นั้น แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ หมู่ให้อิเล็กตรอน เช่น methoxy และ amino กับหมู่รับอิเล็กตรอน เช่น cyano พบว่า เมื่อคำนวณหาระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ด้วยระเบียบวิธี AM1 ผลที่ได้คือการเติมหมู่ diamino หรือ dicyano บนวงฟีนิลจะทำให้ค่าแถบพลังงานลดลงอย่างมีนัยสำคัญ (Zeng *et al.* 2002)

ในการหาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุลโดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT นั้น พบว่าให้ผลที่ดีและน่าเชื่อถือเมื่อเทียบกับระเบียบวิธี HF แต่มี computational cost มากกว่า และพบว่าการคำนวณด้วย TDDFT ให้ผลที่ถูกต้องมากเมื่อใช้กับโมเลกุลขนาดเล็กถึงปานกลางและยังใช้ได้ดีกับโมเลกุลที่มีค่าแถบพลังงานแคบ (Ma *et al.* 2002) อย่างไรก็ตามเมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ค่าพลังงานการกระตุ้นที่คำนวณได้จะมีค่าต่ำกว่าค่าจากการทดลอง (Hirata *et al.*, 2003) ในปี 2001 Hsu และคณะประยุกต์ใช้ระเบียบวิธี TDDFT ในการคำนวณหาพลังงานการกระตุ้นของ *trans*-1,3-butadiene, *trans-trans*-1,3,5-hexatriene, *all-trans*-1,3,5,7-octatetraene และ *all-trans*-1,3,5,7,9-decapentaene พบว่า butadiene และ decapentaene เกิดการทรานสิชันจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้าที่ 2^1A_g และ 1^1B_u โดยที่สภาวะ 1^1B_u นั้น TDDFT ให้ค่าต่ำกว่าการทดลองประมาณ 0.4-0.7 eV แต่ให้ผลที่ดีในกรณี 2^1A_g โดยค่าพลังงานการดูดกลืน ($S_0 \rightarrow S_1$) และพลังงานการคายแสง ($S_1 \rightarrow S_0$) ของ poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) มีค่าเท่ากับ 2.44 และ 2.16 eV ตามลำดับ ซึ่งการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TDDFT ถือได้ว่าเป็นระเบียบวิธีที่ดีและเหมาะสมสำหรับหาสมบัติการทรานสิชันของ PPV

มีรายงานการศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และออปติคอลของ poly(2,7-fluorene) ด้วยระเบียบวิธี DFT และ TDDFT ได้ค่าพลังงานการกระตุ้นของ bifluorene จาก ระเบียบวิธี DFT และ TDDFT เท่ากับ 3.58 และ 4.24 eV ตามลำดับ ส่วนแถบพลังงานของ poly(2,7-fluorene) มีค่าประมาณ 3.25-3.3 eV (Brière *et al.*, 2004) Wang และคณะ (2001) คำนวณหาค่า IP, EA และ แถบพลังงาน HOMO-LUMO (Δ_{H-L}) ของ polyfluorene (PF) และ poly(2,7-fluorene-*alt*-co-5,7-dihydrodibenz[c,e]oxepin) (PFDBO) ด้วยระเบียบวิธี DFT/B3LYP และคำนวณหาค่าพลังงานการกระตุ้น (E_{gs}) ความยาวคลื่นของการดูดกลืน (λ_{abs}) ด้วยระเบียบวิธี TDDFT และ ZINDO โดยหาค่าแถบพลังงานจากวิธี extrapolation ค่าแถบพลังงาน HOMO-LUMO ไปยังค่าพอลิเมอร์ ส่วนค่า IP, EA และ λ_{abs} ก็ใช้วิธี extrapolation ไปสู่ $1/n = 0$ เช่นกัน การเติมโมเลกุล PFDBO เข้าไปยังสายโซ่ PF จะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนสายโซ่ PF ทำให้เกิด blue shift ของสเปกตรัมการดูดกลืนและการคายแสงของ PFDBO เมื่อเปรียบเทียบกับ PF (Wang *et al.*, 2004) แต่เมื่อเพิ่ม phenylene เข้าไปยังสายโซ่ PF พบว่าเกิด red shift

บนสเปกตรัมการดูดกลืนและแถบพลังงาน HOMO-LUMO (Gong *et al.*, 2005) แต่ถ้าปิดสายโซ่ oligofluorene ด้วย thiophene พบว่าเป็นการเพิ่มสมบัติการรับและให้อิเล็กตรอนและยังพบว่าเมื่อมีการเพิ่มสายโซ่พอลิเมอร์ ค่าแถบพลังงานก็มีค่าลดลงและเกิด bathochromic shift ของสเปกตรัมการดูดกลืน (Fabiano *et al.*, 2005)

นอกจากการคำนวณหาค่าสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และออปติคอลของพอลิฟลูออรีนแล้ว การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ยังสามารถหาค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสง (radiative lifetime) ได้อีกด้วย โดยทั่วไปแล้วค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสงหาได้จากพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งได้จากโครงสร้างที่สภาวะเร้า Lukeš (2000) หาค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสงของ methylene-bridged oligomers ซึ่งเกิดจากการต่อวงอะโรมาติกเข้าด้วยกันจำนวน 2, 4, 6 และ 8 วง โดยใช้ระเบียบวิธี TDDFT, RICC2 และ ZINDO/S พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนและฟลูออเรสเซนซ์มีค่าเหมือนกับสเปกตรัมจากการทดลองแต่พลังงานฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่าค่าจากการทดลอง ขณะเดียวกันค่า effective conjugation length มีค่าประมาณ 13-14 ส่วนค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสงมีค่าใกล้เคียงกับค่าจากการทดลอง (Lukeš *et al.*, 2005)

จากรายงานการวิจัยต่าง ๆ จะเห็นว่าพอลิฟลูออรีนและอนุพันธ์มีสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นวัสดุ LED แต่ Cornil (2003) พบว่าข้อด้อยของพอลิฟลูออรีนในการนำไปใช้เป็น LED คือ hole ที่ชั่ววาโนดหลุดออกไปซึ่งเกิดจากการที่ค่า IP มีค่าสูง ซึ่งข้อด้อยนี้จะแก้ไขโดยการเติมหมู่ฟังก์ชันที่ให้อิเล็กตรอน เช่น หมู่อัลคอกซี (alkoxy) หรือกลุ่มที่ทำหน้าที่เป็นตัวพาประจุให้เคลื่อนที่ (charge carrier) ลงไปในโมเลกุลฟลูออรีน ในปี 2005 Yang สังเคราะห์อนุพันธ์ฟลูออรีน 3 ชนิด จากการเติมหมู่แทนที่ คือ dimethoxy ลงไปในฟลูออรีน คือ poly(2,7-(3,6-dimethoxy-fluorene) (PDMOF), poly(2,7-(3,6-dimethoxy-fluorene)-co-alt-fluorene (PDMOFF) และ poly(2,7-(3,6-dimethoxy-fluorene)-co-alt-2,5-thiophene (PDMOFT) พบว่าการเติมหมู่ methoxy จะส่งผลต่อค่า IP ทำให้แถบพลังงาน HOMO-LUMO มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 0.4 eV ค่า IP ลดลงประมาณ 0.3 eV เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิฟลูออรีน ซึ่งทำให้เกิดการลดลงของ energy barrier ในการ injection ของ hole ทำให้ประสิทธิภาพของ LED มีค่าดีขึ้น และการเติมหมู่ไฮโอฟินลงในสายโซ่พอลิฟลูออรีนทำให้โมเลกุลมีความเป็น planar มากขึ้น ส่งผลให้สมบัติการสมบัติการเป็น hole creating และ electron accepting ดีขึ้น นอกจากนี้พจนมาลย์และคณะ (2004) รายงานการคำนวณหาแถบพลังงาน HOMO-LUMO ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G* และพลังงานการกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี ZINDO//B3LYP/6-31G* และ TDDFT//B3LYP/6-31G* ของ fluorene-thiophene oligomer ซึ่งค่าดังกล่าวสอดคล้องกับค่าจากการทดลอง (Poolmee *et al.*, 2004) และยังได้ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนของโมเลกุลดังกล่าวด้วยวิธี SACCI (Poolmee *et al.*, 2006)

เมื่อเร็ว ๆ นี้ รุ่งทิวาและคณะ (2007) ได้ศึกษาโครงสร้างที่สภาวะเร้า พลังงานฟลูออเรสเซนซ์ และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของ fluorene-pyridine oligomer พบว่าโครงสร้างที่

สภาวะเรามีความเป็น planar มากกว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้น มีค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ประมาณ 2.16 eV และช่วงชีวิตการเปล่งแสงเท่ากับ 0.38 ns ซึ่งการคำนวณหาค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสงมีประโยชน์อย่างมากในการอธิบายการคายแสงหรือการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ซึ่งจะนำไปใช้อธิบายการประยุกต์ใช้พอลิเมอร์นี้ใน LED ได้ (Chidthong *et al.*, 2007)

ระเบียบวิธีการวิจัย

1. เครื่องมือและอุปกรณ์

1. คอมพิวเตอร์พีซีที่มีระบบปฏิบัติการลินุกซ์
2. อุปกรณ์บันทึกข้อมูล
3. เครื่องสำรองไฟฟ้า

2. วิธีดำเนินการวิจัย

1. หาโครงสร้างคอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ที่สภาวะพื้น (ground state) ของมอนอเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีน (Fluorene-phenylene, FP) รูป 1(a) โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/SVP จากการศึกษาของ Srivichitkamol พบว่า hexyl group ในตำแหน่งที่ 9 ไม่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานของอนุพันธ์ของพอลิฟลูออรีน โดยหมู่ hexyl group ในตำแหน่งที่ 9 จะช่วยในการละลายของพอลิเมอร์ (Srivichitkamol *et al.*, 2004) ดังนั้นในการศึกษานี้จึงได้แทนที่ hexyl group ในตำแหน่งที่ 9 ของฟลูออรีนด้วย hydrogen atom เพื่อประหยัดทรัพยากรในการคำนวณ

2. หาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่สภาวะเร้า (excited state) ของมอนอเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนโดยใช้ระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

3. ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้น (ground state optimization) ของมอนอเมอร์ ไตรเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ของฟลูออรีนฟีนิลีนโอลิโกเมอร์และ Fluorene-2,5-dialkoxy-1,4-phenylene oligomer โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/SVP

4. ศึกษาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะเร้า (excited state optimization) ของมอนอเมอร์ ไตรเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ของฟลูออรีนฟีนิลีนโอลิโกเมอร์และ Fluorene-2,5-dialkoxy-1,4-phenylene oligomer โดยใช้ระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

5. นำโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นมาหาค่าพลังงานการกระตุ้น (vertical excitation energy, E_{excit}) ของมอนอเมอร์ ไตรเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ของฟลูออรีนฟีนิลีนโอลิโกเมอร์และ Fluorene-2,5-dialkoxy-1,4-phenylene oligomer โดยใช้ระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

6. นำโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะเร้ามาหาค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence energy, E_{Flu}) ของมอนอเมอร์ ไตรเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ของฟลูออรีนฟีนิลีนโอลิโกเมอร์และ Fluorene-2,5-dialkoxy-1,4-phenylene oligomer โดยใช้ระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

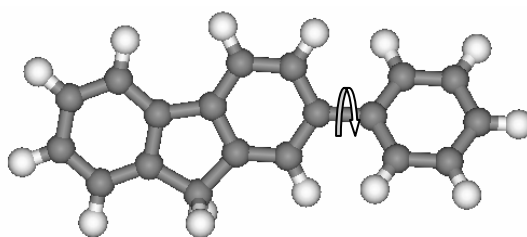
7. หาค่าช่วงชีวิตของการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของ Poly[fluorene-1,4-phenylene], (FP)_n และ Poly(Fluorene-2,5-dialkoxy-1,4-phenylene), (FMP)_n จากสมการ

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{\text{Flu}})^2 f} \quad (1)$$

โดยที่	c	คือ	ความเร็วแสง
	E_{Flu}	คือ	พลังงานฟลูออเรสเซนส์
	f	คือ	oscillator strength

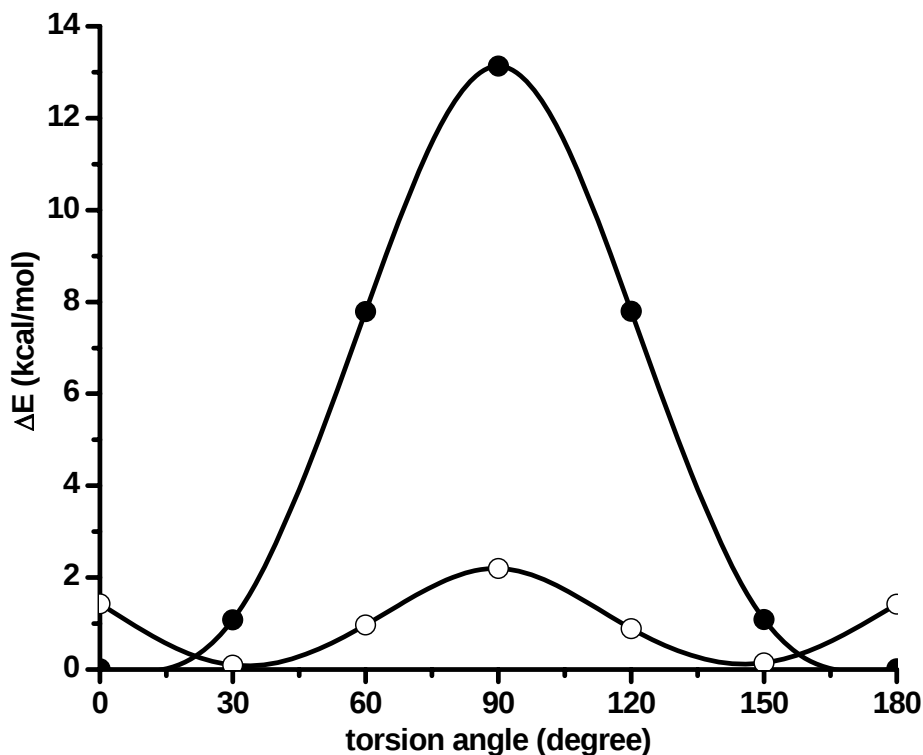
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. โครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของมอนอเมอร์ของฟลูออรีนกับฟีนิลีน (Fluorene-phenylene monomer, FP)



รูป 2 แสดงการเปลี่ยนมุมทอร์ชันที่พันธะหมายเลข 7 ของฟลูออรีนฟีนิลีนมอนอเมอร์ (FP)

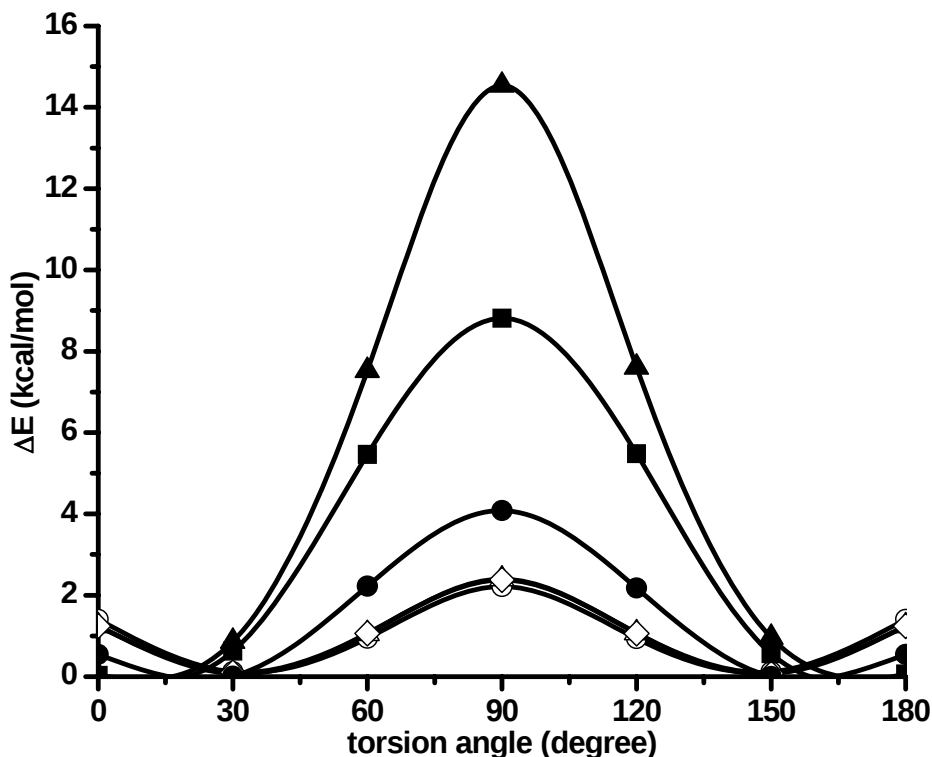
เมื่อนำโครงสร้างมอนอเมอร์ของฟลูออรีนกับฟีนิลีน (Fluorene-phenylene monomer, FP) มาคำนวณหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันด้วยระเบียบวิธี B3LYP พบว่าจากการคำนวณหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันของมอนอเมอร์ (FP) โดยการหมุนมุมหมายเลข 7 (รูป 2) ตั้งแต่ 0-180 องศา โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/SVP ได้ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ที่มุมทอร์ชันต่าง ๆ ดังรูป 3 พบว่ากราฟที่สภาวะพื้นมีจุดต่ำสุด 2 ตำแหน่งที่มุมทอร์ชันประมาณ 30 และ 150 องศา มีค่าพลังงานน้อยกว่า 1 กิโลแคลอรีต่อโมล มีจุดสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 90 องศาโดยมีค่าพลังงานสัมพัทธ์เท่ากับ 2.2 กิโลแคลอรีต่อโมล และที่มุมทอร์ชัน 0 และ 180 องศา มีพลังงานสัมพัทธ์ประมาณ 1.4 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของมอนอเมอร์เป็นแบบ non-planar เมื่อนำโครงสร้างที่จุดต่ำสุดของกราฟ (มุมทอร์ชันเท่ากับ 30 องศา) มาทำการหาโครงสร้างที่เหมาะสมและเสถียรที่สุด (full optimization) ด้วยระเบียบวิธีเดียวกัน พบว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้นที่สุดมีมุมทอร์ชันที่ตำแหน่งหมายเลข 7 เท่ากับ 35.7 องศา ซึ่งเป็นการยืนยันว่าโครงสร้างของมอนอเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนที่สภาวะพื้นเป็นแบบ non-planar



รูป 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์ที่มุมทอร์ชันตั้งแต่ 0-180 องศา ของพันธะหมายเลข 7 ของมอนอเมอร์ระหว่างฟลูโอรีนกับฟีนิลีน โดยที่ ○ แทนความสัมพันธ์ที่สภาวะพื้นที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ ● แทนความสัมพันธ์ที่สภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

เมื่อพิจารณาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่สภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP (รูป 3) พบว่ากราฟที่ได้มีจุดต่ำสุด 2 ตำแหน่งที่มุมทอร์ชันประมาณ 0-15 และ 165-180 องศา และจุดสูงสุดที่ 90 องศา โดยมีค่าพลังงานสัมพัทธ์เท่ากับ 13.1 กิโลแคลอรีต่อโมล พลังงานสัมพัทธ์ของโครงสร้าง conformation ที่สภาวะเร้ามีค่ามากกว่าที่สภาวะพื้น (10.9 กิโลแคลอรีต่อโมล) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของมอนอเมอร์ที่สภาวะเร้าเป็นแบบ planar เมื่อทำ full optimization ของโครงสร้างดังกล่าวที่สภาวะเร้า พบว่ามีมุมทอร์ชันที่พันธะหมายเลข 7 เท่ากับ 7.7 องศา

2. การหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชัน (conformational analysis) ที่สภาวะพื้น (ground state) และสภาวะเร้า (excited state) ของไดเมอร์ของฟลูออรีนกับฟีนิลีน (fluorene-phenylene dimer)



รูป 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์ที่มุมทอร์ชันตั้งแต่ 0-180 องศา ของ fluorene-phenylene dimer โดยที่ ○ แทนความสัมพันธ์ที่สภาวะพื้นที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ ● แทนความสัมพันธ์ที่สภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยที่ ▲, ● และ ■ แทนมุม 7, 21 และ 28 ตามลำดับ

นำ fluorene-phenylene dimer มาคำนวณหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่สภาวะพื้นด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP พบว่าได้ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานสัมพัทธ์กับมุมทอร์ชัน ดังรูป 4 เมื่อเปลี่ยนมุมทอร์ชันตำแหน่งที่ 7, 21 และ 28 ของไดเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลีนจาก 0-180 องศา พบว่าจากการบิดผันระทั้งสามนั้นจะได้กราฟที่จุดต่ำสุดของกราฟสองจุด จุดสูงสุดของกราฟหรือ energy barrier มีเพียงค่าเดียว โดยพันธะ P1-F1 (พันธะหมายเลข 7), F1-P2 (พันธะหมายเลข 21) และ P2-F2 (พันธะหมายเลข 28) มีค่าพลังงานศักย์สัมพัทธ์เท่ากับ 2.2, 2.4 และ 2.4 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ เมื่อทำ full optimization ของไดเมอร์ ได้มุมทอร์ชัน

ของทั้งสามพันธะคือ พันธะ P1-F1, F1-P2 และ P2-F2 มีค่า 37.2, 37.1 และ 34.6 องศา ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไดเมอร์มีโครงสร้างแบบ nonplanar ที่สภาวะพื้น

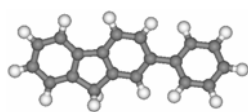
ส่วนโครงสร้างคอนฟอร์เมชันที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์เมื่อเปลี่ยนมุมทอร์ชันตั้งแต่ 0-180 องศา ของมุม 7, 21 และ 28 ของไดเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนที่สภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP มีค่าพลังงานสัมพัทธ์เท่ากับ 4.1, 14.5 และ 8.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ พบว่าพลังงานศักย์ของมุมระหว่าง F1-P2 มีค่ามากกว่า P2-F2 และ P1-F1 ซึ่งเกิดเนื่องจากการที่พันธะ F1-P2 หรือพันธะหมายเลข 21 เป็นพันธะที่อยู่กึ่งกลางของ ไดเมอร์ ทำให้ไม่มีอิสระในการเคลื่อนที่เพราะถูกโมเลกุล F1-P1 และ F2-P2 ตรึงอยู่ทั้งสองข้าง เมื่อนำโครงสร้างไดเมอร์มาทำการ full optimization ได้มุมทอร์ชันที่ตำแหน่ง 7, 21 และ 28 เท่ากับ 27.9, 9.6 และ 10.6 องศา ตามลำดับ

3. โครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimized structure) ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า

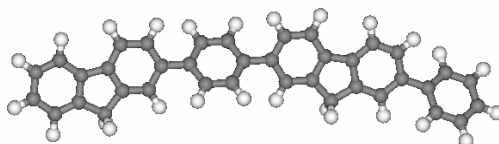
3.1 โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3-LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP

เมื่อนำโครงสร้างของมอนอเมอร์ ไดเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนมาทำการหาโครงสร้างที่เหมาะสมและเสถียรที่สุด (full optimization) ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP ตามลำดับ โครงสร้างที่ได้แสดงในรูป 5 และ 6 ตามลำดับ จะได้ความยาวพันธะระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีน (F-P) และฟีนิลลีนกับฟลูออรีน (P-F) และมุมทอร์ชันระหว่าง F-P และ P-F แสดงดังตาราง 1 และแสดงความยาวพันธะในรูป 7 จากตาราง 1 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มความยาวของสายโซ่มากขึ้น ความยาวพันธะระหว่างโมเลกุล F-P และ P-F ทุกโมเลกุลมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แสดงให้เห็นว่าเราสามารถศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้โดยการศึกษาโครงสร้างจากมอนอเมอร์ถึง เตตระเมอร์

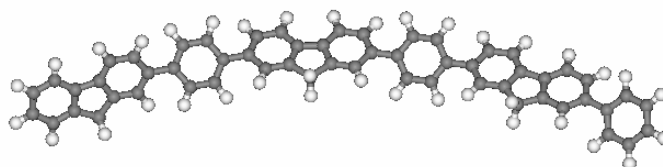
อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะระหว่างโมเลกุลที่สภาวะพื้นกับสภาวะเร้า ดังแสดงในตาราง 1 และรูป 7 พบว่าความยาวพันธะระหว่างโมเลกุลฟลูออรีนและฟีนิลลีนทุกพันธะมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับมุมทอร์ชันที่ลดลงเช่นเดียวกัน เช่น มุมทอร์ชันตำแหน่งที่ 7 มีค่าลดลงจาก 35.7 เป็น 7.7 องศา เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้า นอกจากนี้จะเห็นว่าโครงสร้างของโอลิโกเมอร์ที่สภาวะพื้นเป็นแบบ nonplanar ส่วนโครงสร้างที่สภาวะเร้าก็ยังเป็นแบบ nonplanar เช่นเดียวกัน แต่พบว่าโครงสร้างที่สภาวะเร้ามีความเป็น planarity มากกว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้น (มุมทอร์ชันที่สภาวะเร้ามีค่าน้อยกว่ามุมทอร์ชันที่สภาวะพื้น)



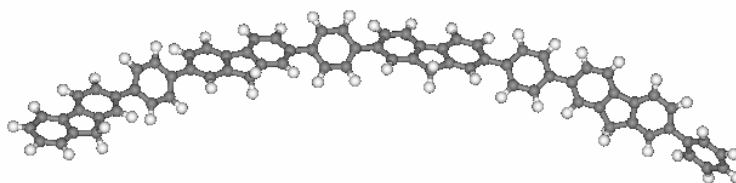
(ก)



(ข)

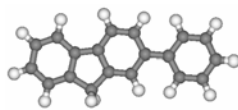


(ค)

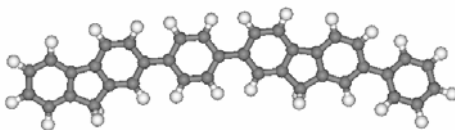


(ง)

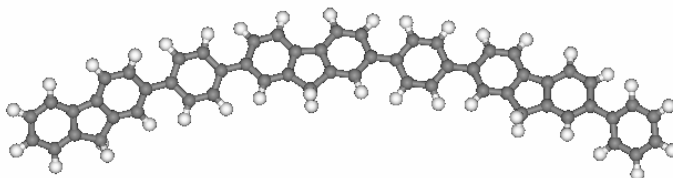
รูป 5 โครงสร้าง [9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene)] oligomers, (FP)_n
 (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี
 B3LYP/SVP



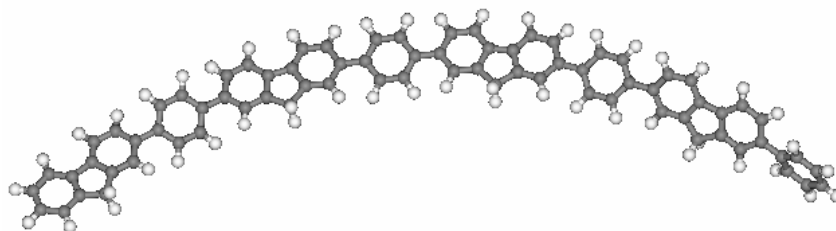
(ก)



(ข)

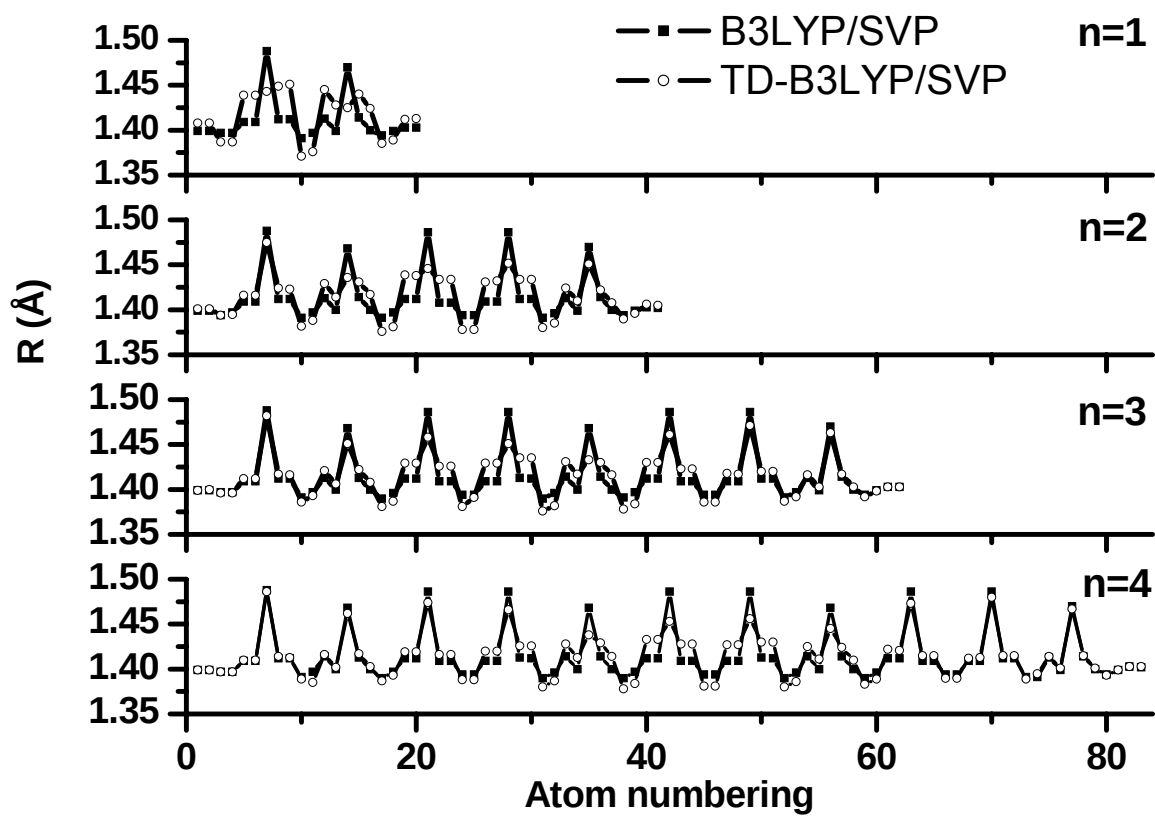


(ค)



(ง)

รูป 6 โครงสร้าง [9,9-dihexylfluorene)-alt-co-1,4-phenylene]] oligomers, $(FP)_n$
 (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี
 TD-B3LYP/SVP



รูป 7 ความยาวพันธะของ $(FP)_n$ ที่สถานะพื้น (S_0) และสถานะเร้า (S_1) ของ $(FP)_n$, $n=1-4$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP ($\blacksquare$) และ TD-B3LYP/SVP ($\circ$) ตามลำดับ

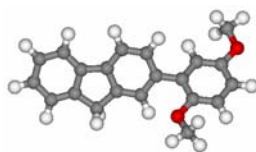
ตาราง 1 ความยาวพันธะและมุมทอร์ชันของ (FP)_n, n=1-4

	distance (Å)							
	n=1		n=2		n=3		n=4	
	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/ SVP
<i>d</i> ₇	1.488	1.443	1.488	1.475	1.488	1.482	1.488	1.486
<i>d</i> ₁₄	1.470	1.425	1.468	1.436	1.468	1.451	1.468	1.462
<i>d</i> ₂₁			1.486	1.446	1.486	1.458	1.486	1.474
<i>d</i> ₂₈			1.486	1.452	1.486	1.451	1.486	1.466
<i>d</i> ₃₅			1.470	1.451	1.468	1.433	1.468	1.438
<i>d</i> ₄₂					1.486	1.461	1.486	1.453
<i>d</i> ₄₉					1.486	1.471	1.486	1.456
<i>d</i> ₅₆					1.470	1.463	1.468	1.445
<i>d</i> ₆₃							1.486	1.473
<i>d</i> ₇₀							1.486	1.480
<i>d</i> ₇₇							1.470	1.467
ϕ_{P1-F1}	-35.7	-7.7	-37.2	-27.9	37.0	33.0	37.5	36.0
ϕ_{F1-P2}			37.1	9.6	-35.5	-16.6	35.6	27.3
ϕ_{P2-F2}			-34.6	-10.6	35.5	13.3	35.0	22.2
ϕ_{F2-P3}					-36.25	-18.4	-35.4	-13.7
ϕ_{P3-F3}					-36.1	-25.4	35.5	16.1
ϕ_{F3-P4}							-35.4	-26.5
ϕ_{P4-F4}							36.1	31.42

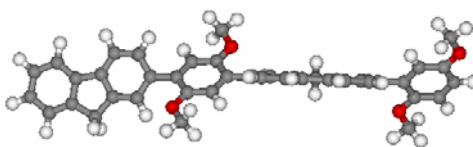
P denotes the phenylene ring and F the fluorene ring.

3.2 โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของอนุพันธ์ของฟลูโอรีน-ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ โดยใช้การคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3-LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP

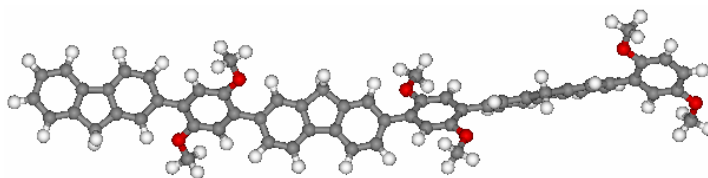
รูป 8 และ 9 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์ของฟลูโอรีน-ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP ตามลำดับ



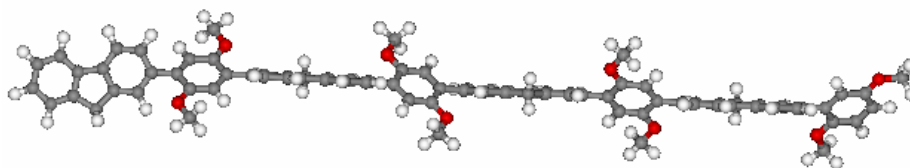
(ก)



(ข)

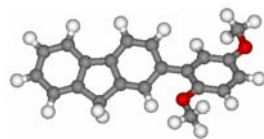


(ค)

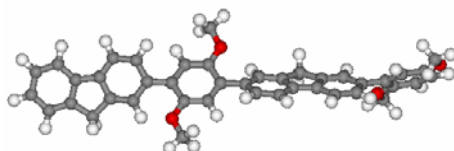


(ง)

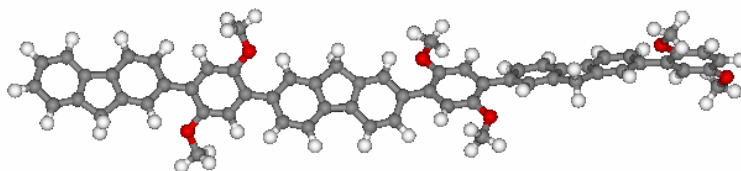
รูป 8 โครงสร้าง [9,9-fluorene]-alt-co(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene) oligomers, (FMP)_n, (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP



(ก)



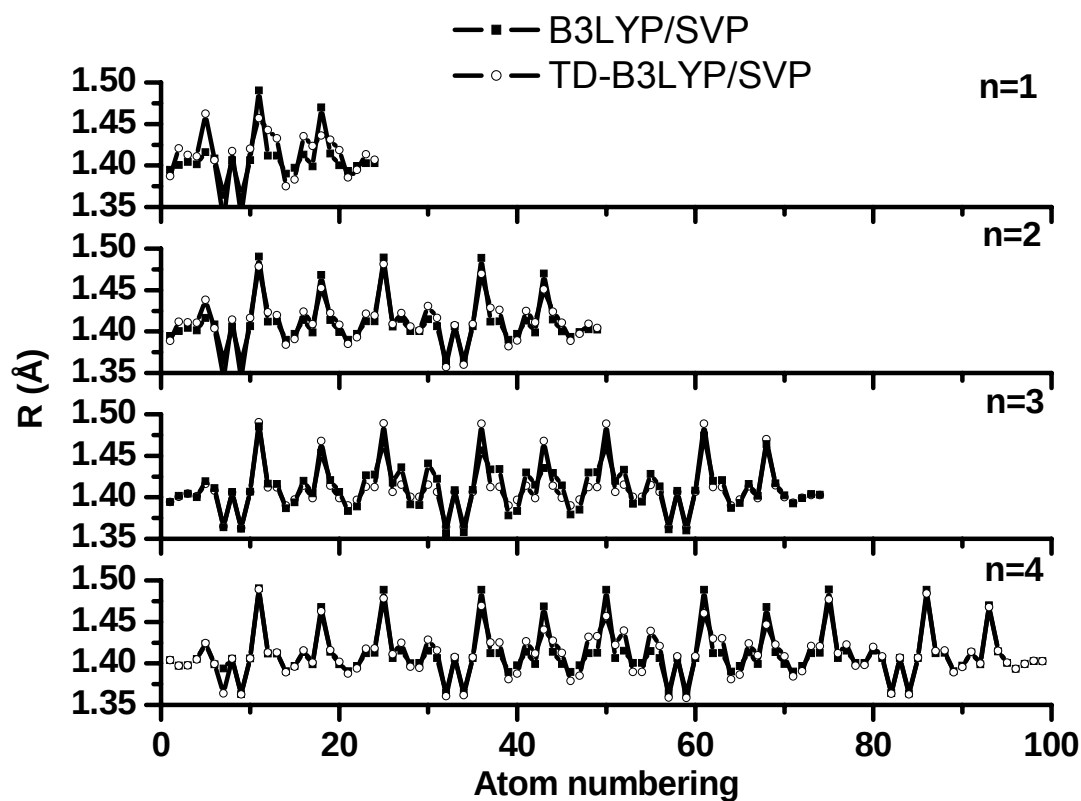
(ข)



(ค)

รูป 9 โครงสร้าง [9,9-fluorene]-alt-co(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)] oligomers, (FMP)_n, (ก) มอนอเมอร์ (ข) ไดเมอร์ (ค) ไตรเมอร์ (ง) เตตระเมอร์ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

เมื่อวัดความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆ ของโมเลกุล [9,9-fluorene]-alt-co(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)] oligomers พบว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมต่าง ๆ ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า แสดงในรูป 10 เมื่อพิจารณาความยาวพันธะระหว่างสภาวะพื้นและสภาวะเร้า จะเห็นว่ามีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ยกเว้นที่พันธะในแนวแกนของโคพอลิเมอร์นี้ เช่น พันธะหมายเลข 11, 18, 25, 36 และ 43 มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงดังตาราง 2 ซึ่งแสดงถึงการที่พันธะเดี่ยวของโครงสร้างที่สภาวะพื้นเปลี่ยนเป็นพันธะคู่ที่สภาวะเร้า หรือมีโครงสร้างเป็นแบบ Quinoid structure ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของมุมทอร์ชัน



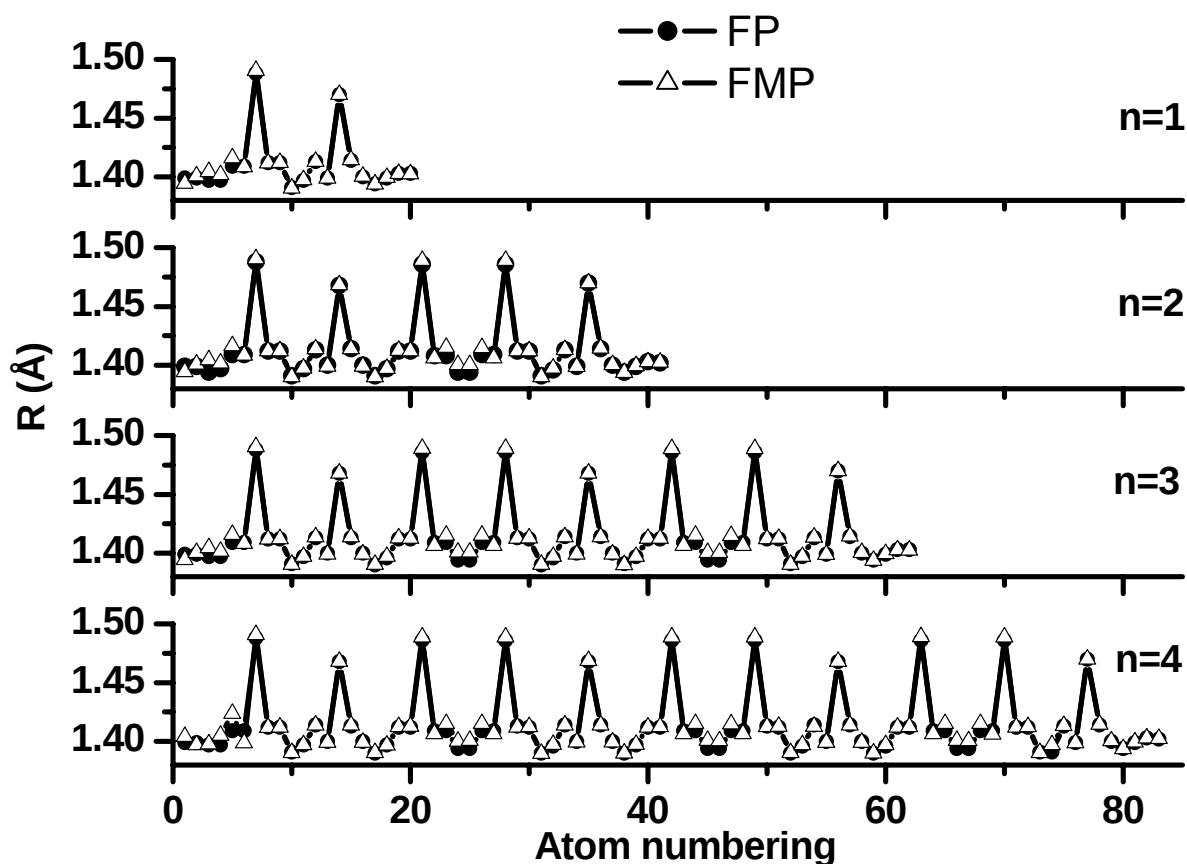
รูป 10 ความยาวพันธะของ $(FMP)_n$, $n=1-4$ ที่สถานะพื้น (S_0) และสถานะเร้า (S_1) ของ $(FMP)_n$, $n=1-4$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP (■) และ TD-B3LYP/SVP (○) ตามลำดับ

ตาราง 2 ความยาวพันธะและมุมทอร์ชันของ (FMP)_n, n=1-4

	distance (Å)							
	n=1		n=2		n=3		n=4	
	B3LYP/ SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/ SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/ SVP	TD-B3LYP/ SVP	B3LYP/ SVP	TD-B3LYP/ SVP
<i>d</i> ₁₁	1.490	1.457	1.490	1.478	1.490	1.485	1.490	1.489
<i>d</i> ₁₈	1.467	1.436	1.468	1.452	1.468	1.454	1.468	1.463
<i>d</i> ₂₅			1.489	1.481	1.489	1.465	1.489	1.478
<i>d</i> ₃₆			1.489	1.470	1.489	1.457	1.489	1.469
<i>d</i> ₄₃			1.470	1.450	1.468	1.435	1.469	1.441
<i>d</i> ₅₀					1.489	1.463	1.489	1.457
<i>d</i> ₆₁					1.489	1.475	1.489	1.460
<i>d</i> ₆₈					1.467	1.464	1.468	1.447
<i>d</i> ₇₅							1.489	1.477
<i>d</i> ₈₆							1.489	1.484
<i>d</i> ₉₃							1.470	1.468
$\phi_{\text{MP1-F1}}$	-46.0	-36.8	-45.8	-41.9	-46.4	-42.9	-45.3	-44.4
$\phi_{\text{MP2-F1}}$			-45.2	-42.9	-44.7	-32.9	45.0	38.8
$\phi_{\text{MP2-F2}}$			-45.1	-34.3	-44.7	-29.5	-44.8	-34.9
$\phi_{\text{MP3-F2}}$					-45.1	-31.8	-44.7	-30.1
$\phi_{\text{MP3-F3}}$					45.4	36.6	44.7	30.3
$\phi_{\text{MP4-F3}}$							-45.0	-38.2
$\phi_{\text{MP4-F4}}$							-45.1	-41.4

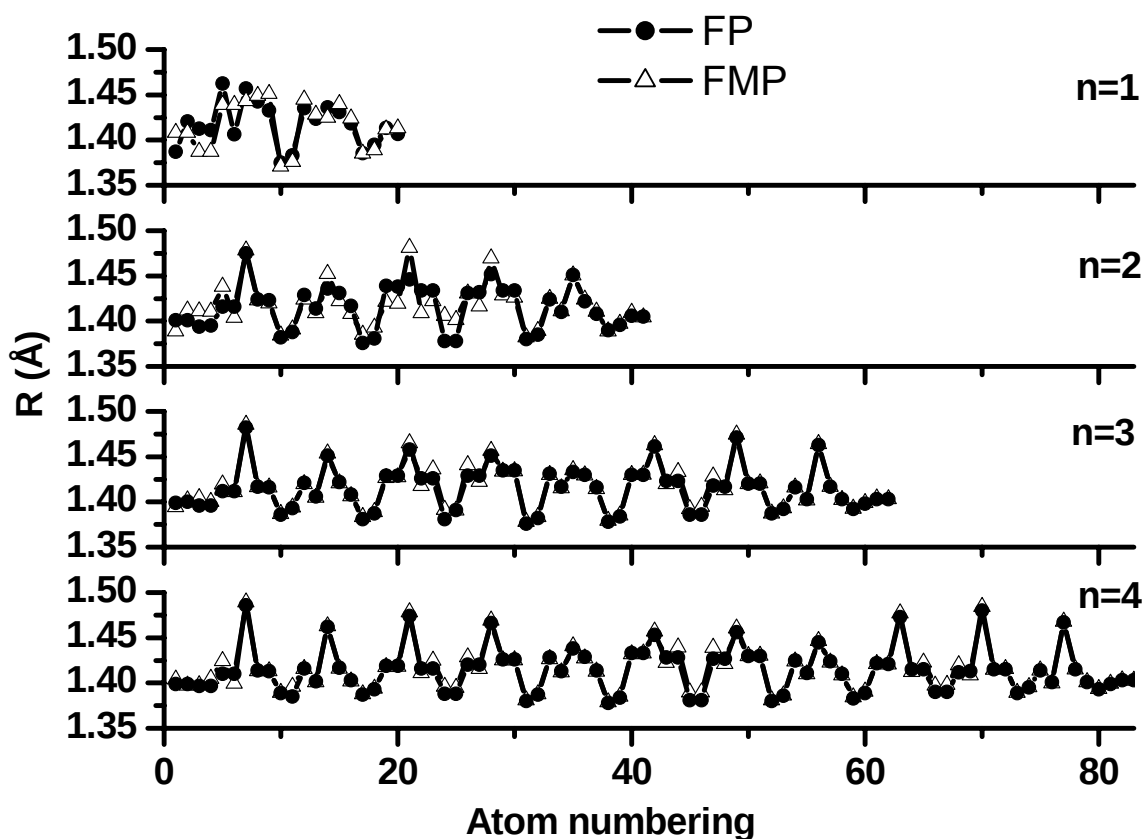
MP denotes the methyloxy phenylene ring and F the fluorene ring.

เมื่อเปรียบเทียบความยาวพันธะของ $(FP)_n$ กับ $(FMP)_n$ โดยที่ $n=1-4$ ที่สภาวะพื้นที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP พบว่า ความยาวพันธะของอะตอมต่าง ๆ ของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและมีค่าใกล้เคียงกันมาก ๆ ดังรูปที่ 11



รูป 11 ความยาวพันธะของ $(FP)_n$ (●) และ $(FMP)_n$ (Δ), $n=1-4$ ที่สภาวะพื้น (S_0) โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP

รูปที่ 12 แสดงการเปรียบเทียบความยาวพันธะของ $(FP)_n$ กับ $(FMP)_n$ โดยที่ $n=1-4$ ที่สภาวะเร้าที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP จะเห็นว่าความยาวพันธะของอะตอมต่าง ๆ ของ $(FP)_n$ กับ $(FMP)_n$ มีค่าไม่แตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณามุมทอร์ชันของโมเลกุล $(FP)_n$ กับ $(FMP)_n$ (ตาราง 1 และ 2) พบว่ามุมทอร์ชันของ $(FP)_n$ มีค่าน้อยกว่า $(FMP)_n$ หรือ $(FP)_n$ มีความเป็น planarity มากกว่า $(FMP)_n$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลของ $(FP)_n$ เกิดได้ดีกว่าในโมเลกุล $(FMP)_n$



รูป 12 ความยาวพันธะของ $(FP)_n$ (●) และ $(FMP)_n$ (Δ), $n=1-4$ ที่สภาวะเร้า (S_1) โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

4. พลังงานการกระตุ้น (Vertical Excitation Energy, E_{excit})

4.1 พลังงานการกระตุ้นของฟลูออรีนฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

นำโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นของมอนอเมอร์ ไตเมอร์ ไตรเมอร์ และเตตระเมอร์ ระหว่างฟลูออรีนกับฟีนิลลีนจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP มาคำนวณหา ค่าพลังงานการกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ ได้ค่าดังแสดง ในตาราง 3

ตาราง 3 ค่าพลังงานการกระตุ้นและ oscillator strength ของ $(PF)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP กับ TD-B3LYP/SVP+

	state	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+	
		excitation energy, (eV)	oscillator strength	excitation energy, (eV)	oscillator strength
n=1	S ₁	3.99	0.904	3.91	0.874
	S ₂	4.33	0.009	4.22	0.025
	S ₃	4.66	0.004	4.60	0.003
	S ₄	4.91	0.004	4.83	0.004
	S ₅	4.95	0.005	4.87	0.007
n=2	S ₁	3.33	2.040	3.28	1.990
	S ₂	3.81	0.000	3.77	0.000
	S ₃	3.95	0.091	3.87	0.082
	S ₄	4.11	0.005	4.01	0.013
	S ₅	4.15	0.002	4.03	0.000
n=3	S ₁	3.28	3.015	3.24	2.969
	S ₂	3.66	0.163	3.62	0.172
	S ₃	3.71	0.032	3.67	0.014
	S ₄	3.98	0.114	3.94	0.413
	S ₅	3.98	0.590	3.94	0.263
n=4	S ₁	3.19	3.909	3.16	3.843
	S ₂	3.45	0.442	3.42	0.440
	S ₃	3.58	0.002	3.54	0.003
	S ₄	3.71	0.642	3.67	0.612
	S ₅	3.77	0.035	3.74	0.011
n=∞	S ₁	2.89		2.87	
Expt.*	S ₁	3.34 (in film)			
		3.36 (in chloroform)			

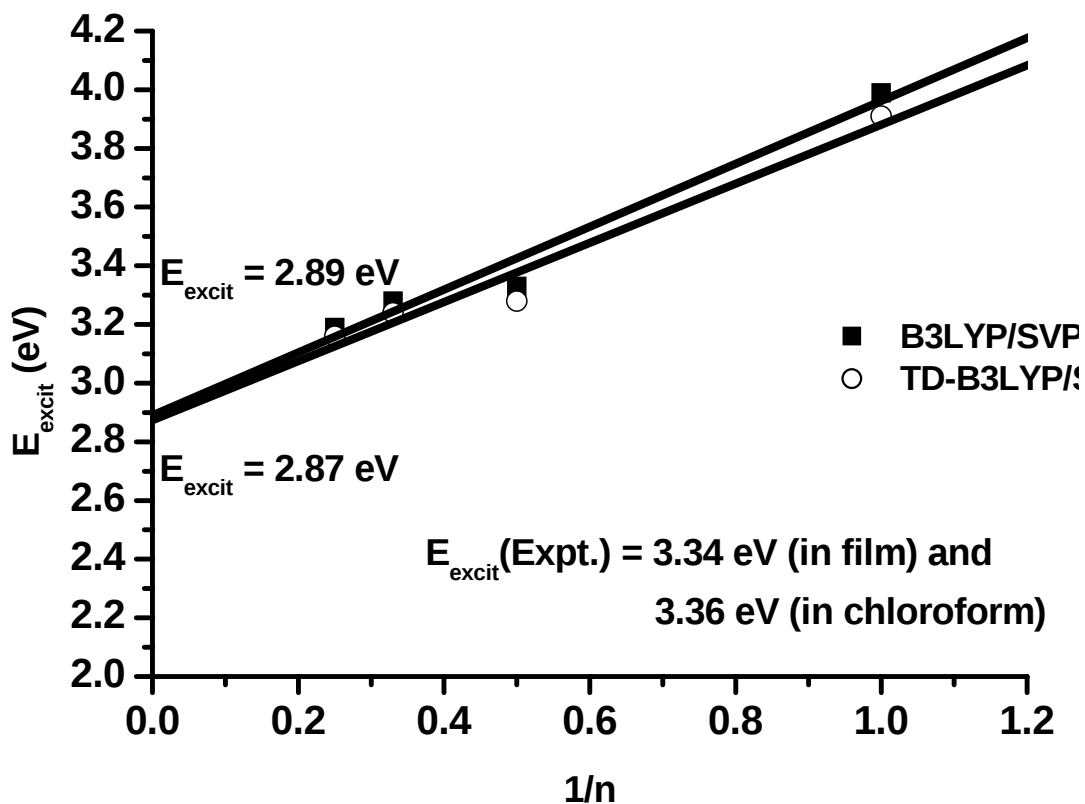
* Liu, B., *et al.*, 2001.

จากตาราง 3 พบว่าค่า oscillator strength มีค่ามากที่สุดที่ S₁ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลง (transition) ของพอลิเมอร์นี้เป็นแบบ S₀→S₁ และสามารถยืนยันผลการทรานสิชันดังแสดงในตาราง 4 ซึ่งพบว่าการทรานสิชันเป็นแบบ HOMO → LUMO จากผลตาราง 3 พบว่า ค่า vertical excitation energy (E_{excit}) มีค่าลดลงเมื่อ n หรือความยาวสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และถ้าพิจารณาที่ S₁ ถึง S₅ พบว่า ค่า E_{excit} มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาความแตกต่างของระเบียบวิธีที่ใช้ในการคำนวณ พบว่า เมื่อเปลี่ยน basis set จาก SVP เป็น SVP+ พบว่าค่า E_{excit} มีค่าแตกต่างกันน้อยมาก (0.02 eV) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า ระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP เป็นวิธีที่เหมาะสมในการหาค่า E_{excit} ของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้

ตาราง 4 ค่า Dominant contributions ของการทรานสิชันของ $(FP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยใช้โครงสร้างจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP

Oligomers	state	MO/character (Dominant contributions) TD-B3LYP/SVP
n=1	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (79%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (50%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (30%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (52%)
n=2	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (59%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (56%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (74%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (72%)
n=3	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (80%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (62%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)
n=4	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (56%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (55%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (77%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (74%)

เมื่อนำค่าจากตาราง 3 มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง E_{excit} กับความยาวสายโซ่พอลิเมอร์ (n) ได้ดังรูป 13 จากรูป 13 ค่าพลังงานการกระตุ้นของ $(PF)_n$ ที่ได้จากระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ มีค่า 2.89 และ 2.87 eV ตามลำดับ โดยค่าที่ได้จากการคำนวณทั้งสองวิธีมีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง (3.34 eV จากการทดลองใน thin film และ 3.36 eV จากการทดลองในสารละลายคลอโรฟอร์ม (Liu, B., *et al.*, 2001))



รูป 13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานการกระตุ้นกับส่วนกลับของ $(PF)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP (■) และ TD-B3LYP/SVP+ (○)

4.2 พลังงานการกระตุ้นของอนุพันธ์ของฟลูออรีน-ฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

เมื่อนำโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP ไปคำนวณหาพลังงานการกระตุ้น (vertical excitation energy, E_{excit}) ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP พบว่าสามารถหาค่า E_{excit} ของ poly[(fluorene)-(2,5-dialkoxy-1,4-phenylene)], $(FMP)_n$ ดังตาราง 5

ตาราง 5 ค่าพลังงานการกระตุ้นและ oscillator strength ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP

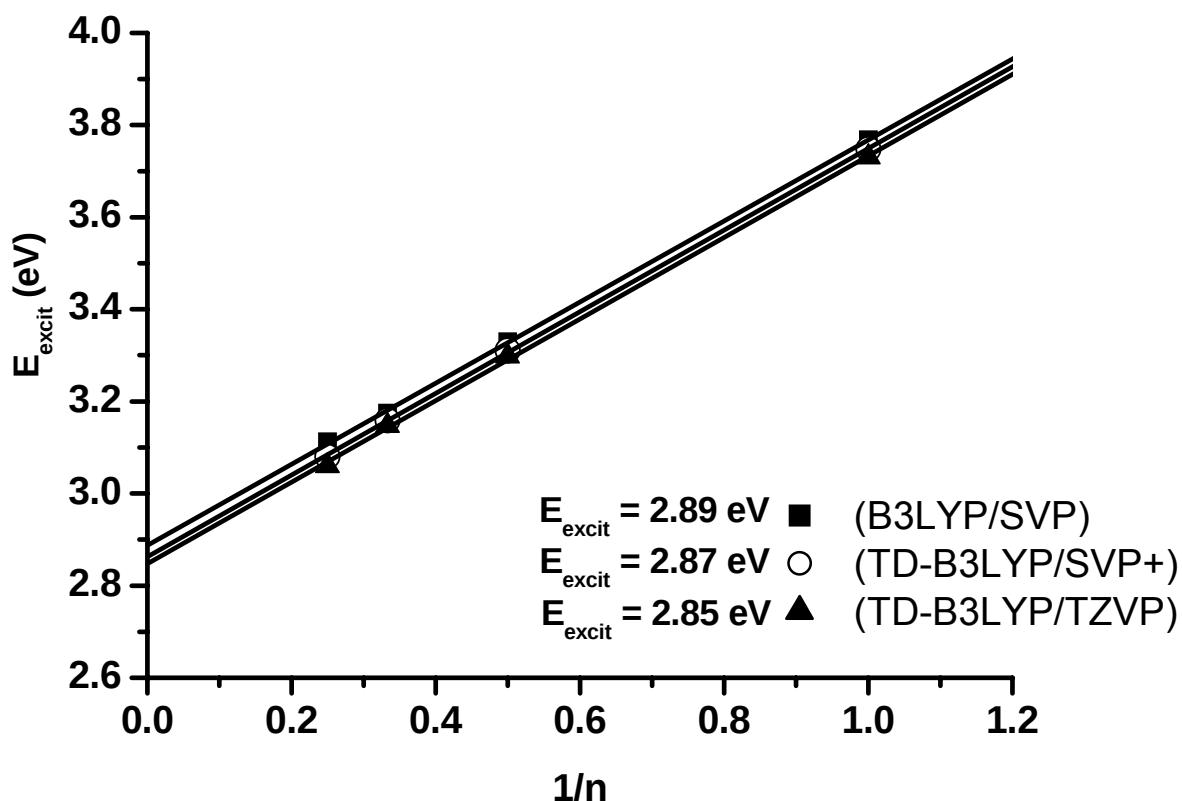
	state	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+		TD-B3LYP/TZVP	
		excitation energy, eV	oscillator strength	excitation energy, eV	oscillator strength	excitation energy, eV	oscillator strength
n=1	S ₁	3.77	0.373	3.75	0.402	3.73	0.387
	S ₂	4.32	0.012	4.23	0.005	4.23	0.007
	S ₃	4.35	0.458	4.30	0.001	4.29	0.438
	S ₄	4.65	0.008	4.59	0.006	4.57	0.007
	S ₅	4.70	0.010	4.64	0.008	4.64	0.007
n=2	S ₁	3.33	1.458	3.31	1.475	3.30	1.460
	S ₂	3.66	0.030	3.66	0.036	3.64	0.035
	S ₃	3.82	0.015	3.79	0.014	3.78	0.014
	S ₄	4.05	0.220	4.03	0.192	4.02	0.196
	S ₅	4.12	0.379	4.09	0.286	4.08	0.353
n=3	S ₁	3.17	2.399	3.16	2.416	3.15	2.407
	S ₂	3.45	0.075	3.43	0.075	3.42	0.072
	S ₃	3.57	0.023	3.55	0.019	3.54	0.018
	S ₄	3.64	0.075	3.64	0.106	3.62	0.097
	S ₅	3.76	0.209	3.74	0.172	3.73	0.175
n=4	S ₁	3.11	3.384	3.08	3.397	3.06	3.399
	S ₂	3.31	0.001	3.29	0.001	3.28	0.001
	S ₃	3.48	0.075	3.46	0.072	3.45	0.071
	S ₄	3.49	0.274	3.49	0.323	3.47	0.294
	S ₅	3.61	0.178	3.58	0.155	3.57	0.156
n=∞	S ₁	2.89		2.87		2.85	
Expt. *	S ₁	3.32 (in film) 3.35 (in chloroform)					

* Liu, B., *et al.*, 2001.

จากตารางที่ 5 พบว่าค่า E_{excit} มีค่าลดลงและค่า oscillator strength เพิ่มขึ้น เมื่อความยาวสายโซ่มากขึ้น และเมื่อเปลี่ยน basis set ของการคำนวณจาก SVP เป็น SVP+ และ TZVP พบว่าค่า E_{excit} มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีค่าแตกต่างกันเพียง 0.02 eV ซึ่งอธิบายได้ว่า ในกรณีของอนุพันธ์ของโคพอลิเมอร์ระหว่างฟลูโอรีนกับฟีนิลซีน เมื่อเปลี่ยน basis set จาก SVP เป็น SVP+ และ TZVP นั้น ค่า E_{excit} มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ตาราง 6 ค่า Dominant contributions ของการทรานสิชันของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP โดยใช้โครงสร้างจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP

Oligomers	state	MO/character (Dominant contributions)
		TD-B3LYP/SVP
n=1	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96.6%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (78.4%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (90.6%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (66.7%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (52.4%)
n=2	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (96.1%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (92.0%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (92.2%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (42.9%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (69.0%)
n=3	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (91.0%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (70.9%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (73.6%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (72.4%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (67.5%)
n=4	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (82.7%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (55.7%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (52.4%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (48.9%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (36.6%)



รูป 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการกระตุ้นกับส่วนกลับของความยาวสายโซ่ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP (■), TD-B3LYP/SVP+ (○) และ TD-B3LYP/TZVP (▲)

นำค่า E_{excit} ที่คำนวณได้จากระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP (ตาราง 5) มาเขียนกราฟกับความยาวของสายโซ่ ได้กราฟดังรูป 14 กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง มีความเป็นเส้นตรงสูง เมื่อทำนายค่า E_{excit} ของโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ พบว่ามีค่า E_{excit} เท่ากับ 2.89, 2.87 และ 2.86 eV ตามลำดับ โดยค่า E_{excit} ที่คำนวณได้มีค่าไม่แตกต่างจากค่าจากการคำนวณมากนักและค่า E_{excit} จะเป็นประโยชน์อย่างมากในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้า

เมื่อเปรียบเทียบค่า E_{excit} ของ $(FMP)_n$ กับ $(FP)_n$ พบว่า ค่า E_{excit} ที่ได้มีค่าเท่ากัน จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการเติมหมู่ methoxy ลงในสายโซ่ของ $(FP)_n$ ไม่มีผลต่อค่าพลังงานการกระตุ้น (E_{excit}) แต่อย่างใด

5. พลังงานฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence Energy, E_{Flu}) และช่วงชีวิตการเปล่งแสง (Radiative Lifetime)

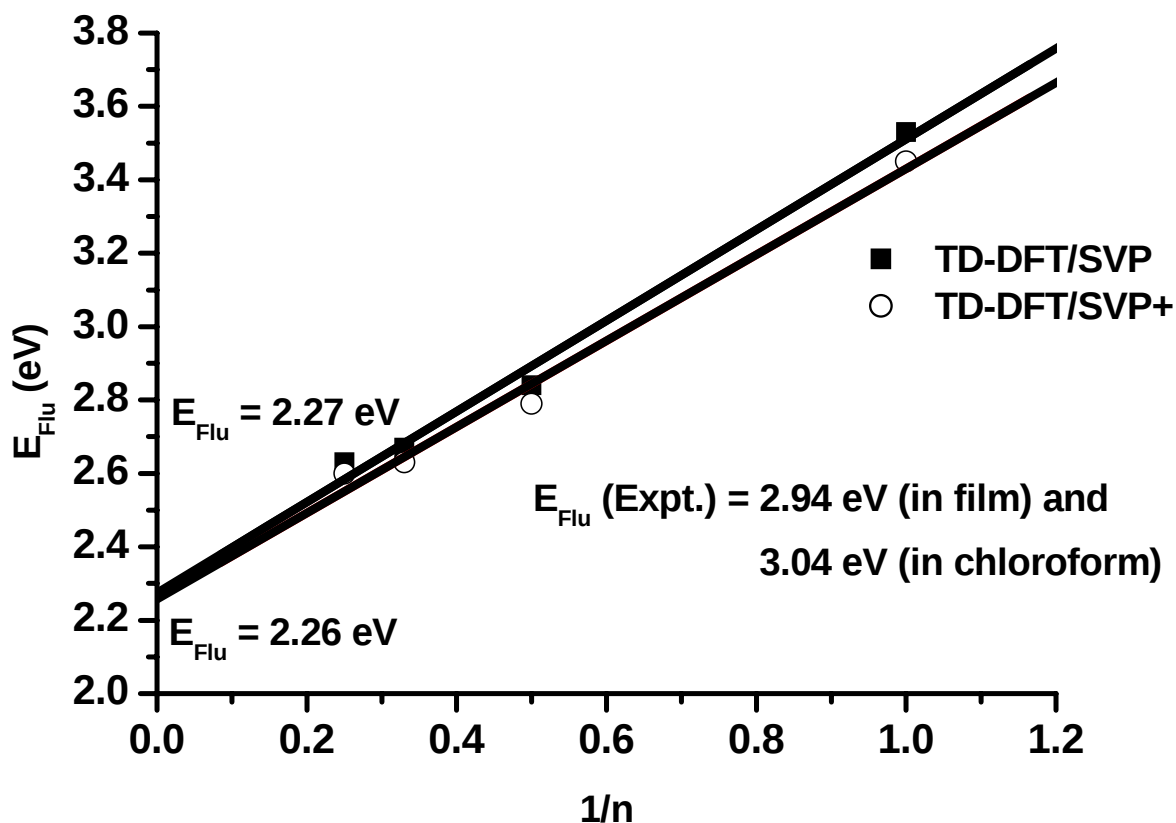
5.1 พลังงานฟลูออเรสเซนซ์และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของฟลูออรีนฟีนิลีน โคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

เมื่อนำโครงสร้างที่สภาวะต่ำ (S_1) ที่คำนวณได้จากระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP มาคำนวณหาพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ ค่าที่ได้แสดงดังตาราง 7 พบว่า เมื่อความยาวสายโซ่ยาวขึ้น ค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์มีค่าลดลงส่วนค่า oscillator strength เพิ่มขึ้น นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานฟลูออเรสเซนซ์กับความยาวสายโซ่ กราฟที่ได้แสดงดังรูป 15 จากรูป 15 พบว่า ค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของพอลิเมอร์ที่คำนวณได้จากระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ มีค่า 2.27 และ 2.26 eV ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสำหรับพอลิเมอร์ชนิดนี้ การเปลี่ยน basis set ไม่มีผลต่อค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์

ตาราง 7 แสดงค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ oscillator strength (แสดงในวงเล็บ) และช่วงชีวิตของการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของ $(FP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ โดยโครงสร้างมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+	
	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)
n=1	3.53 (1.049)	1.77	3.45 (1.036)	1.87
n=2	2.84 (2.416)	1.18	2.79 (2.354)	1.26
n=3	2.67 (3.351)	0.96	2.63 (3.280)	1.02
n=4	2.63 (4.008)	0.83	2.60 (3.918)	0.87
n=∞	2.27	0.55	2.26	0.51
expt. *	2.94 (in film)			
	3.04 (in chloroform)			

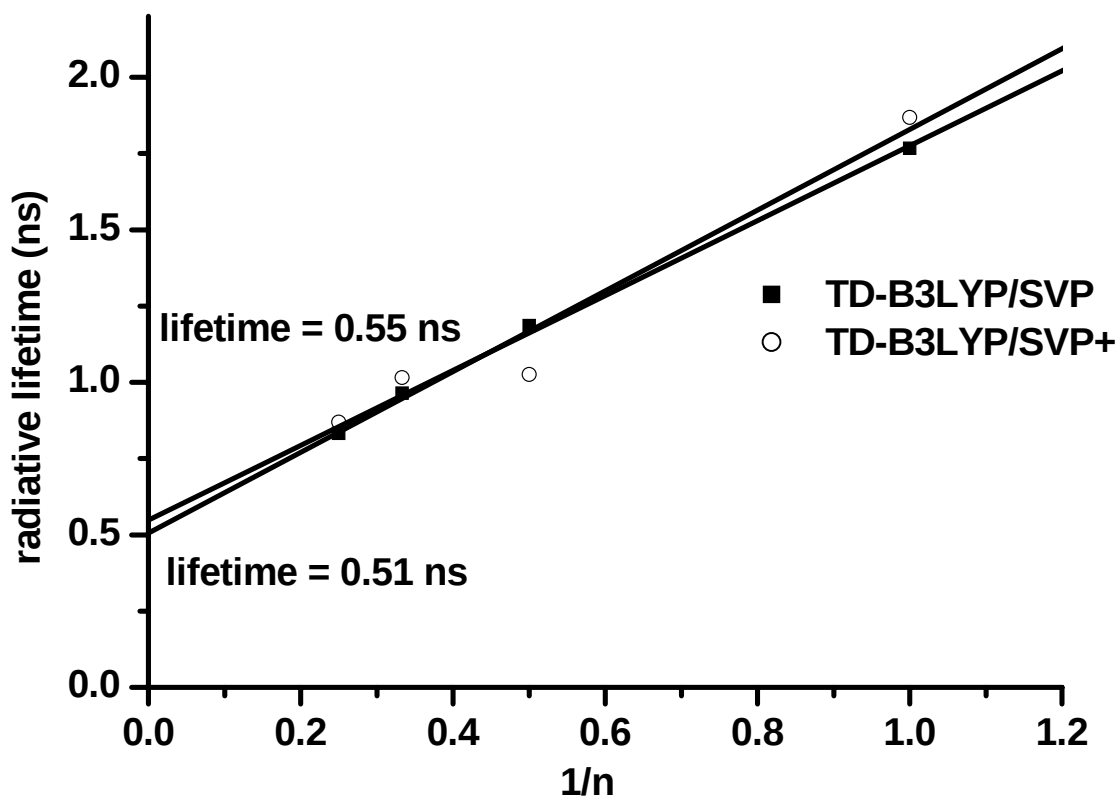
* Liu, B., *et al.*, 2001.



รูป 15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานฟลูออเรสเซนซ์กับส่วนกลับของ $(PF)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

เมื่อเปรียบเทียบพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ กับค่าที่ได้จากการทดลองพบว่า พลังงานฟลูออเรสเซนซ์ที่คำนวณได้มีค่าต่ำกว่าค่าจากการทดลอง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากธรรมชาติของระเบียบวิธี DFT หรือ B3LYP

การหาค่า radiative lifetime หาได้จากการคำนวณโดยใช้สมการ (1) ได้ผลดังตาราง 7 จะเห็นว่าค่า radiative lifetime ของ FP oligomer ลดลงเมื่อเพิ่มความยาวสายโซ่ของโคพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์เป็นเทตตระเมอร์ จากการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง radiative lifetime กับส่วนกลับของความยาวสายโซ่ (รูป 16) ได้ค่า radiative lifetime ของ FMP เท่ากับ 0.55 และ 0.51 ns โดยค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ได้มาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ ตามลำดับ



รูป 16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง radiative lifetime กับส่วนกลับของ $(PF)_n$

5.2 พลังงานฟลูออเรสเซนซ์และช่วงชีวิตการเปล่งแสงของอนุพันธ์ของฟลูออรีนกับฟีนิลลีนโคพอลิเมอร์ที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+

นำโครงสร้างของ $(FMP)_n$, $n=1-3$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP มาหาคำนวณหาค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP แสดงดังตาราง 8 จะเห็นว่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ลดลงตามความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์แต่ค่า oscillator strength มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกัน การเปลี่ยนแปลง basis set จาก SVP เป็น SVP+ และ TZVP ไม่มีผลต่อค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ จากการนำค่า radiative lifetime ของมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และ ไตรเมอร์ ไปเขียนกราฟกับเทียบกับส่วนกลับของมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และ ไตรเมอร์ ได้กราฟดังรูป 17

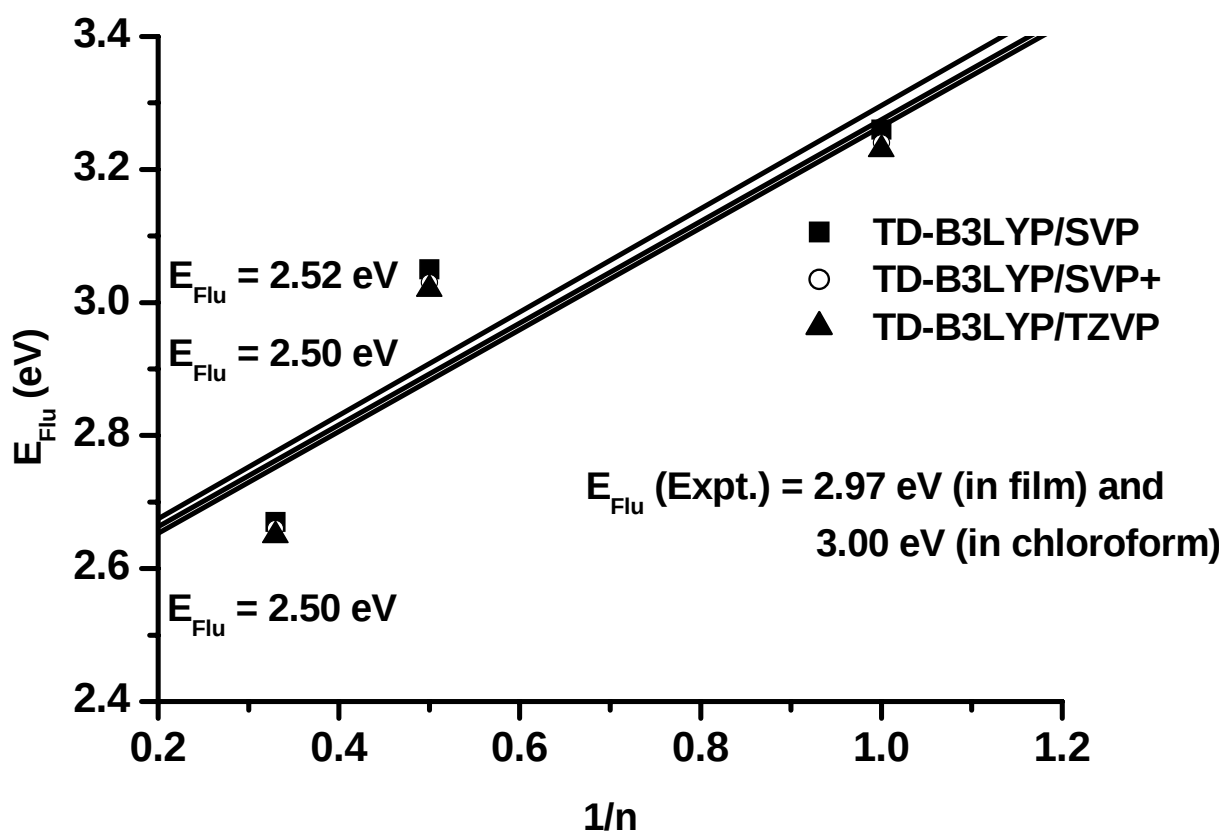
ตาราง 8 แสดงค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ oscillator strength (แสดงในวงเล็บ) และช่วงชีวิตของการเปล่งแสง (radiative lifetime) ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP โดยโครงสร้างมาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP

	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+		TD-B3LYP/TZVP	
	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)
n=1	3.26 (1.023)	2.12	3.24 (0.879)	2.50	3.23 (0.993)	2.22
n=2	3.05 (1.595)	1.37	3.03 (1.626)	1.54	3.02 (1.610)	1.57
n=3	2.67 (2.895)	1.12	2.66 (2.902)	1.13	2.65 (2.901)	1.13
n=	2.52	0.61	2.50	0.49	2.50	0.69
Expt.*	2.97 (in film)					
	3.00 (in chloroform)					

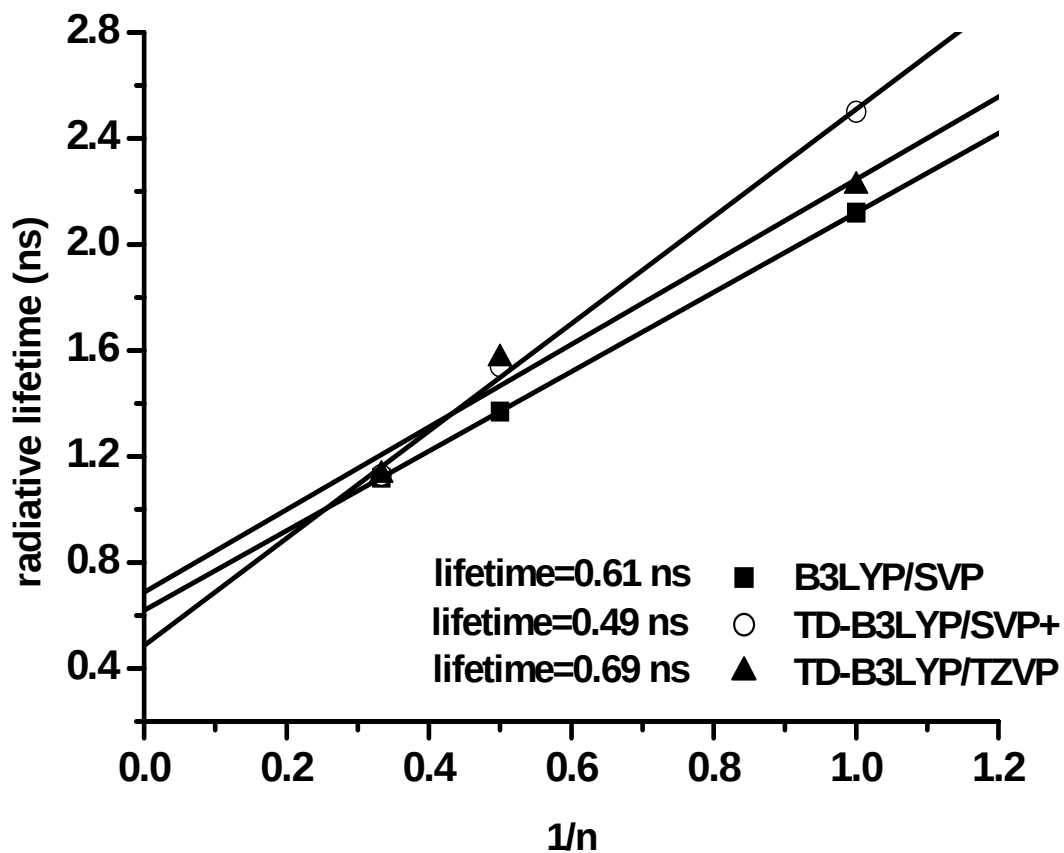
* Liu, B., *et al.*, 2001.

จากรูป 17 พบว่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของ $(FMP)_n$ ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP มีค่าเท่ากับ 2.52, 2.50 และ 2.50 eV ตามลำดับ โดยค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ที่คำนวณได้มีค่าแตกต่างจากค่าที่ได้จากการคำนวณ แต่อย่างไรก็ตามพลังงานฟลูออเรสเซนซ์มีประโยชน์อย่างมากต่อการอธิบายสมบัติการเปล่งแสงของ $(FMP)_n$ โดยจะทำให้ทราบถึงช่วงพลังงานของการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ สีของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมา และสามารถหาค่าความยาวคลื่นของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมาได้

เมื่อนำค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของ $(FMP)_n$ มาคำนวณโดยใช้สมการ (1) พบว่าได้ค่าช่วงชีวิตของการเปล่งแสงดังแสดงในตาราง 8 นำค่าช่วงชีวิตของการเปล่งแสงมาเขียนกราฟกับส่วนกลับของความยาวสายโซ่ได้ดังรูป 18 โดยได้ค่าช่วงชีวิตการเปล่งแสงจากระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP เท่ากับ 0.61, 0.49 และ 0.69 นาโนวินาที ตามลำดับ



รูป 17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานฟลูออเรสเซนซ์กับส่วนกลับของ $(FMP)_n$ ที่ได้จาก การคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP, TD-B3LYP/SVP+ และ TD-B3LYP/TZVP



รูป 18 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง radiative lifetime กับส่วนกลับของ $(FMP)_n$

ค่า radiative lifetime ของโคพอลิเมอร์ทั้งสองค่านี้จะเป็ประโยชน์อย่างมากในการทำนายการ relax ของอิเล็กตรอนในการทรานสิชันจากสภาวะเร้ามายังสภาวะพื้น เนื่องจากยังไม่มีกรรายงานการหาค่า radiative lifetime ของสารทั้งสองชนิดนี้ โดยค่านี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำนายสีที่เปล่งออกมาของพอลิเมอร์กึ่งตัวนำหรือพลาสติกกึ่งตัวนำหรือพลาสติกอิเล็กทรอนิกส์

สรุปผลการวิจัย

1. สรุปผลการวิจัย

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]), $(FMP)_n$ โดยใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมจากการหาโครงสร้างคอนฟอร์เมชันของฟลูออรีนฟีนิลลีนมอนอเมอร์ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าโดยการบิดมุมระหว่าง ฟลูออรีนกับฟีนิลลีนและคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP พบว่า กราฟแสดงโครงสร้างคอนฟอร์เมชันให้จุดที่พลังงานมีค่าต่ำสุด 2 จุด และสูงสุด 1 จุด โดยจุดที่พลังงานต่ำสุดที่สภาวะพื้นมีมุมทอร์ชันเท่ากับ 30 และ 150 องศา จุดสูงสุดมีค่า 90 องศา ส่วนที่สภาวะเร้ามีตำแหน่งที่พลังงานมีค่าต่ำสุดและสูงสุดที่มุมทอร์ชันเท่ากับ 0 กับ 180 และ 90 องศา ตามลำดับ ส่วนโครงสร้างคอนฟอร์เมชันของฟลูออรีนฟีนิลลีนไดเมอร์ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้า พบว่ามีแนวโน้มเหมือนกับมอนอเมอร์

การคำนวณหาโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้าของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ $n=1-4$ ด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP พบว่าโครงสร้างของโมเลกุล $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ ที่สภาวะพื้นและสภาวะเร้ามีความเป็น non-planar แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่สภาวะเร้ามีความเป็น planarity มากกว่าโครงสร้างที่สภาวะพื้นและโครงสร้างที่สภาวะเร้ามีสมบัติเป็น quinoid type structure เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างระหว่าง $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ พบว่า $(FP)_n$ มีความเป็น planarity มากกว่า $(FMP)_n$ เนื่องจากมีมุมทอร์ชันน้อยกว่า $(FP)_n$

เมื่อนำโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโพลิโกเมอร์ทั้งสองชนิดที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/SVP มาคำนวณหาพลังงานการกระตุ้นด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ และใช้เทคนิค extrapolation เพื่อประมาณค่าไปสู่พอลิเมอร์ พบว่ากราฟของพลังงานการกระตุ้นกับ $1/n$ 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

การคำนวณค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ หาได้จากการนำโครงสร้างมอนอเมอร์ ไตเมอร์ ไตรเมอร์และเตตระเมอร์ที่สภาวะเร้ามาคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP+ และใช้เทคนิค extrapolation เพื่อทำนายค่าพลังงานฟลูออเรสเซนซ์ของโคพอลิเมอร์ 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 นอกจากนี้แล้วยังคำนวณค่าช่วงชีวิตของการเปล่งแสงของโคพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด พบว่า ช่วงชีวิตของการเปล่งแสงของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ มีค่าใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วงระหว่าง 0.49-0.69 นาโนวินาที

การคำนวณหาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของ $(FP)_n$ และ $(FMP)_n$ ทำให้ทราบลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลดังกล่าว นอกจากนี้ยังอธิบายรูปแบบการทรานสิชันของพลังงานจากสภาวะพื้นไปยังสภาวะเร้าและการคายพลังงานจากสภาวะเร้ากลับมายังสภาวะพื้นรวมทั้งเวลาในการคายพลังงาน ซึ่งจะสามารถนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานเพื่ออธิบายสมบัติของพอลิเมอร์กึ่งตัวนำในการประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ได้

2. ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาพอลิฟลูออรีนและอนุพันธ์ของพอลิฟลูออรีนอื่น ๆ เพื่อนำข้อมูลที่ได้ อธิบายแนวโน้มของโครงสร้าง สมบัติอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติออปติคอลของพอลิฟลูออรีน ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุนาโนชนิดต่าง ๆ เช่น LED, solar cell, transistor, circuit และอื่น ๆ

2. ควรมีการศึกษาทางเคมีคำนวณเพื่อหาสเปกตรัมการดูดกลืนของพอลิฟลูออรีนและอนุพันธ์ของพอลิฟลูออรีน เพื่อศึกษาในเชิงลึกเกี่ยวกับการดูดกลืนแสงและดูดกลืนพลังงาน

3. เนื่องจากข้อจำกัดของระเบียบวิธีในการคำนวณทำให้ไม่สามารถหาโครงสร้างที่แน่นอนของ $(FMP)_n$ ที่สภาวะเร้าเมื่อโครงสร้างมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นจึงควรประยุกต์ใช้การคำนวณวิธีอื่นเพื่อหาโครงสร้างที่แน่นอนของสารนี้

เอกสารอ้างอิง

- Aquino, A. J., H. Lischka and C. Hättig. 2005. Excited-state intramolecular proton transfer: A survey of TDDFT and RI-CC2 excited state potential energy surfaces. **J. Phys. Chem. A.** 109: 3201-3208.
- Beenken, W. J. D. and H. Lischka. 2005. Spectral broadening and diffusion by torsional motion in biphenyl. **J Chem. Phys.** 123: 144311.
- Belletête, M., S. Beaupre, J. Bouchard, P. Blondin, M. Leclerc and G. Durocher. 2000. Theoretical and experimental investigations of the spectroscopic and photophysical properties of fluorene-phenylene and fluorene-thiophene derivatives: Precursors of light-emitting polymers. **J. Phys. Chem. B.** 104: 9118-9125.
- _____, M., J. F. Morin, S. Beaupre, M. Ranger, M. Leclerc and G. Durocher. 2001. Spectroscopic and photophysical properties of thiophene-fluorene oligomers as well as their corresponding polyesters. **Macromolecules.** 34: 2288-2297.
- _____, M., J. F. Morin, S. Beaupre, M. Ranger, M. Leclerc and G. Durocher. 2001. Spectroscopic and photophysical properties of thiophene-fluorene oligomers as well as their corresponding polyesters. **Macromolecules.** 34: 2288-2297.
- _____, M., M. Bédard, M. Leclerc and G. Durocher. 2004. Absorption and emission properties of carbazole-based dyads studied from experimental and theoretical investigations. **Synth. Met.** 146: 99-108.
- Blondin, P., J. Bouchard, S. Beaupre, M. Belletete, G. Durocher and M. Leclerc. 2000. Molecular design and characterization of chromic polyfluorene derivatives. **Macromolecules.** 33: 5874-5879.

- Braun, D. 2002. Semiconducting polymer LEDs. **Materials Today**. 32-39.
- Brière, J.-F. and M. Côté. 2004. Electronic, structural and optical properties of conjugated polymers based on carbazole, fluorene and borafluorene. **J. Phys. Chem. B**. 108: 3123-3129.
- Chakraborty, D. and J. B. Lagowski. 2001. Configuration interaction study of singlet excited state of thiophene and its cyano derivative oligomers. **J. Chem. Phys.** 115: 184-194.
- Chidthong, R. Hannongbua, S. Aquino, A. Wolschann, P. Lischka, H. 2007. TD-DFT Investigation on the Ground and Excited States Properties of a Poly Fluorene-Pyridine Copolymer. **J. Comput. Chem.** 28: 1735-1740.
- Cornil, J., I. Gueli, A. Dkhissi, J. C. Sancho-Garcia, E. Hennebicq, P. Calbert, V. Lemaury, D. Beljonne and L. J. Bredas. 2003. Electronic and optical properties of polyfluorene and fluorene-based copolymers: A quantum-chemical characterization. **J. Chem. Phys.** 118: 615-6623.
- Dkhissi, A., D. Beljonne, R. Lazzaroni, F. Louwet, L. Groenendaal and J. L. brdas. 2003. Density functional theory and Hartree-Fock studies of the geometric and electronic structure of neutral and doped ethylenedioxythiophene (EDOT) oligomers. **Int. J. Quan. Chem.** 91: 517-523.
- Donat-Bouillud, A., I. Lévesque, Y. Tao and M. D'lorio. 2000. Light-emitting diode from fluorene-based π -conjugated polymers. **Chem. Mater.** 12: 1931-1936.
- Fabiano, E., F. Della, R. Cingolani, M. Weimer and A. Görling. 2005. Theoretical study of singlet and triplet excitation energies in oligothiophene. **J. Phys. Chem. A**. 109: 3078-3085.

- Gong, Z. and J. B. Lagowski. 2005. Electronic structure properties of fluorene-phenylene monomer and its derivatives: TDDFT study. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM)**. 729: 211-222.
- Hirata, S., C.-G. Zhan, E. Aprà, T. L. Windus and D. A. Dixon. 2003. A new, self-contained asymptotic correction scheme to exchange-correlation potentials for time-dependent density functional theory. **J. Phys. Chem. A**. 107: 10154-10158.
- Hsu, C.-P., S. Hirata and M. Head-Dordon, 2001. Excitation energies from time-dependent functional theory for linear polyene oligomers: butadiene to decapentene. **J. Phys. Chem. A**. 105: 451-458.
- Janietz, S., D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran and E. P. Woo. 1998. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Appl. Phys. Lett.** 73: 2453-2455.
- Kim, J. K., J. W. Yu, J. M. Hong, H. N. Cho, D. Y. Kim and C. Y. Kim. 1999. An alternating copolymer consisting of light emitting and electron transporting units. **J. Mater. Chem.** 9: 2171-2176.
- Kreyenschmidt, M., G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. D. Miller. 1998. Thermally stable blue light emitting copolymers of poly(alkylfluorene). **Macromolecules**. 31: 1099-1103.
- Kulkarni, A. P., C. J. Tonzala, A. Babel and S. A. Jenekhe. 2004. Electron transport materials for organic light-emitting diodes. **Chem. Mater.** 16: 4556-4573.
- Kwon, O. and M. L. McKee. 2000. Theoretical calculations of band gaps in the aromatic structures of polythieno[3,4-*b*]benzene and polythieno[3,4-*b*]pyrazine. **J. Phys. Chem. A**. 104: 7106-7112.

- Liao, L. S., M. K. Feng, C. S. Lee, S. T. Lee, M. Inbasekaran, E. P. Wo and W. W. Wu. 2000. Electronic structure and energy band gap of poly(9,9-dioctylfluorene) investigated by photoelectron spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.** 76: 3582-3584.
- Liu, B., W. L. Yu, Y. H. Lai, and W. Huang. 2001. Blue-light-emitting fluorene-cased polymers with tunable electronic properties. **Chem. Mater.** 13: 1984-1991.
- Lukeš, V., A. J. Aquino and H. Lischka. 2005. Theoretical study of vibrational and optical spectra of methylene bridged oligomers. **J. Phys. Chem A.** 109: 10232-10238.
- _____, V., D. Végh, P. Hrdlovič, M. Štefko, K. Matuszná and V. Laurinc, 2000, Synthesis, theoretical characterisation and spectra of thiophene-fluorene π -conjugated derivatives. **Synth. Met.** 148: 179-186.
- Ma, J., S. Li and Y. Jiang. 2002. A Time-Dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. **Macromolecules.** 35: 1109-1115.
- Masahiko, F., S. Keiji and Y. Katsumi. 1993. Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics. **J. Poly. Sci. A.** 31: 2465-2471.
- Poolmee, P. and S. Hannongbua. 2004. Theoretical investigation on energy gap of fluorene-thiophene copolymer. **J. Theo. & Comp. Chem.** 3: 481-489.
- Ranger, M., D. Rondeau and M. Leclerc. 1997. New well-defines poly(2,7-fluorene) derivatives: photoluminescence and base doping. **Macromolecules.** 30: 7686-7691.

- Salzner, U., P. G. pickup, R. A. Poirier and J. B. Lagowski. 1998. Accurate method for obtaining band gaps in conducting polymers using DFT/Hybrid approach. **J. phys. Chem. A.** 102: 2572-2578.
- Serrano-Andrés, A. and M. Merchán. 2005. Quantum chemistry of the excited state: 2005 overview. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM).** 729: 99-108.
- Sriwichitkamol, K.; Suramitr, S.; Poolmee, P.; Hannongbua, S. 2006, Structures, absorption spectra, and electronic properties of polyfluorene and its derivatives: A theoretical study. **J. Theo. & Comput. Chem.** 5: 1-14.
- Tirapattur, S., Belletete, M. Leclerc and G. Durocher. 2003. Study of excited stated properties of oligofluorenes by the singles configuration interaction (CIS) theoretical approach. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM).** 625: 141-148.
- Vaschetto, M. E., A. P. Monkman and M. Springborg. 1999. First-principles studies of some conducting polymers: PPP, PPy, PPV, PPyV and PANI. **J. Mol. Struct. (THEOCHEM).** 468:181-191.
- Wang, J.-F., J.-K. Feng, A.-M. Ren, X.-D. Liu, Y.-G. Ma, P. Lu and H.-X. Zhang, 2004. Theoretical Studies of the Absorption and Emission Properties of the Fluorene-Based Conjugated Polymers. **Macromolecules.** 37: 3451-3458.
- Yu, W.; Cao, Y.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A.J. 1999. Blue polymer light emitting diodes from Poly(9,9-dihexylfluorene-alt-co-2,5-didecyloxy-para-phenylene). **Appl. Phys. Lett.** 75: 3270-3272.
- Zeng, G., S.-J. Chua and W. Huang. 2002. Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(fluorene-phenylene). **Thin Solid Films.** 417: 194-197.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Excited State Properties, Fluorescence Energies and Lifetimes of a Poly(Fluorene-Phenylene), Based on TD-DFT Investigation, *J. Comput. Chem.*, Submitted

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- มีการนำเอาความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปประยุกต์ใช้ในการเรียนการสอนของ นักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
- มีการนำเอาความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปประยุกต์ใช้ในการเรียนการสอนของ นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
- มีการผลิตนักวิจัยระดับปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี จำนวน 3 คน

3. อื่น ๆ

3.1 การนำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์

- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Electronic Transition of Fluorene-Phenylene Copolymer as Explained by Density Functional Theory (DFT). Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2008), Sofitel Centara Grand Bangkok, Bangkok, Thailand, January, 30-February, 1, 2008.
- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Structural and Electronic Properties of Polyfluorene Derivatives: Time Dependent Density Functional Theory Investigation. The 1st NPRU Academic 2008, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, Thailand, October 24-25, 2008.
- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Structural Analysis and Electronic Transition of Fluorene-Pyrrole Copolymer as Explained by Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT). Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16, 2009.

3.2 Proceeding

- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Structural Analysis and Electronic Transition of Fluorene-Pyrrole Copolymer as Explained by Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT). Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16, 2009, pp.516-519.

3.3 หนังสือ

- คู่มือปฏิบัติการเคมี, โปรแกรมวิชาเคมี, 2551.

3.4 ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ

- ปัญจมา พลเขตร์ และรุ่งทิวา ชิดทอง, การคำนวณหาพลังงานฟลูออเรสเซนซ์และช่วงชีวิตของการเปล่งแสงของไธอีนิลีน-ฟีนิลีนโคพอลิเมอร์, วารสารวิจัยฯ., submitted.
- จริยา จงสถาปัตย์ศิลป์, สุวิมล เรืองศรี, พรรณทิพย์ แสงสุขเอี่ยมและรุ่งทิวา ชิดทอง, การวิเคราะห์หาปริมาณตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียมในปลากระพงขาวที่จำหน่ายในตลาดล่าง จ.นครปฐม โดยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมทรี, วารสารราชภัฏภาคตะวันตก, submitted.

ภาคผนวก

Proceeding:

- Chidthong, R. and Hannongbua, S. Structural Analysis and Electronic Transition of Fluorene-Pyrrole Copolymer as Explained by Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT). [Pure and Applied Chemistry International Conference \(PACCON 2009\)](#), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16, 2009, pp.516-519.



Excited State Properties, Fluorescence Energies and Lifetimes of a Poly(Fluorene-Phenylene), Based on TD-DFT investigation

Journal:	<i>Journal of Computational Chemistry</i>
Manuscript ID:	draft
Wiley - Manuscript type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	
Complete List of Authors:	Chidthong, Rungtiwa; Nakhon Pathom Rajabhat University, Chemistry
Key Words:	fluorene-phenylene, TD-DFT, excited state, vertical excitation energy, fluorescence energy, lifetime



**Excited State Properties, Fluorescence Energies and Lifetimes of
a Poly(fluorene-phenylene), Based on TD-DFT Investigation**

RUNGTIWA CHIDTHONG,¹ SUPA HANNONGBUA^{2, 3}

¹Chemistry Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University,
Nakhon Pathom, Thailand 73000

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Jatuchak, Bangkok,
Thailand 10900

³Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok, Thailand 10900

Correspondence to: R.Chidthong; e-mail: rungtiwa@npru.ac.th

Abstract: The structural and electronic properties of fluorene-phenylene copolymer (FP)_n, *n*=1-4 were studied by means of quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) and time dependent density functional theory (TD-DFT) using B3LYP functional. Geometry optimizations of these oligomers were performed for the ground state and the lowest singlet excited state. It was found that (FP)_n is nonplanar in its ground state while the electronic excitations lead to planarity in its S₁ state. Absorption and fluorescence energies were calculated using TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ methods. Vertical excitation energies and fluorescence energies were obtained by extrapolating these values to infinite chain length, resulting in extrapolated values for vertical excitation energy of 2.89 and 2.87 eV, respectively. The S₁ ← S₀ electronic excitation is characterized as a highest occupied molecular orbital to lowest unoccupied molecular orbital transition and is distinguishing in terms of oscillator strength. Fluorescence energies of (FP)_n calculated from TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ methods are 2.27 and 2.26 eV, respectively. Radiative lifetimes are predicted to be 0.55 and 0.51 ns for TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations, respectively. These fundamental information are valuable data in designing and making of promising materials for LED materials.

Key words: fluorene-phenylene; TD-DFT; excited state; vertical excitation energy; fluorescence energy; lifetime

Introduction

Conducting polymers have been increasing interest in novel π -conjugated materials exhibiting light emitting properties. Conjugated polymers are widely investigated for used in light emitting diodes (LED)¹⁻⁷, solar cells⁸⁻¹⁰, field-effect transistors¹¹⁻¹⁵, etc. Among these applications, the development of tunable and flexible polymeric light emitting diodes has been extensively studied for both basic structural properties and industrial applications.^{1, 16-18} Polydialkylfluorenes are found to be highly fluorescent compounds, high efficient blue emission, reasonable mobility and good thermal and chemical stabilities, which make them suitable for applications in LEDs.¹⁹⁻²⁶ Poly(9,9-dialkylfluorene) reveals a good and non-dispersive hole transport.²⁷⁻²⁸ However, it was observed that the excimers formation and poor electron mobility limit their application in blue LEDs.²⁹⁻³² To overcome these problems, the inclusion of various monomer such as pyridine³³⁻³⁸, phenylene^{33, 39-43} and thiophene^{39, 44-46} in fluorene oligomer or polymer backbone is recommended.

Recently, novel fluorene-phenylene based copolymers displaying interesting blue electroluminescence have been synthesized and characterized.^{33, 39-43} Moreover, theoretical investigation on both ground and excited states of fluorene-phenylene oligomers has been carried out. Belletête *et al.* reported the theoretical methods and spectroscopic and photophysical properties of fluorene-based dimers.⁴³ Fluorene-phenylene based oligomers, which can be used as polyester were also investigated theoretically using HF/6-31G* and ZINDO/S.⁴⁷ While poly(9,9-dihexylfluorene-1,4-phenylene) unit cells were investigated on the influence of electron acceptors on the geometric and electronic properties by quantum chemical calculations.⁴⁸ In addition the ground state and first excited state properties of oligofluorenes using RHF/6-31G* and RCIS/6-31G* were studied, respectively.⁴⁹ Gong *et al.* calculated the HOMO-LUMO energy

differences, singlet-singlet electronic transitions and excited state optimization of fluorene-phenylene monomer.⁵⁰ However, the investigation of ground and excited state properties, fluorescence energy and radiative lifetime of poly(fluorene-phenylene) are still a very challenging task. Therefore, the main objectives of this work are to investigate the ground and excited state structures, electronic and optical properties of poly[2,7-(9,9-difluorene)-co-alt-p-phenylene], (FP)_n. Fluorescence energies and radiative lifetimes are also predicted. These information are needed and useful for the development of LEDs materials.

Methods

In this study, fluorene (F) and phenylene (P) oligomer was theoretical studied. The ground and excited conformational curves for the interring torsion angle between the fluorene (F) and phenylene (P) units were investigated in the steps of 30°. Geometry optimizations in the ground and excited states were calculated using the split valance polarization (SVP) basis set.⁵¹ The ground state conformation analysis and optimization were performed using density functional theory (DFT) calculations. The excited state conformation study and optimization were studied by time dependent density functional theory (TD-DFT) calculations. The B3LYP⁵²⁻⁵⁴ functional was used in the DFT and TD-DFT calculations, respectively. In order to reduce computational time, alkyl groups at the 9 position were replaced by hydrogen-atom on the five membered ring of the fluorene unit. Sriwichitkamol *et al.*⁵⁵ studied the effect of the alkyl group on fluorene oligomers and they proved that the length of alkyl group does not affect the structural and electronic properties of fluorene oligomers. In fact, the alkyl side chain is helpful in increasing the solubility of the polymer. On the basis of optimized geometries, the excitation energies and fluorescence energies were calculated at the TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ levels of

theory. The SVP+ basis set was constructed by augmenting the SVP basis with a set of s and p functions on carbon. The exponents of these additional basis functions were obtained by dividing the smallest respective exponent of the SVP basis set by the factor of three. Vertical excitation energies were performed on the basis of ground state optimized geometries. The fluorescence energies were computed as the vertical de-excitation based on the lowest excited state optimized structures. The first five singlet-singlet electronic transition ($S_1 \leftarrow S_0$) were calculated at the TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ levels of calculation. An extrapolating technique was employed in the electronic calculations to estimate the energy gaps of the polymer. Moreover, the results were compared with the experimental data. All calculations were done using Turbomole version 5.7⁵⁶ program packages, running on Linux 3.4 GHz PC. In this work, the properties (excitation energy, fluorescence energy and radiative lifetime) of a series of oligomers with increasing chain length were calculated following by extrapolation to infinite chain length.^{38, 55}

Results and discussion

Geometries of poly(fluorene-phenylene) copolymer

The molecular structure of FP copolymer, containing the bond numbering is illustrated in Figure 1. The ground state (S_0) and first lowest excited state (S_1) conformational curves around the interring bond number 7 of the FP monomer were calculated by the B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP methods and depicted in Figure 2. According to the calculations, the S_0 and S_1 states show similar two minima. The energy barrier against planarity for ground state (2.20 kcal/mol) is lower than that of excited state (13.14 kcal/mol). Whereas torsion energy at planar structures for S_0 (1.42 kcal/mol) is higher than S_1 state (0.01 kcal/mol). The ground state

1
2
3 optimized bond distance of F1-P1 (bond number 7) computed by B3LYP/SVP is 1.488 Å and
4
5 optimized torsion angle is 35.7°. The results implied that monomer structure is nonplanar at
6
7 ground state. Comparing these results to the optimized interring distance (bond number 7) and
8
9 torsion angle of FP monomer as calculated by HF/6-31G* level, we observed that the interring
10
11 distance and torsion angle calculated from B3LYP/SVP are close to that computed by HF/3-
12
13 21G* ($r=1.485$ Å and torsion angle $=38.1^\circ$).⁵⁰ The excited state interring distance (bond number
14
15 7) and torsion angle calculated by TD-B3LYP/SVP are 1.443 Å and 7.7°, respectively. The
16
17 obtained results indicate that excited state monomer prefers planarity than that of the ground
18
19 state.
20
21
22
23

24
25 Insert Figure 1

26
27 Insert Figure 2

28
29 The ground state and first lowest excited state potential energy curves of FP dimer
30
31 calculated by B3LYP/SVP method is further studied as shown in Figure 3. The ground state
32
33 energy barriers as obtained from F1-P1 (bond number 7), P2-F1 (bond number 21), and P2-F2
34
35 (bond number 28) are 2.21, 2.40 and 2.38 kcal/mol, respectively, whereas excited state energy
36
37 barriers are 4.08, 15.54 and 8.81 kcal/mol, respectively. Interestingly, the torsion angles between
38
39 F1-P1 (bond number 7), P2-F1 (bond number 21), and P2-F2 (bond number 28) are decreased
40
41 from -37.2° to -27.9° , 37.1° to 9.6° and -34.6° to -10.6° , respectively. These indicated that the
42
43 torsion angles between the two adjacent units are reduced in excited state as compared with the
44
45 ground state. Consequently, the excited state structure of the dimer comes closer to planarity.
46
47
48
49

50
51 Insert Figure 3

52
53 To understand the structural properties of fluorene-phenylene oligomer (FP)_n, the
54
55 comparison between ground state and first lowest excited state geometries in terms of bond
56
57 length and torsion angle were extended studied using B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP
58
59
60

calculations, respectively. Optimized bond lengths and torsion angles of $(FP)_n$, $n=1-4$, calculated by B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP methods are shown in Table 1. The relative optimized interring distances and torsion angles of $(FP)_n$, $n=1-4$, in the ground and excited states are illustrated in Figure 4. It was found that bond distances do not suffer appreciable variation with the oligomers size in the series of $(FP)_n$. And it implied that we can depict the basic bond distances of the polymers as their oligomers. For torsion angle, the ground state interring torsion angles of fluorene and phenylene oligomers are in the range of 34.6-37.5°. Similarly as found in the monomer and dimer, the torsion angles in excited state are smaller than that of the ground state. Therefore, the conjugation is well found in the excited state and it is also obviously that excited structure has a strong coplanar tendency. These behaviors have been also found in the case of poly(fluorene-vinylene) copolymer⁵⁷, poly(fluorene-pyridine) copolymer⁵⁸⁻⁶⁰ and polycarbazole.⁶¹⁻⁶²

Insert Figure 4

Insert Table 1

Vertical Excitation Energy

From the previous study, the electronic excitation of fluorene-phenylene (FP) monomer was theoretically studied and it was found that the excitation energy, investigated by CIS/6-31G* method is 4.04 eV.⁴⁹ In addition, the singlet-singlet excitation energy of FP monomer performed by TD-B3LYP/ 6-31G* is 4.12 eV.⁵⁰ In our study, the vertical excitation energies (E_{excit}) of FP copolymer were focused. The TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+sp were employed to obtain the vertical excitation energies of the first five singlet-singlet transitions of $(FP)_n$. In each case, the ground state optimized structures were used to investigate the vertical excitation energy. The first five vertical excitation energies and oscillator strengths (f) of $(FP)_n$, $n=1-4$,

were listed in Table 2. For all oligomers, excitation energies were decreased as the increase of conjugation length indicating delocalizing of the electron along the chain. Therefore, the chain lengths of polymer have effect on electronic transition. The $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition appears to have the highest intensity as determined by its large oscillator strength contribution. On the other hand, the S_2 , S_3 , S_4 and S_5 electronic transition showed small oscillator strengths. From the data in Table 2, TD-B3LYP/SVP excitation energies are found to be similar to that obtained from TD-B3LYP/SVP+ calculations as the difference are less than 0.1 eV. These results are in the same trend as found in our previous study.⁶⁰

Insert Table 2

It is also interestingly to see the relationship between excitation energies and the inverse chain length as plotted in Figure 5. The linear relation was observed between excitation energies by both methods and the inverse chain length. Excitation energies of fluorene-phenylene copolymer predicted from TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations are 2.89 and 2.87 eV, respectively, which are underestimated than those of experimental results⁶³⁻⁶⁵ (3.34 eV in film and 3.36 eV in chloroform solution).³³ Several investigations displayed that TD-DFT calculations give underestimate excitation energies as compared to experimental data. For example, calculated excitation energies of carbazole derivatives from the group of Suramitr⁶² showed lower E_{excit} than experimental results of about 0.1 eV. Additionally, Brière *et al.* also reported the underestimate TD-DFT values of the poly(2,7-fluorene), poly(2,7-carbazole) and poly(p-phenylene).⁶⁶ However, there are some successful investigations on excitation energy calculated by TD-DFT level of calculation which agreed well with experimental data.^{50, 67-69}

Insert Figure 5

Insert Table 3

From the analysis of the wave function in Table 3, it is clearly to explain that the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition corresponds mainly to the promotion of an electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) as indicated by the highest dominant contribution. It is reasonable that since $LUMO \leftarrow HOMO$ excitation is strong in the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition and as analysis above that with the elongating of molecular chain, E_{excit} decrease. Additionally, the $S_2 \leftarrow S_0$ revealed smaller character as compared with $S_1 \leftarrow S_0$. Dominant contributions for the monomer, dimer, trimer and tetramer are characterized predominantly by the transition of an electron from $LUMO+1 \leftarrow HOMO$, $LUMO \leftarrow HOMO-1$, $LUMO \leftarrow HOMO-1$ and $LUMO \leftarrow HOMO-1$, respectively.

It is important to analyze the HOMO-LUMO describing the lowest singlet excitation. These orbitals are displayed in Figure 6 for the monomer to dimer. The HOMO and LUMO are delocalized practically along the entire π -conjugated chain with the HOMO more concentrated on the side towards the other end. Therefore, a charge transfer toward the phenylene end will occur on the excitation to the LUMO. From HOMO in Figure 6, there is interring antibonding between the bridged carbon atoms. In contrast, LUMO is characterized by the interring bonding. These may explain the singlet excitation involving mainly the promotion of an electron from the HOMO to LUMO and the planarization in the excited state.

Insert Figure 6

Fluorescence Energy and Lifetime

On the basis of S_1 optimized structures based on TD-B3LYP/SVP calculation, the fluorescence energy of fluorene-phenylene oligomers were computed, using TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations. Fluorescence energies and oscillator strengths (in parentheses) are

collected in Table 4. All fluorescence energies were decreased with the elongation of fluorene-phenylene chain. The opposite trend was found for oscillator strengths. The fluorescence energies are ranged between 3.53 to 2.63 eV and 3.45 to 2.60 eV by TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations, respectively. TD-B3LYP/SVP results are found to be slightly higher than those of TD-B3LYP/SVP+ results. Additionally, fluorescence energies between TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations are differently less than 0.1 eV. The addition of fluorene-phenylene units leads to decreasing in fluorescence energies as compared between TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations. According to the data in Table 4, the relationship between fluorescence energies and the reciprocal chain lengths as demonstrated in Figure 7. The extrapolated fluorescence energies calculated by TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ methods are 2.27 and 2.26 eV, respectively. Linear dependence on the inverse number of repeating units are clearly found. The diffuse function leads to very small decreased in fluorescence energy. The basis set dependence of fluorescence energies is somewhat equal to the one found for vertical excitation energy (see earlier). In this work, a comparison of theoretical prediction and experimental results were also studied. It can be seen that fluorescence energies presented in Table 4 are lower than that of experimental results. However, the Stokes shift of 0.62 and 0.61 eV (from 2.27 and 2.26 eV, respectively), computed as the difference between absorption and fluorescence energies agree well with experimentally observed values of 0.40 and 0.32 eV, respectively, (E_{excit} equals to 3.24 eV in film and 3.36 eV in CHCl_3 solution and E_{Flu} equals to 2.94 eV in film and 3.04 eV in CHCl_3 solution).³³

Insert Figure 7

Insert Table 4

Finally, the corresponding fluorescence energies and oscillator strengths were used in the calculations of the radiative lifetimes according to the formula (in au).⁷⁰⁻⁷¹

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{Flu})^2 f} \quad (1)$$

where c is the velocity of light, E_{Flu} is the fluorescence transition energy, and f is oscillator strength. The radiative lifetimes are summarized in Table 4. Extension of oligomer chain leads to a decrease of radiative lifetime. Lifetime extrapolated to $n \rightarrow \infty$ from TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ results are 0.55 and 0.51 ns, respectively. The difference between the two basis sets is only 0.04 eV. For the sake comparison, a chemical similar system, fluorescence lifetime in THF solution of poly(9,9-dihexylfluorene) is 0.46 ns.⁷² Radiative lifetime of poly(fluorene-pyridine) calculated by TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ are 0.25 and 0.38 ns, respectively.⁶⁰ Radiative lifetime values can be used for more understand of emission and fluorescence energies. Moreover, fluorescence lifetime gives useful information in discrimination of particles.

Conclusions

A systematic theoretical study was performed on fluorene-phenylene oligomers for ground and excited states properties starting from monomer to tetramer. Full B3LYP and TD-B3LYP geometry optimizations on both ground and lowest excited stated were performed. The behavior of torsion angles of monomer and dimer are similar that non-planar structures were obtained in ground state. In the first excited state, electronic excitation leads to a quinoid-like character, shortening of interring distances and lowering torsion angles. Vertical excitation from S_0 to S_1 corresponds to the HOMO-LUMO transition and possesses much higher oscillator strength. Vertical excitation energies and fluorescence energies indicate very good linear relation with the reciprocal chain length. The extrapolated vertical excitation energies are lower than the

experimental results. The fluorescence energies are quite underestimated to those of the available experimental data. The computed radiative lifetimes are in the range of 0.51-0.55 ns. Our investigations have shown that detailed and reliable calculations on the properties of electronically ground and excited states of oligomer sizes relevant for comparison with experiment are possible nowadays. According to our study, we suggested that these studies should also be regarded as a first step toward the fluorescence spectra and radiative lifetime.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Thailand Research Fund, the Higher Education Commission (MRG5080324 and RSA5080005) and the Research and Development Nakhon Pathom Rajabhat University for research grants. Thanks are also due to A. W. Sheppard and N. Sheppard for reading of the manuscript.

References

1. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; MacKay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, 1990, 347, 539.
2. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew Chem Int Ed* 1998, 37, 402.
3. Onoda, M. J. *Appl Phys* 1995, 78, 1327.
4. Mitschke, U.; Bäuerle, P. *Mater Chem* 2000, 10, 1471.
5. Kim, D. Y.; Cho, H. N.; Kim, C. Y. *Prog Polym Sci* 2000, 25, 1089.

6. Leclerc, M. *J Polym Sci Polym Chem* 2001, 39, 2867.
7. Beaupré, S.; Leclerc, M. *Adv Funct Mater* 2002, 12, 192.
8. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl Phys Lett* 1993, 62, 585.
9. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv Funct Mater* 2001, 11, 15.
10. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv Funct Mater* 2002, 12, 192.
11. Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Yassar, A.; Srivastava, P. *Science* 1994, 265, 1684.
12. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv Mater* 2002, 14, 99-117.
13. Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Yassar, A.; Srivastava, P. *Science* 1994, 265, 1684.
14. Lovinger, A. J.; Rothberg, L. J. *J Mater Res* 1996, 11, 1581.
15. Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. J. *J Am Chem Soc* 1998, 120, 207.
16. Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*; 2^{edn.}, Marcel Dekker: New York, 1998.
17. Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* 1992, 357, 477.
18. Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* 1992, 356, 47.
19. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Adv Mater* 1997, 9, 798.

- 1
2
3 20. Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Appl Phys Lett 1998, 73,
4 1565.
5
6
7
8
9 21. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Appl Phys
10 Lett 1998, 73, 2453.
11
12
13
14 22. Yu, W.; Cao, Y.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. Appl Phys Lett 1999, 75, 3270.
15
16
17
18 23. Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. S. Adv Mater 2000, 12, 1737.
19
20
21 24. Weinfurtner, K.; Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y. Appl Phys Lett 2000, 76, 2502.
22
23
24 25. Virgili, T.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C. Adv Mater 2000, 12, 58.
25
26
27 26. Scherf, U.; List, E. J. W. Adv Mater 2002, 14, 477.
28
29
30 27. Redecker, A. M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. J Appl Phys Lett 1998, 73,
31 1565.
32
33
34
35
36 28. Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C.; Antoniadis, H. J Appl Phys 2001, 89, 3343.
37
38
39 29. Pei, Q.; Yang, Y. J Am Chem Soc 1996, 118, 7416.
40
41
42 30. Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P.
43 Appl Phys Lett 1998, 73, 629.
44
45
46
47 31. Lee, J. L.; Lee, V. Y.; Miller, R. D. ETRI J 2002, 24, 409.
48
49
50
51 32. Klämer, G.; Davey, M. H.; Lee, J. I.; Miller, R. D. Adv Mater 1999, 11, 115.
52
53
54 33. Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. Chem Mater 2001, 13, 1984.
55
56
57
58
59
60

34. Liu, B.; Yu, W. L.; Pei, J.; Liu, S. Y.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Macromolecules* 2001, 34, 7932.
35. Liu, S. P.; Chan, H. S. O.; Ng, S. C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2004, 42, 4792.
36. Aubert, P. H.; Knipper, M.; Gronrndaal, L.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. *Macromolecules* 2004, 37, 4087.
37. Liu, S. P.; Ng, S. C.; Chan, H. S. O. *Synth Met* 2005, 149, 1.
38. Yang, L.; Feng, J. F.; Ren, A. M.; Sun, J. Z. *Polymer* 2005, 47, 1397.
39. Zeng, G.; Yu, W. L.; Chua, S. J.; Huang, W. *Macromolecules* 2002, 35, 6907.
40. Donat-Bouillud, A.; Lévesque, I.; Tao, Y. ; D'Iorio, M. *Chem Mater* 2000, 12, 1931.
41. Kreyenschmidt, M.; Klaerner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W.D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* 1998, 31, 1099.
42. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* 1997, 30, 7686.
43. Belletête, M.; Beaupré, S.; Bouchard, J.; Blondin, P.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J Phys Chem B* 2000, 104, 9118.
44. Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Macromolecules* 2000, 32, 8945.
45. Alguno, A. C.; Chung, W. C.; Bantaculo, R. V.; Vequizo, R. M.; Miyata, H.; Ignacio, E. W.; Bacala, A. M. *AM NECTEC Tech J* 2000, II(a).
46. Beaupré, S.; Leclerc, M. *Adv Funct Mater* 2002, 12, 192.
47. Belletête, M.; Morin, J. F. ; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Synth Met* 2002, 126, 43.

48. Zeng, G.; Chua, S. J.; Huang, W. Thin Solid Films 2002, 417, 194.
49. Tirapattur, S.; Belletête, M.; Leclerc M.; Durocher, G. J Mol Struct (THEOCHEM) 2003, 625, 141.
50. Gong, Z.; Lagowski, J. B. J Mol Struct (THEOCHEM) 2005, 729, 211.
51. Schäfer, A.; Huber, Ch.; Ahlrichs, R. J Chem Phys 1994, 100, 5829.
52. Becke, A. D. Phys Rev A 1988, 38, 3098.
53. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys Rev B 1988, 37, 785.
54. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem Phys Lett 1989, 157, 200.
55. Sriwichitkamol, K.; Suramitr, S.; Poolmee, P.; Hannongbua, S. J Theo & Comput Chem 2006, 5, 1.
56. Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Chem Phys Lett 1989, 162, 165.
57. Meeto, W.; Suramitr, S.; Vannarat, S.; Hannongbua, S. Chem Phys 2008, 349, 1.
58. Yang, L.; Feng, J. K.; Liao, Y.; Ren, A. M. Opt Mat 2007, 29, 642.
59. Yang, L.; Feng, J. K.; Liao, Y.; Ren, A. M. J Phys Chem A 2005, 109, 7764.
60. Chidthong, R.; Hannongbua, S.; Aquino, A.; Wolschann, P.; Lischka, H. J Comput Chem 2007, 28, 1735.
61. Belletête, M.; Bédard, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. J Mol Struct (THEOCHEM) 2004, 679, 9.
62. Suramitr, S.; Hannongbua, S.; Wolschann, P. J Mol Struct (THEOCHEM) 2007, 807, 109.

63. Yang, L.; Feng, J. K.; Ren, A. M. *Polymer* 2005, 46, 10970.
64. Puschning, P.; Ambrosch-Draxl, C.; Heimel, G.; Zojer, E.; Resel, R.; Leising, G.; Kriechbaum, M.; Graupner, W. *Synth Met* 2001, 116, 327.
65. Yang, L.; Liao, Y.; Feng, J. K.; Ren, A. M. *J Phys Chem A* 2005, 109, 7764.
66. Brière, J. F.; Côté, M. *J Phys Chem B* 2004, 108, 3123.
67. Ma, J.; Li, S.; Jiang, Y. *Macromolecules* 2002, 35, 1109.
68. Yang, L.; Liao, Y.; Feng, J. K.; Ren, A. M. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2006, 758, 29.
69. Poolmee, P.; Hannongbua, S. *J Theo & Comput Chem* 2006, 3, 481.
70. Brandsen, B. H.; Joachain, C. J. *Physics of Atoms and Molecules*; Longman, London, 1983.
71. Litani-Barzilai, I.; Bulatov, V.; Schechter, I. *Anal Chem Acta* 2004, 501, 151.
72. Zhou, X. H.; Zhang, Y.; Xie, Y. Q.; Cao, Y.; Pei, J. *Macromolecules* 2002, 39, 3830.

Figure captions

Figure 1. Molecular structure and numbering scheme of poly[2,7-(9,9-difluorene)-co-alt-p-phenylene], (FP)_n used in this study.

Figure 2. Torsional potential energy curves around bond number 7 (see Figure 1) for the ground state of FP monomer as obtained from the B3LYP/SVP (open circles) calculations and the lowest excited state as calculated using the TD-B3LYP/SVP method (solid circles).

Figure 3. Torsional potential curves around bond number 7 (open circles), 21 (open triangles) and 28 (open squares) (see Figure 1) for the ground state of FP dimer as computed from B3LYP/SVP calculations and for the lowest excited state using the TD-B3LYP/SVP approach (solid circles, solid triangles and solid squares, respectively).

Figure 4. Optimized bond lengths (Å) of (FP)_n in the ground state (S₀) and the lowest excited state (S₁), obtained from B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP (open circles) calculations.

Figure 5. Lowest excitation energies (E_{excit}) computed by the TD-B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP+ (solid circles) methods as a function of reciprocal chain length n of the oligomer (FP)_n.

Figure 6. Plots of the HOMO to LUMO of (a) (FP) and (b) (FP)₂ performed by the B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP approaches.

Figure 7. Dependence of fluorescence energies on the reciprocal chain length of (FP)_n as computed by TD-B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP+ (solid circles) calculations.

For Peer Review

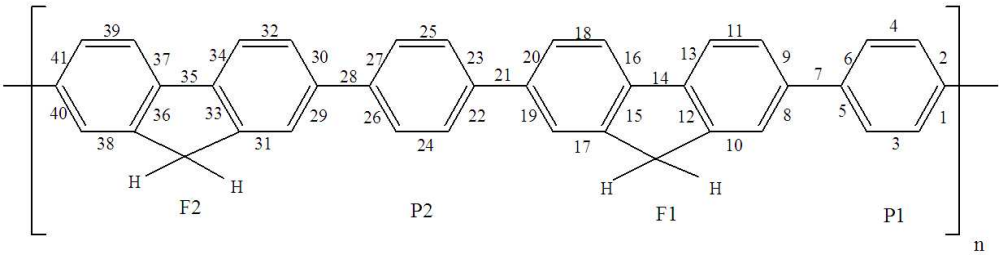
Table

Table 1. Optimized interring distances, d (Å) and torsion angle, ϕ (deg) of $(\text{FP})_n$ ($n=1-4$) in the ground state (S_0) and the lowest singlet excited state (S_1), obtained from B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP calculations.

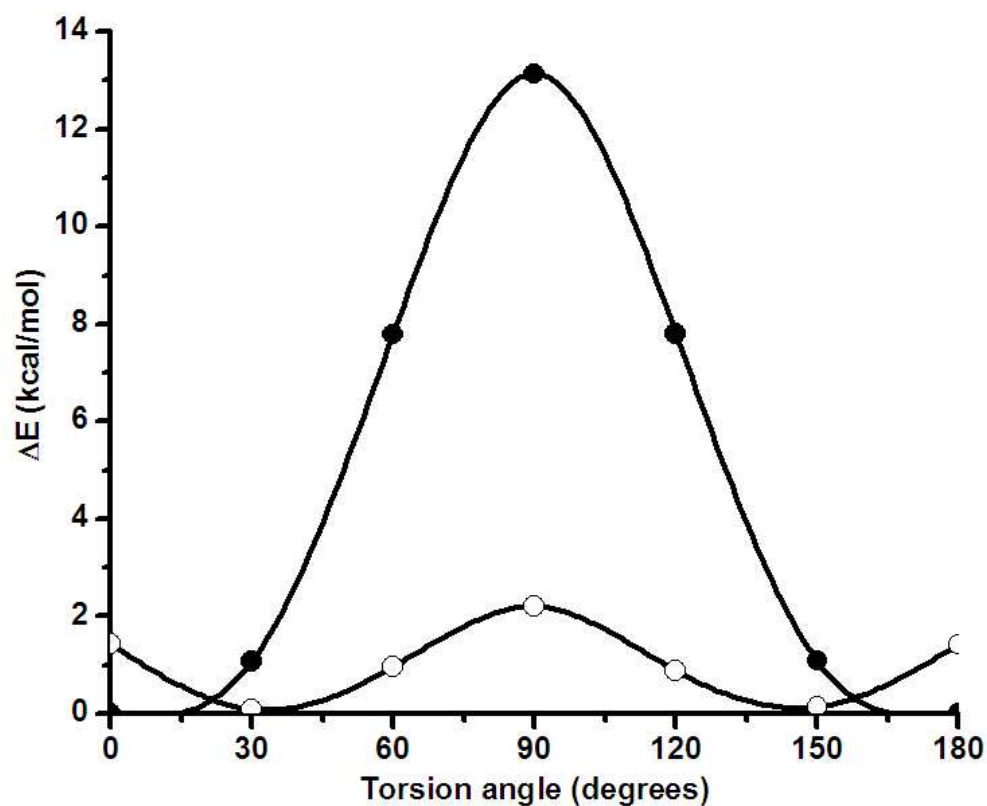
Table 2. Calculated and experimental excitation energies and oscillator strengths of fluorene-phenylene oligomers. Geometries were optimized at B3LYP/SVP level.

Table 3. Dominant orbital contributions for the first five excitation energies of FP oligomers using TD-B3LYP/SVP method.

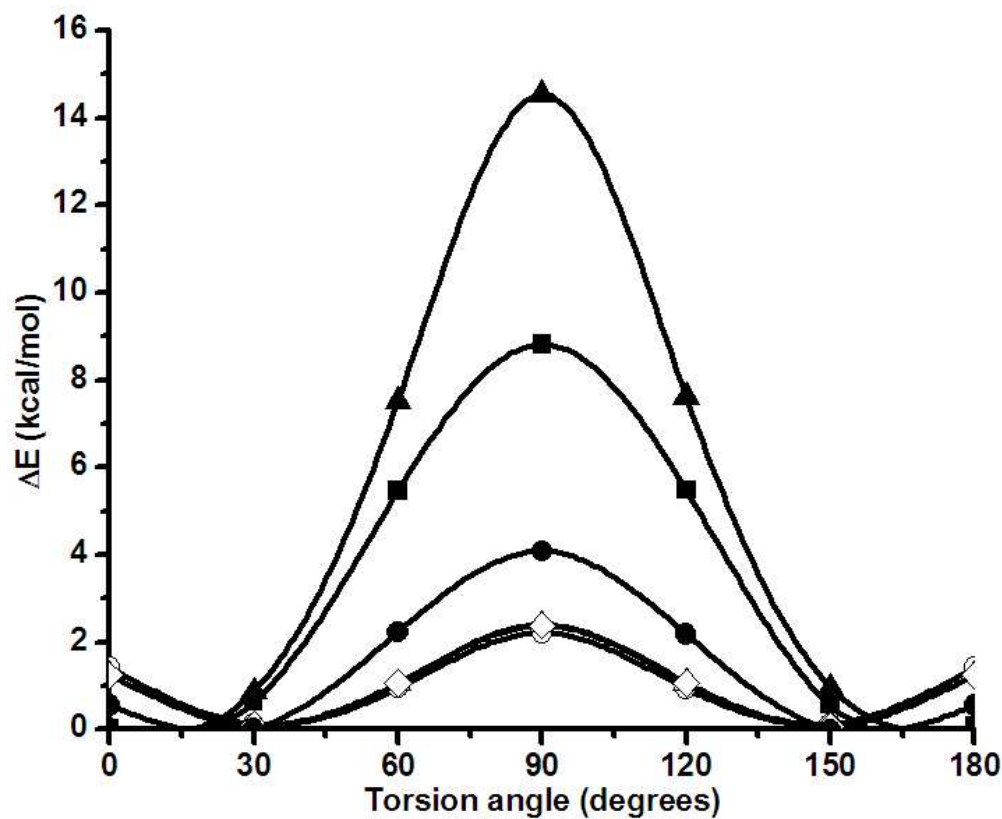
Table 4. Calculated fluorescence energies (oscillator strengths in parentheses) and radiative lifetimes of FP oligomers as obtained from TD-B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP+ calculations. Geometries were optimized at TD-B3LYP/SVP level.



Molecular structure and numbering scheme of poly[2,7-(9,9-difluorene)-co-alt-p-phenylene], (FP)_n used in this study.
325x85mm (96 x 96 DPI)

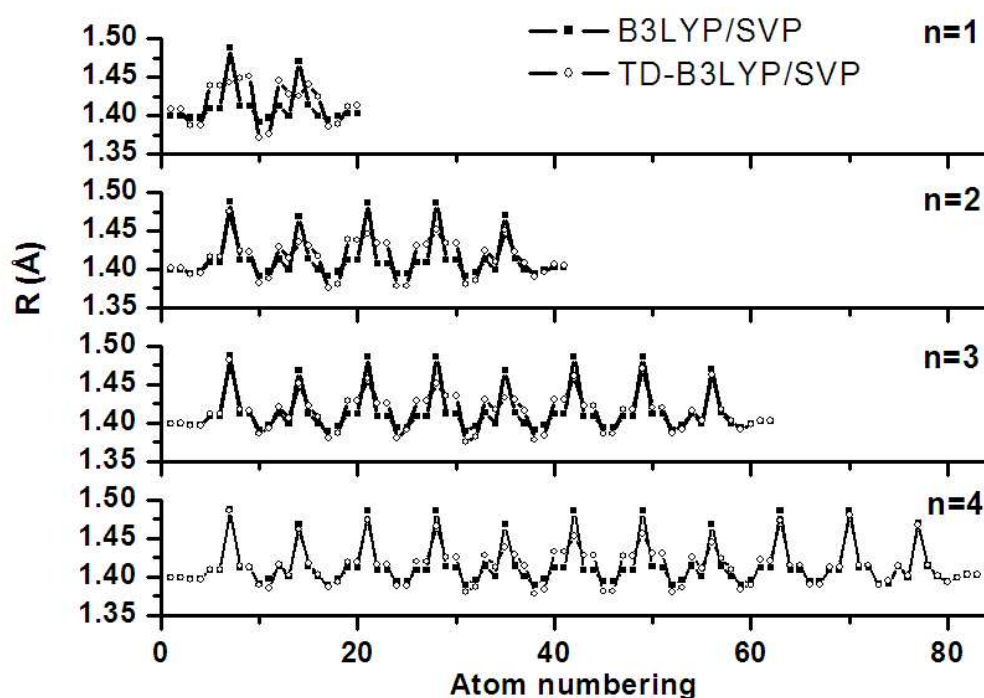


Torsional potential energy curves around bond number 7 (see Figure 1) for the ground state of FP monomer as obtained from the B3LYP/SVP (open circles) calculations and the lowest excited state as calculated using the TD-B3LYP/SVP method (solid circles).
196x157mm (96 x 96 DPI)

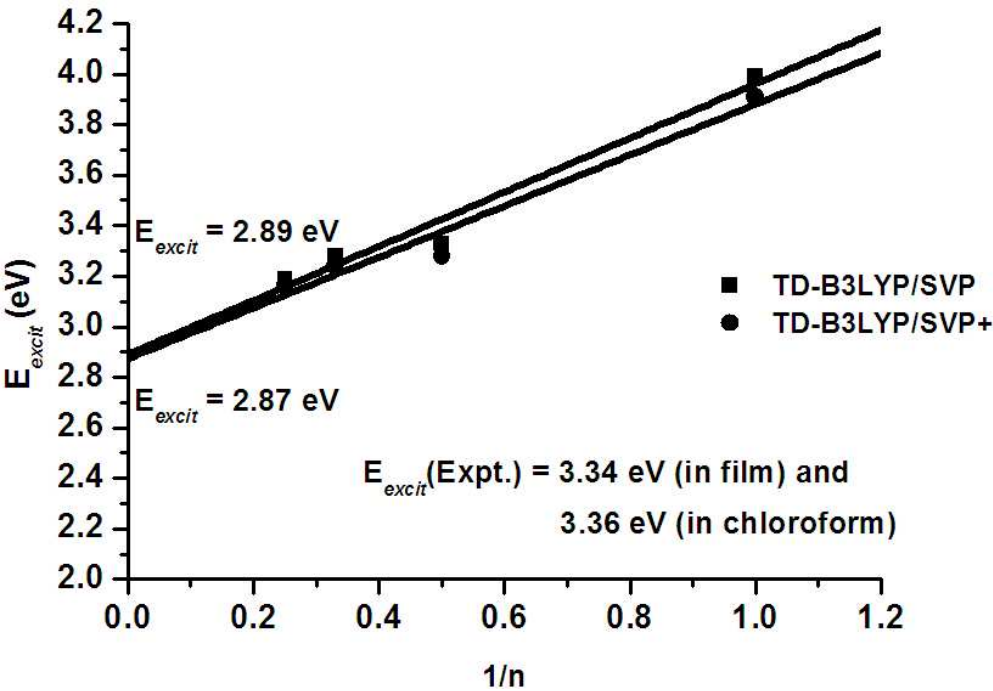


Torsional potential curves around bond number 7 (open circles), 21 (open triangles) and 28 (open squares) (see Figure 1) for the ground state of FP dimer as computed from B3LYP/SVP calculations and for the lowest excited state using the TD-B3LYP/SVP approach (solid circles, solid triangles and solid squares, respectively).

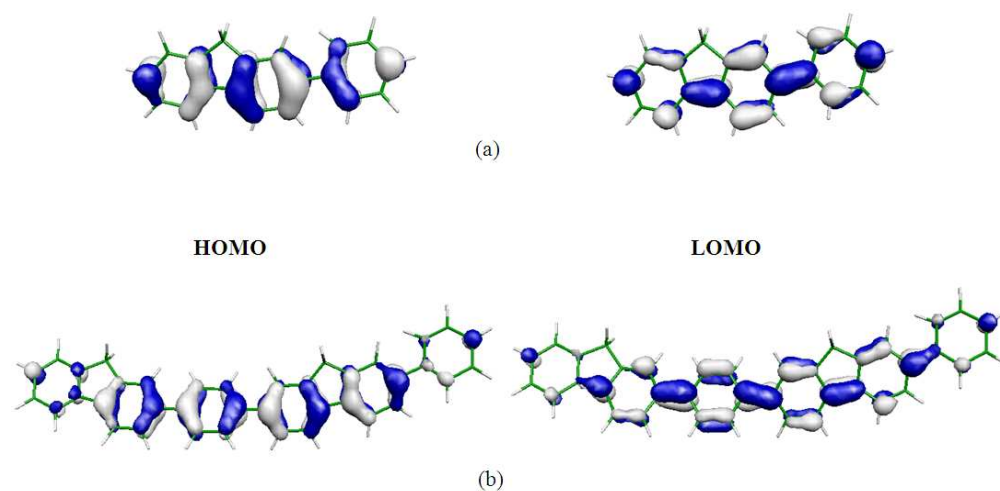
189x155mm (96 x 96 DPI)



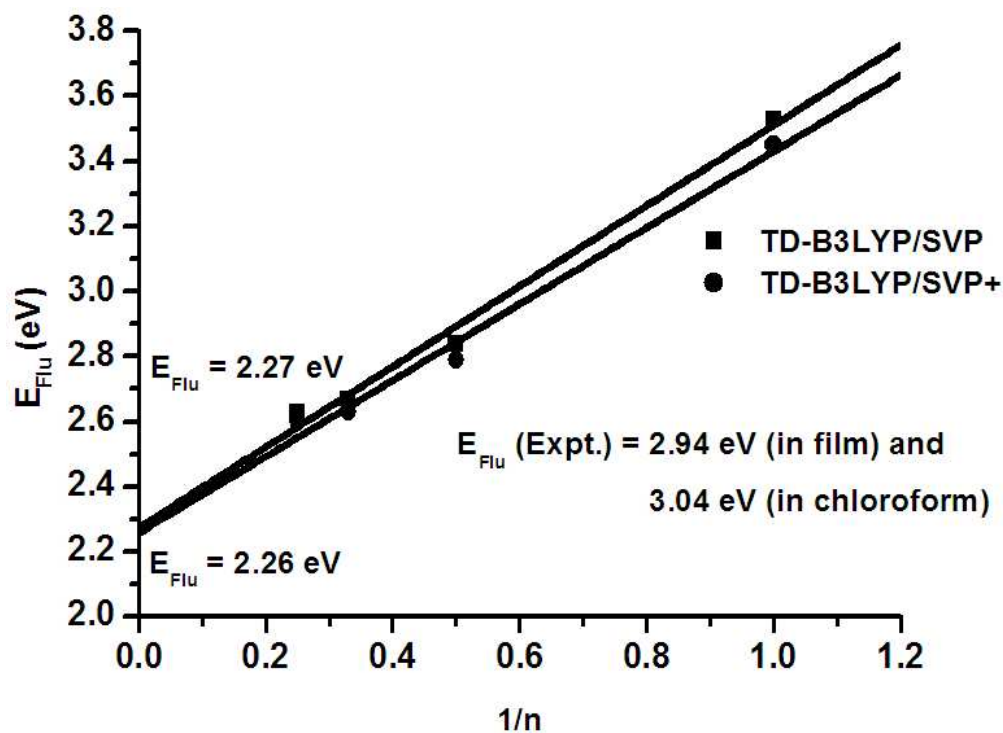
Optimized bond lengths (Å) of (FP) n in the ground state (S0) and the lowest excited state (S1), obtained from B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP (open circles) calculations.
213x148mm (96 x 96 DPI)



Lowest excitation energies (E_{excit}) computed by the TD-B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP+ (solid circles) methods as a function of reciprocal chain length n of the oligomer (FP) n .
217x150mm (96 x 96 DPI)



Plots of the HOMO to LUMO of (a) (FP) and (b) (FP)2 performed by the B3LYP/SVP and TD-B3LYP/SVP approaches.
287x141mm (96 x 96 DPI)



Dependence of fluorescence energies on the reciprocal chain length of (FP) $_n$ as computed by TD-B3LYP/SVP (solid squares) and TD-B3LYP/SVP+ (solid circles) calculations.
203x149mm (96 x 96 DPI)

Table 1.

	monomer		dimer		trimer		tetramer	
	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁	S ₀	S ₁
	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/SVP	B3LYP/SVP	TD-B3LYP/SVP
<i>d</i> ₇	1.488	1.443	1.488	1.475	1.488	1.482	1.488	1.486
<i>d</i> ₁₄	1.470	1.425	1.468	1.436	1.468	1.451	1.468	1.462
<i>d</i> ₂₁			1.486	1.446	1.486	1.458	1.486	1.474
<i>d</i> ₂₈			1.486	1.452	1.486	1.451	1.486	1.466
<i>d</i> ₃₅			1.470	1.451	1.468	1.433	1.468	1.438
<i>d</i> ₄₂					1.486	1.461	1.486	1.453
<i>d</i> ₄₉					1.486	1.471	1.486	1.456
<i>d</i> ₅₆					1.470	1.463	1.468	1.445
<i>d</i> ₆₃							1.486	1.473
<i>d</i> ₇₀							1.486	1.480
<i>d</i> ₇₇							1.470	1.467
ϕ_{P1-F1}	-35.7	-7.7	-37.2	-27.9	37.0	33.0	37.5	36.0
ϕ_{F1-P2}			37.1	9.6	-35.5	-16.6	35.6	27.3
ϕ_{P2-F2}			-34.6	-10.6	35.5	13.3	35.0	22.2
ϕ_{F2-P3}					-36.25	-18.4	-35.4	-13.7
ϕ_{P3-F3}					-36.1	-25.4	35.5	16.1
ϕ_{F3-P4}							-35.4	-26.5
ϕ_{P4-F4}							36.1	31.42

P denotes the phenylene ring and F the fluorene ring.

Table 2.

	state	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+	
		excitation energy, (eV)	oscillator strength	excitation energy, (eV)	oscillator strength
n=1	S ₁	3.99	0.904	3.91	0.874
	S ₂	4.33	0.009	4.22	0.025
	S ₃	4.66	0.004	4.60	0.003
	S ₄	4.91	0.004	4.83	0.004
	S ₅	4.95	0.005	4.87	0.007
n=2	S ₁	3.33	2.040	3.28	1.990
	S ₂	3.81	0.000	3.77	0.000
	S ₃	3.95	0.091	3.87	0.082
	S ₄	4.11	0.005	4.01	0.013
	S ₅	4.15	0.002	4.03	0.000
n=3	S ₁	3.28	3.015	3.24	2.969
	S ₂	3.66	0.163	3.62	0.172
	S ₃	3.71	0.032	3.67	0.014
	S ₄	3.98	0.114	3.94	0.413
	S ₅	3.98	0.590	3.94	0.263
n=4	S ₁	3.19	3.909	3.16	3.843
	S ₂	3.45	0.442	3.42	0.440
	S ₃	3.58	0.002	3.54	0.003
	S ₄	3.71	0.642	3.67	0.612
	S ₅	3.77	0.035	3.74	0.011
n=∞	S ₁	2.89		2.87	
Expt. ³³	S ₁	3.34 (in film)			
		3.36 (in chloroform)			

Table 3.

Oligomers	state	MO/character (Dominant contributions) TD-B3LYP/SVP
n=1	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (79%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (50%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (30%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (52%)
n=2	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (59%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (56%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (74%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (72%)
n=3	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (80%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (62%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)
n=4	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO (88%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (56%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (55%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (77%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (74%)

Table 4.

	TD-B3LYP/SVP		TD-B3LYP/SVP+	
	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)	Fluorescence energy (eV)	Lifetime (ns)
n=1	3.53 (1.049)	1.77	3.45 (1.036)	1.87
n=2	2.84 (2.416)	1.18	2.79 (2.354)	1.26
n=3	2.67 (3.351)	0.96	2.63 (3.280)	1.02
n=4	2.63 (4.008)	0.83	2.60 (3.918)	0.87
n=∞	2.27	0.55	2.26	0.51
expt. ³³	2.94 (in film) 3.04 (in chloroform)			