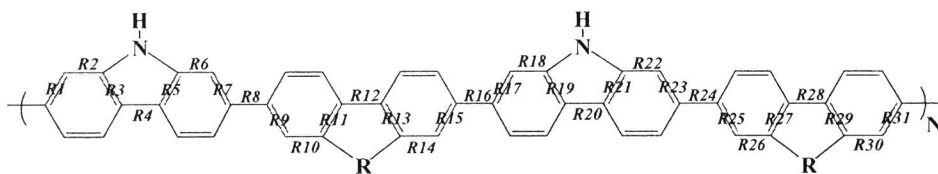


ผลการวิจัย

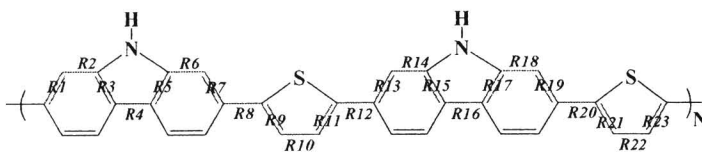
1. การศึกษาสมบัติไดนามิกส์ที่สถานะกระตุ้นของสารตัวนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้าในกลุ่มของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล โดยวิธีคำนวณทางเคมีทฤษฎี

1.1 การศึกษาผลของระเบียบวิธีและเบซิตเซต

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ในกลุ่มของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม ทฤษฎีเด้นซิตีฟังก์ชันนอล (DFT) โดยทำการศึกษาผลของระเบียบวิธีและเบซิตเซตในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของพอลิเมอร์ นำไฟฟ้าในกลุ่มของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล เนื่องด้วยโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดจากการต่อเรียงกันด้วยโมเลกุลโมโนเมอร์หลายๆหน่วย ทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งการศึกษาสำหรับโมเลกุลขนาดใหญ่ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม นั้นมักจะเกิดปัญหามาก ทั้งความสามารถในการคำนวณของคอมพิวเตอร์ และเวลาที่ใช้ในดังนั้น ก่อนทำการศึกษาดังกล่าวจึงทำการการศึกษาค้นคว้าผลของระเบียบวิธีและเบซิตเซตในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของพอลิเมอร์ ที่สามารถทำการคำนวณได้สำหรับระบบพอลิเมอร์ได้ โดยเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP ที่ใช้ 2 เบซิตเซต คือ SVP และ TZVP กับระเบียบวิธีที่ให้ความถูกต้องสูงกว่า เพื่อเป็นการทดสอบระเบียบวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาที่จะใช้ในการศึกษาสำหรับ RI-CC2/SVP ระบบพอลิเมอร์ต่อไป



(a) $R=NH$: $-(Cz-co-Cz)_N-$ and $R=CH_2$: $-(Cz-co-Fl)_N-$



(b) $-(Cz-co-Th)_N-$

รูปที่. 2 แสดงอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซลที่ทำการศึกษา ประกอบด้วย 3 โมเลกุล คือ ไฮโมพอลิเมอร์ของคาร์บาโซล และโคพอลิเมอร์ระหว่างคาร์บาโซลกับฟลูออรีนและไทโพริน



ตารางที่ 1. แสดงค่าสมบัติทางโครงสร้างที่สภาวะพื้น (S_0) และสภาวะถูกกระตุ้น (S_1) ของโพลิเมอร์ของคาร์บาโซล

Parameters	S_0			S_1	
	B3LYP/ SVP	B3LYP/ TZVP	RI-CC2/ SVP	TD-B3LYP/ SVP	TD-B3LYP/ TZVP
(Cz-co-Cz)					
R1	1.396	1.389	1.400	1.404	1.397
R2	1.400	1.393	1.404	1.395	1.387
R3	1.425	1.418	1.426	1.440	1.433
R4	1.451	1.447	1.447	1.425	1.419
R5	1.423	1.416	1.426	1.440	1.434
R6	1.398	1.390	1.402	1.379	1.371
R7	1.405	1.397	1.407	1.445	1.439
R8	1.488	1.484	1.481	1.441	1.433
R9	1.405	1.397	1.407	1.445	1.439
R10	1.398	1.390	1.402	1.379	1.371
R11	1.423	1.416	1.427	1.440	1.434
R12	1.451	1.447	1.447	1.425	1.419
R13	1.425	1.418	1.426	1.440	1.433
R14	1.400	1.393	1.404	1.395	1.387
R15	1.396	1.389	1.400	1.404	1.397
Torsion angle	140.5	140.1	139.9	170.2	167.3

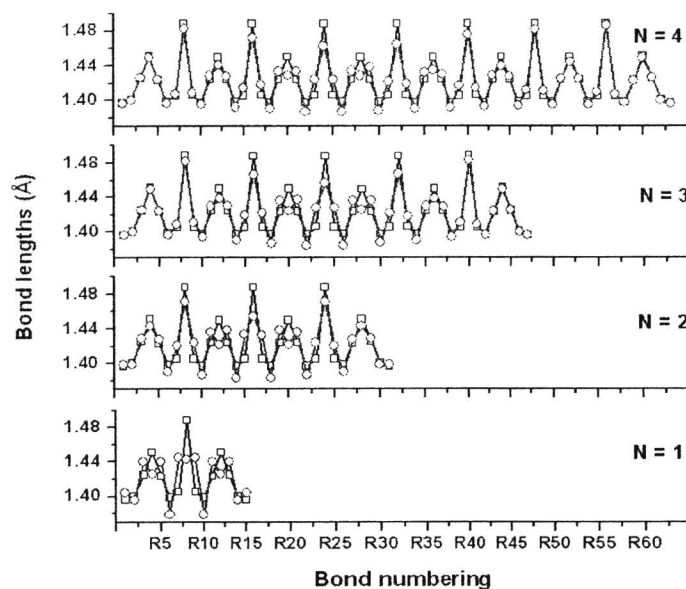
จากผลการคำนวณในตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางโครงสร้างของโพลิเมอร์สำหรับโพลิเมอร์ของคาร์บาโซล ทั้งที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น โดยการคำนวณด้วยระเบียบวิธีต่างๆ ซึ่งพบว่าผลของระเบียบวิธี เบซิทเซต และชนิดของเดนซิตี ฟังก์ชันนอล มีความสำคัญอย่างสูงในการที่จะใช้ในการพิจารณาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของโพลิเมอร์ โดยพิจารณาโครงสร้างของโพลิเมอร์ที่สภาวะพื้น จากค่าระยะทางพันธะภายในของโมเลกุล โดยทำการเปรียบเทียบค่าจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP ที่เบซิทเซตทั้งสองชนิด (SVP และ TZVP) และระเบียบวิธี RI-CC2/SVP ซึ่งระเบียบวิธี RI-CC2/SVP เป็นระเบียบวิธีที่ให้ความถูกต้องสูง แต่ข้อเสียของระเบียบวิธี RI-CC2/SVP คือไม่สามารถใช้คำนวณได้กับระบบที่มีขนาดใหญ่มาก เนื่องจากระเบียบวิธีนี้ต้องใช้คอมพิวเตอร์ประสิทธิภาพสูง และต้องใช้เวลาในการคำนวณที่นานมาก จากค่าที่แสดงในตารางที่ 1 เมื่อเราทำการพิจารณาผลเบซิทเซตทั้งสองชนิด (SVP และ TZVP) และชนิดของระเบียบวิธีในการคำนวณ พบว่าทั้งสามการคำนวณให้ค่าต่างกันประมาณ 0.01 Å ซึ่งถือว่าแทบจะไม่แตกต่างกันเลย ซึ่งแสดงว่าการคำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP



ที่เบซิทเซต SVP ให้ผลทางโครงสร้างสอดคล้องเทียบเท่ากับการคำนวณที่เบซิทเซต TZVP และระเบียบวิธีสูงกว่า ซึ่งเป็นประโยชน์ในการศึกษาคือใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าและให้ผลการคำนวณที่สูงต้องเทียบเท่าระเบียบวิธีที่สูงได้ นอกจากนี้แล้วระเบียบวิธี B3LYP ที่เบซิทเซต SVP นี้ยังสามารถทำการคำนวณได้กับระบบที่มีขนาดใหญ่ได้ ซึ่งนักวิจัยจะได้นำเอาระเบียบวิธีนี้ไปใช้ในการคำนวณกับอนุพันธ์ของพอลิคาร์บาไซลในขั้นตอนต่อไป

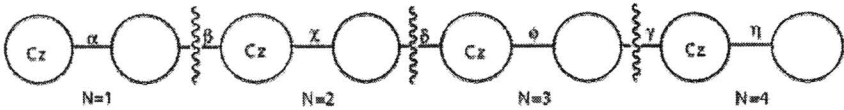
1.2 เปรียบเทียบสมบัติทางโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น

จากผลการศึกษาจากหัวข้อข้างต้นทำให้เราทราบว่าระเบียบวิธีที่เหมาะสมในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของพอลิเมอร์ คือ ระเบียบวิธี B3LYP/SVP และ TD-B3LYP/SVP สำหรับการศึกษาที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้นตามลำดับ ซึ่งเป็นการศึกษากับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กต่อไปเราจะทำการศึกษาสำหรับระบบที่มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยการเพิ่มขนาดของโมโนเมอร์ขึ้นตั้งแต่โมโนเมอร์ (แทนด้วย N) $N=1-4$ โมโนเมอร์ เพื่อเป็นการพิจารณาสมบัติของพอลิเมอร์ต่อไป



รูปที่ 3 แสดงระยะพันธะของโมเลกุลอนุพันธ์พอลิคาร์บาไซล (แทนด้วย N) $N=1-4$ โมโนเมอร์ ทั้งที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น

ตารางที่ 2. มุมของระนาบของโมเลกุลอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซลโดยการเพิ่มขนาดของโมโนเมอร์ขึ้นตั้งแต่ โมโนเมอร์ (แทนด้วย N) N=1-4 โมโนเมอร์ ทั้งที่สภาวะพื้น (S₀) และสภาวะถูกกระตุ้น (S₁)



Oligomers	Bond torsional angles (°)						
	α	β	χ	δ	ε	γ	η
(Cz-co-Cz) _N							
N=1	140.51						
	(170.24)						
N=2	141.54	141.15	141.56				
	(155.15)	(163.88)	(155.03)				
N=3	141.94	142.79	142.80	142.76	142.00		
	(147.13)	(155.54)	(160.24)	(155.39)	(146.68)		
N=4	141.99	141.58	142.25	143.44	141.88	141.77	141.91
	(146.06)	(152.82)	(159.91)	(154.50)	(155.69)	(148.60)	(143.88)
(Cz-co-FI) _N							
N=1	142.14						
	(170.71)						
N=2	142.20	142.19	142.30				
	(156.46)	(167.58)	(155.39)				
N=3	142.53	143.38	142.40	143.21	142.42		
	(146.86)	(157.03)	(164.52)	(157.34)	(148.24)		
N=4	142.69	142.60	142.44	141.78	142.66	142.59	143.04
	(156.46)	(167.58)	(155.39)	(167.58)	(156.46)	(167.58)	(155.39)
(Cz-co-Th) _N							
N=1	21.06						
	(0.01)						
N=2	27.23	27.41	27.00				
	(0.02)	(0.00)	(0.00)				
N=3	24.19	24.52	25.67	24.72	25.61		
	(0.02)	(0.04)	(0.02)	(0.00)	(0.03)		
N=4	26.82	25.78	27.81	26.14	27.53	25.49	26.04
	(0.00)	(0.01)	(0.01)	(0.00)	(0.01)	(0.00)	(0.02)

จากรูปที่ 3 และตารางที่ 2 แสดงระยะพันธะและมุมของระนาบของโมเลกุลอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซลโดยการเพิ่มขนาดของโมโนเมอร์ขึ้นตั้งแต่ $N=1-4$ โมโนเมอร์ (แทนด้วย N =จำนวนโมโนเมอร์) ทั้งที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น พบว่า เมื่อจำนวนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้นลักษณะของพันธะภายในโครงสร้างจะแสดงลักษณะเป็นระบบ Periodic มีระยะทางเหมือนเดิมซ้ำกันไป ดังแสดงในรูป 3 และเมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้นพบว่า โครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นโครงสร้างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงแสดงการเกิดการ delocalize ของระบบพันธะไพ่มากกว่า ซึ่งทำให้โครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นมีความเป็นระนาบมากกว่าที่สภาวะพื้นดังแสดงค่ามุมของระนาบในตารางที่ 2 ซึ่งจากการศึกษานี้ทำให้เราเข้าสมบัติทางโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น คือเมื่อโมเลกุลเกิดการกระตุ้นโครงสร้างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทำให้โครงสร้างมีความเป็นระนาบมากกว่าที่สภาวะพื้น ซึ่งในหัวข้อต่อไปเราจะได้อธิบายสำหรับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

1.3 ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติการคายแสง

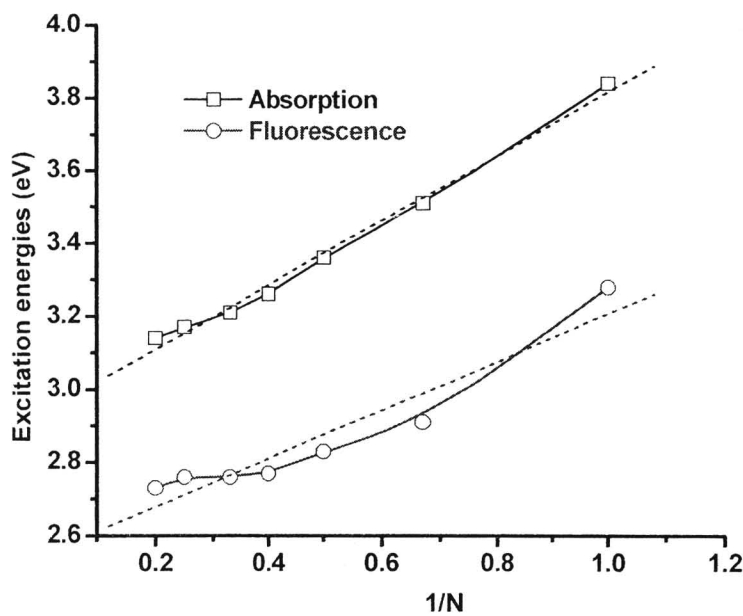
ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของอนุพันธ์คาร์บาโซล เพื่อเป็นข้อมูลก่อนที่จะทำการสังเคราะห์ โดยพิจารณาสมบัติการดูดกลืนพลังงานแสง และค่าการคายพลังงานแสง ว่าเมื่อโมเลกุลของอนุพันธ์คาร์บาโซล เมื่อจำนวนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้นจาก $N=1-4$ โมโนเมอร์ระเบียบวิธีที่ใช้ในการศึกษาคือ ใช้ระเบียบวิธี B3LYP และ TD-B3LYP ที่เบสเซต SVP สำหรับคำนวณโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม TURBOMOLE เวอร์ชัน 5.70

จากตารางที่ 3 แสดงค่าพลังงานการดูดกลืนและการคายพลังงานแสง เมื่อจำนวนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้น จากค่าในตารางพบว่าเมื่อจำนวนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้นค่าการดูดกลืนและการคายพลังงานแสงจะมีค่าลดลง ยกตัวอย่างในกรณี $(Cz)_N$ เมื่อจำนวนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนจะมีค่าลดลงจาก 3.84 eV, 3.52 eV, 3.38 eV และ 3.28 eV ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเราทำการนำค่าดังกล่าวมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าพลังงานและ $1/N$ จะพบว่าจะได้เส้นกราฟที่เป็นเส้นตรงสำหรับช่วง $N=1-5$ แต่เมื่อจำนวนเพิ่มมากกว่า $N > 6$ เส้นกราฟจะเริ่มเบี่ยง ออกจากเส้นตรง ซึ่งทางเหตุผลนั้นเนื่องมาจากผล long rang interaction ภายในโครงสร้าง ซึ่งเมื่อเราทำการพิจารณาโดยการนำ ค่า Effective Chain Length (ECL) พบว่า ค่าที่พลังงานของพอลิเมอร์ที่ $N=4$ สามารถนำมาใช้อธิบายสมบัติของพอลิเมอร์ได้ ซึ่งให้ค่าที่สอดคล้องกับค่าจากการทดลองทั้งค่าพลังงานการดูดกลืนและการคายพลังงานแสง เราสามารถพิจารณาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของอนุพันธ์คาร์บาโซลโดยพิจารณาค่าที่พลังงานของพอลิเมอร์ที่ $N=4$ ได้ดังแสดงในตารางที่ 4



ตารางที่ 3. แสดงค่าพลังงานการดูดกลืน (E_{abs}), พลังงานการคายแสง (E_{flu}) และค่าทำนายครึ่งชีวิตในการคายแสงของอนุพันธ์ของพอลิคาร์บาโซล ค่าในวงเล็บแสดงค่า oscillator strength

Polymers	Absorption	Fluorescence	
	E_{abs}/eV	E_{flu}/eV	Lifetime/ns
(Cz) _N			
N=2	3.84	3.25 (1.465)	1.488
N=3	3.52	2.94 (2.391)	1.117
N=4	3.38	2.81 (3.280)	0.891
N=5	3.28	2.71 (4.193)	0.748
N=∞	2.91	2.35	0.275
Experimental	3.25	2.84	
(Cz-co-Fl) _N			
N=2	3.30	2.74 (3.173)	0.966
N=3	3.16	2.66 (4.430)	0.735
N=4	3.07	2.63 (5.440)	0.613
N=5	3.03	2.60 (6.911)	0.493
N=∞	2.84	2.51	0.212
Experimental	3.20	2.91	
(Cz-co-Th) _N			
N=2	3.10	2.56 (2.219)	1.586
N=3	2.85	2.33 (2.962)	1.439
N=4	2.75	2.24 (4.540)	1.008
N=5	2.67	2.17 (5.561)	0.888
N=∞	2.39	1.91	0.459
Experimental	2.60	2.43	



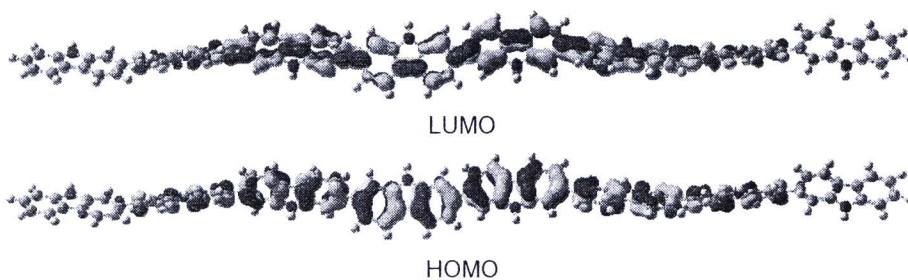
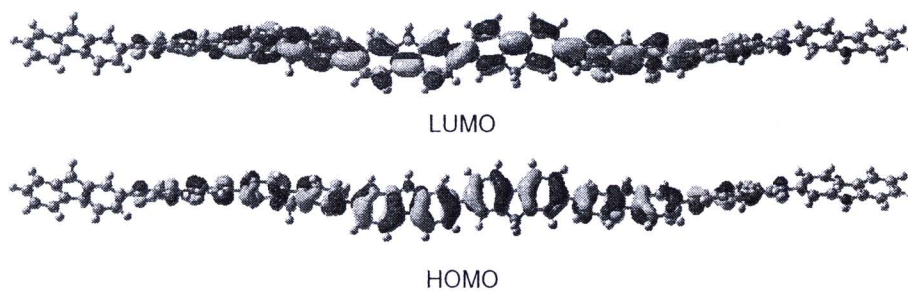
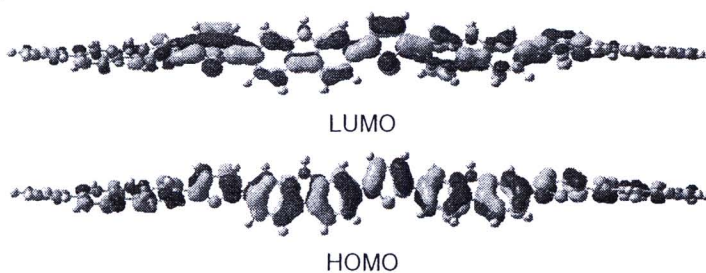
รูปที่ 5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการดูดกลืน โดยการคำนวณ กับ $1/N$ เมื่อ N แทนจำนวนของโมโนเมอร์

ตารางที่ 4. แสดงค่าพลังงานการกระตุ้น ($E_{ex}(eV)$), oscillator strengths (f), และอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิชันของการกระตุ้น ของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล โดยการคำนวณด้วย TD-B3LYP/SVP

Electronic transitions	E_{ex}	f	Wave function composition
(Cz-co-Cz) ₄			
Absorption			
$S_0 \rightarrow S_1$	3.17	6.112	H→L(61.8%), H-1→L+1(25.1%)
$S_0 \rightarrow S_2$	3.34	0.002	H-1→L(45.8%), H→L+1(45.8%)
$S_0 \rightarrow S_3$	3.51	0.773	H-1→L+1(46.5%), H→L+2(31.8%)
$S_0 \rightarrow S_4$	3.54	0.008	H-1→L+1(47.4%), H→L+1(46.8%)
Fluorescence			
$S_1 \rightarrow S_0$	2.76	5.814	H→L(65.3%), H-1→L+1(17.8%)
(Cz-co-Fl) ₄			
Absorption			
$S_0 \rightarrow S_1$	3.14	6.169	H→L(61.4%), H-1→L+1(25.8%)
$S_0 \rightarrow S_2$	3.31	0.011	H-1→L(46.4%), H→L+1(45.4%)
$S_0 \rightarrow S_3$	3.50	0.039	H→L+1(46.9%), H-1→L(46.3%)
$S_0 \rightarrow S_4$	3.51	0.731	H→L+1(47.1%), H-2→L(30.6%)
Fluorescence			
$S_1 \rightarrow S_0$	2.63	7.076	H→L(59.9%), H+1→L+1(28.7%)
(Cz-co-Th) ₄			
Absorption			
$S_0 \rightarrow S_1$	2.81	4.277	H→L(65.0%), H-1→L+1(18.4%)
$S_0 \rightarrow S_2$	3.10	0.000	H→L+1(47.9%), H-1→L (45.3%)
$S_0 \rightarrow S_3$	3.18	0.012	H-1→L+1(50.0%), H→L+1(47.0%)
$S_3 \rightarrow S_4$	3.35	0.886	H-1→L+1(63.3%), H→L (19.1%)
Fluorescence			
$S_1 \rightarrow S_0$	2.25	4.598	H→L(65.7%), H-1→L+1(13.3%)

ตารางที่ 4 แสดงค่าพลังงานการดูดกลืนและการคายพลังงานแสง ค่า oscillator strenght (f) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้โอกาสในการเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงาน ค่าในตารางแสดงว่า โมเลกุลทั้งสามจะเกิดการดูดกลืนแสงด้วยพลัง (3.17, 3.14 และ 2.81 eV สำหรับ (Cz-co-Cz)₄, (Cz-co-Cz)₄ และ (Cz-co-Cz)₄ ตามลำดับ) โมเลกุลจะเกิดการกระตุ้นแบบ $S_0 \rightarrow S_1$ เนื่องจากมีค่า oscillator strenght (6.112, 6.169 และ 4.277 สำหรับ (Cz-co-Cz)₄, (Cz-co-Cz)₄ และ (Cz-co-Cz)₄ ตามลำดับ) ที่สูงกว่าทรานซิชันอื่น ซึ่ง ทรานซิชันแบบ $S_0 \rightarrow S_1$ แสดงการ

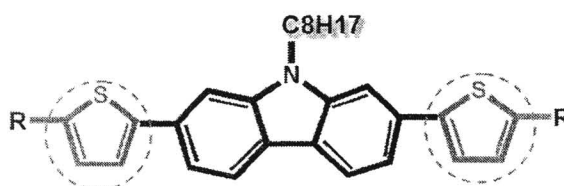
กระตุ้นอิเล็กตรอนจากระดับพลังงาน HOMO ไปยังระดับพลังงาน LUMO โดยรูปที่ 7 แสดงโมเลกุลลาร์ออร์บิทัลของทั้งสามโมเลกุล จะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนจะเกิดการ delocalize ภายในสายโซ่ของพอลิเมอร์ แล้วหลังจากนั้น โมเลกุลจะเกิดการปรับโครงสร้างดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อสมบัติทางโครงสร้างแล้วเกิดการคายพลังงานแสงออกมาด้วยพลังงาน 2.76, 2.63 และ 2.25 eV และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลการคำนวณกับผลการทดลองจากห้องปฏิบัติการ พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณให้ผลที่สอดคล้องกับผลการทดลอง จากการคำนวณทำให้เราสามารถเข้าใจกลไกในการดูดกลืนและการคายพลังงานแสงของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล ซึ่งเราสามารถนำข้อมูลนี้ไปใช้ในการออกแบบสารชนิดใหม่ได้ต่อไป

(Cz-co-Cz)₄(Cz-co-FI)₄(Cz-co-Th)₄

รูปที่ 7 แสดง HOMO และ LUMO ของอนุพันธ์พอลิคาร์บาโซล

2. การออกแบบและคำนวณอนุพันธ์ของคาร์บาโซลโดยใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า สมบัติการคายแสงของโมเลกุลโอลิโกเมอร์ในระดับ ไดเมอร์ และไตรเมอร์ มีความสามารถในการเรืองแสงไปได้เทียบเท่ากับโมเลกุลในระดับพอลิเมอร์ได้ และพบว่าอนุพันธ์ของคาร์บาโซลเมื่อโคพอลิเมอร์เชชันกับโมเลกุลไทโอพีน ประสิทธิภาพในการเรืองสียจะดีขึ้น โดยทางนักวิจัยมีความสนใจในการที่จะออกแบบโมเลกุลอนุพันธ์ของคาร์บาโซล และพร้อมกันนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์คาร์บาโซล (ดังแสดงในรูปที่ 8) ต่อไป โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 8 แสดงโครงสร้างของอนุพันธ์คาร์บาโซล เมื่อ R = H, Br, CHO และ NO₂

2.1 การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของอนุพันธ์ของคาร์บาโซลโดยระเบียบวิธีทางสเปกโทรสโกปี

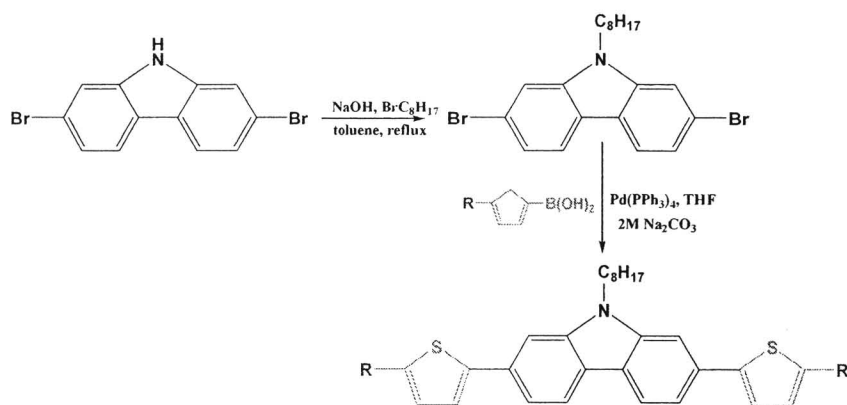
ข้อมูลที่ได้จากการออกแบบและคำนวณอนุพันธ์ของคาร์บาโซลโดยใช้ระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม โดยการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างคอนฟอร์เมชันและอิเล็กทรอนิกส์ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัม บอกให้เราทราบว่าเมื่อเราเพิ่มหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง R สมบัติในการเรืองแสงของสารจะมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ดังนั้นเราจึงได้ทำการสังเคราะห์อนุพันธ์ของคาร์บาโซล โดยหมู่แทนที่ที่สังเคราะห์ประกอบด้วย R = H, Br, CHO และ NO₂ (ดังแสดงในรูปที่ 9) ดังปฏิกิริยาที่แสดงในข้างล่าง

2.1.1 วิธีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของคาร์บาโซล

ใช้ปฏิกิริยา Suzuki reaction ระหว่าง 2,7-Dibromo-9-ocyl-carbazole กับ 5-R-2-Thienylboronic acid โดยมีวิธีการสังเคราะห์อย่างแสดงในข้างล่าง

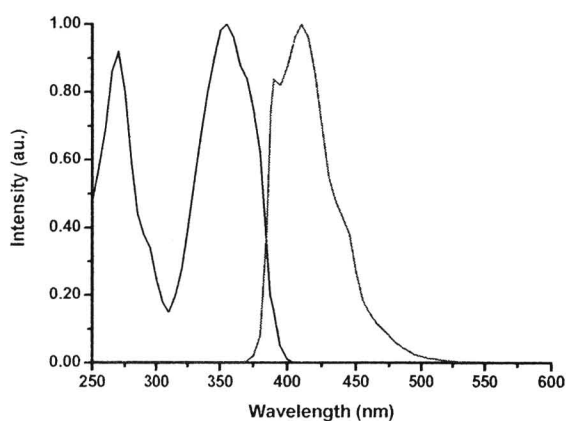
นำ 2,7-Dibromo-9-ocyl-carbazole (0.0007 mol), 5-R-2-Thienylboronic acid (0.00156 mol), Pd(PPh₃)₄ (0.0144 mol, 6 mol%), และสารละลาย 2 M Na₂CO₃ (46 mmol) ละลายใน THF แล้ว reflux ภายใต้สภาวะ N₂ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำ 150 มล. และ CH₂Cl₂ 150 มล. ล้างชั้นของสารอินทรีย์ที่ถูกระบายออกมาด้วยน้ำ 150 มล. ตามด้วยน้ำเกลือ 100 มล. แล้วกำจัดน้ำด้วย anhydrous Mg₂SO₄ กรองและกำจัดตัวทำละลายออก ทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการ

คอลัมน์โครมาทอกราฟี (silica gel eluting with hexane) ได้ผลึก นำสารที่สังเคราะห์ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีต่อไป



รูปที่ 9 แสดงการสังเคราะห์อนุพันธ์คาร์บาโซล เมื่อ R = H

สำหรับการศึกษาสมบัติการดูดกลืนและเปล่งแสงของอนุพันธ์ของคาร์บาโซลด้วยเครื่อง Spectrophotometer โดยการละลายสารอนุพันธ์ของคาร์บาโซลในสารละลายไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) แล้วพิจารณาสมบัติการดูดกลืนและเปล่งแสง ดังแสดงในรูปที่ 10 จะเห็นได้ว่าเมื่อ ค่าการดูดกลืนและเปล่งแสงของอนุพันธ์ของคาร์บาโซล มีค่าเท่ากับ 355 และ 410 nm ตามลำดับ สารแสดงความสามารถคายแสงในช่วงสีน้ำเงิน ซึ่งหัวข้อต่อไปเราจะทำการศึกษาผลของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง R ว่ามีผลต่อค่าการดูดกลืนและคายแสงโดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม เพื่อที่จะหาว่าโมเลกุลตัวไหนน่าที่จะทำการสังเคราะห์ต่อไป เพื่อเป็นการประหยัดทั้งเวลา ค่าใช้จ่ายและได้สารที่มีประสิทธิภาพที่ดีตามที่เรากำลังต้องการต่อไป



รูปที่ 10 แสดง Absorption (เส้นสีดำ) และ Fluorescence spectrum (เส้นสีแดง) ของอนุพันธ์ของคาร์บาโซล เมื่อ R=H

2.1.2 การศึกษาผลของหมู่แทนที่ระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม

ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของอนุพันธ์คาร์บาโซล (ดังแสดงในรูปที่ 8) เพื่อเป็นข้อมูลก่อนที่จะทำการสังเคราะห์ โดยพิจารณาสมบัติการดูดกลืนพลังงานแสงและค่าการคายแสง ว่าเมื่อโมเลกุลของอนุพันธ์คาร์บาโซลที่ถูกปิดด้วยหมู่แทนที่ชนิดต่าง ๆ จะมีผลต่อสมบัติการคายแสงอย่างไร โดยหมู่แทนที่ที่ทำการพิจารณาประกอบไปด้วย R = H, Br, CHO และ NO₂ ระเบียบวิธีที่ใช้ในการศึกษาคือ ใช้ระเบียบวิธี Density functional theory (DFT) ชนิด PBE0 และ TD-PBE0 ที่เบซิทเซต def2-TZVPP ทำการศึกษาที่สภาวะพื้นและสภาวะถูกกระตุ้น ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม TURBOMOLE เวอร์ชัน 5.10

ตารางที่ 5 แสดงการคำนวณสมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติการคายแสงและ oscillator strength ของอนุพันธ์คาร์บาโซล ด้วยระเบียบวิธี PBE0 และ TD-PBE0 ที่เบซิทเซต def2-TZVPP เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองกับผลจากการคำนวณพบว่า ผลจากการคำนวณสมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติการคายแสงให้ค่าพลังงานเป็น 362.87 และ 3.05 nm สำหรับค่าการดูดกลืนแสงและสมบัติการคายแสงตามลำดับ ซึ่งจะเห็นให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลอง แสดงว่าระเบียบวิธีที่เราใช้ในการศึกษานี้เหมาะสมที่จะให้สำหรับโมเลกุลของอนุพันธ์คาร์บาโซล เมื่อพิจารณาอนุพันธ์คาร์บาโซลที่ไม่ถูกปิดโครงสร้างด้วยหมู่แทนที่ชนิดต่าง ๆ พบว่า อนุพันธ์คาร์บาโซล ที่ถูกปิดโครงสร้างด้วยคาร์บาโซลด้วย R = H, Br, CHO และ NO₂ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดกลืนแสงและคายแสงเลื่อนไปทางแถบสีแดง (Redshift) ดังแสดงในตารางที่ 5 เรียงลำดับได้ดังนี้ ดังนี้ H > Br > CHO > NO₂ และมีค่า oscillator strength เพิ่มขึ้น เรานำค่าที่ได้มาทำนายค่าครึ่งชีวิตในการคายแสงเพื่อจะอธิบายประสิทธิภาพในการคายแสง โดยที่สารที่มีประสิทธิภาพในการคายแสงที่ดีควรต้องมีค่าครึ่งชีวิตในการคายแสงน้อย เนื่องด้วยการที่ค่าครึ่งชีวิตมีค่าน้อยแสดงถึงโมเลกุลไม่เกิดหลายขั้นตอน ไม่ทำให้เกิดการสูญเสียของพลังงานในขั้นตอนการ relaxation ค่าครึ่งชีวิตในการคายแสงคำนวณได้โดยใช้สมการ ดังแสดง

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

เมื่อ คือ E_{Flu} ค่าพลังงานการคายแสง, f คือค่า Oscillator strength

จากค่าครึ่งชีวิตในการคายแสงได้ดังนี้ R = H มีค่าครึ่งชีวิตเป็น 1.83 ns ในขณะที่หมู่แทนที่อื่นมีค่าเป็น 1.70, 1.97 และ 2.20 ns แสดงให้เห็นว่าการที่อนุพันธ์คาร์บาโซลถูกปิดโครงสร้างด้วยหมู่แทนที่ชนิด Electron withdrawing group (EWG) เช่น CHO และ NO₂ จะมีผลทำให้ค่าการดูดกลืนแสงและสมบัติการคายแสงลดลงอย่างมาก แต่ไม่ได้เพิ่มประสิทธิภาพในการคายแสง ในขณะที่ หมู่แทนที่ชนิด Electron donating group (EDG) เช่น Br และ NH₂ จะมีผลทำให้ค่าการดูดกลืนแสงและสมบัติการคายแสงลดลง และเพิ่มประสิทธิภาพในการคายแสง ซึ่งจากข้อมูลสามารถนำไปเสนอในการสังเคราะห์โมเลกุลชนิดใหม่ต่อไป

ตารางที่ 5. แสดงสมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติการคายและ oscillator strength ของอนุพันธ์คาร์บาโซล โดยเปรียบเทียบระหว่างอนุพันธ์คาร์บาโซล ที่ไม่ถูกปิดโครงสร้างด้วยหมู่แทนที่ชนิดต่างๆ

Electronic transitions	E _{ex} (eV)	E _{ex} (nm)	f	Wave function composition
R=H				
Absorption				
S ₀ →S ₁	3.42	362.87	1.2053	H→L(96.7%)
S ₀ →S ₅	4.47	277.63	0.1080	H-1→L+1(67.3%), H→L+3(19.5%)
Expt.	3.49	355		
Fluorescence				
S ₁ →S ₀	3.05	405.98	1.3560	H→L(97.6%)
Expt.	3.02	410		
R=Br				
Absorption				
S ₀ →S ₁	3.30	375.92	1.4444	H→L(97.1%)
S ₀ →S ₄	4.14	299.11	0.0983	H-1→L(75.0%), H→L+1(21.8%)
Fluorescence				
S ₁ →S ₀	2.93	423.04	1.5785	H→L(97.7%)
R=CHO				
Absorption				
S ₀ →S ₁	3.00	413.47	1.4477	H→L(98.0%)
S ₀ →S ₃	3.51	352.91	0.0771	H-1→L(95.2%)
Fluorescence				
S ₁ →S ₀	2.72	456.01	1.5812	H→L(98.3%)
R=NO ₂				
Absorption				
S ₀ →S ₁	2.74	452.82	1.3192	H→L(98.3%)
S ₀ →S ₅	3.74	331.30	0.1125	H-2→L(97.5%)
Fluorescence				
S ₁ →S ₀	2.55	486.15	1.6105	H→L(98.1%)

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. บทความวิจัย (Research article) 3 เรื่อง
 1. ชื่อเรื่อง Understanding on Absorption and Fluorescence Electronic Transitions of Carbazole-Based Conducting Polymers
วารสาร Theoretical Chemistry Accounts 2010, 125: 35-44.
 2. ชื่อเรื่อง Effects of the CN and NH₂ substitutions on the geometrical and optical properties of model vinylfluorenes, based on DFT calculations
วารสาร Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 2010, 939: 75-81.
 3. ชื่อเรื่อง Absorption and Emission Spectra of Methoxy Substituted Cinnamates Investigated Using the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method.
วารสาร Journal of Chemical Physics 2009, 131: 224306.
2. นิสิตระดับปริญญาตรี สำเร็จการศึกษา ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี) ปีการศึกษา 2552
จำนวน 2 คน
 1. นายเอกชัย ปัญญาธรากร
 2. นางสาวศิริกุล ทาระกา
3. นิสิตระดับปริญญาโท สำเร็จการศึกษา ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี) ปีการศึกษา 2552 จำนวน 2 คน
 1. นางสาวมาลินี พรหมขัติแก้ว
 2. นางสาวสุภาวรัตน์ ฝลिनยศ