

การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่ม
ไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์

A THEORETICAL STUDY OF PHOTOPHYSICAL
PROPERTY OF TRICOUMARIN-PYRIDINES FOR OLEDs



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ปีการศึกษา 2561
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A THEORETICAL STUDY OF PHOTOPHYSICAL
PROPERTY OF TRICOUMARIN-PYRIDINES FOR OLEDs



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG


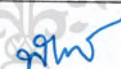
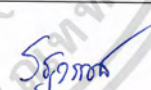
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2018
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์
-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์
A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs

ชื่อนักศึกษา นางสาวพิชญานิน รุ่งบำรุง รหัสนักศึกษา 58050515
นางสาววิมลสิริ ศรีโพธิ์ชัย รหัสนักศึกษา 58050543

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา เคมี
ปีการศึกษา 2561
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.รฐวรธรณ์ แดงเงิน

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2561

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.การุณย์ สาดอ่อน ประธานกรรมการ	
ดร.พัชราภรณ์ วีระชวณะศักดิ์ กรรมการ	
ดร.รฐวรธรณ์ แดงเงิน กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีน สำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพิชญานิน รุ่งบำรุง รหัสนักศึกษา 58050515 นางสาววิมลสิริ ศรีโพธิ์ชัย รหัสนักศึกษา 58050543
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.รชฏวรินทร์ แดงเงิน

บทคัดย่อ

สารเรืองแสงสีน้ำเงินมีประสิทธิภาพต่ำและอายุการใช้งานที่น้อยกว่าสารเรืองแสงสีอื่น ๆ งานวิจัยนี้จึงเป็นการจำลองโครงสร้างของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ เนื่องจากคูมารินมีกลุ่มสารเรืองแสง ที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่และเกิดการเรืองแสงขึ้นสำหรับใช้งานในด้าน Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) สารประกอบไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2, 4 และ 6 ยังช่วยให้ระบบสามารถทนความร้อนได้ดีและสามารถเพิ่มระบบ π -คอนจูเกต เพื่อให้ได้สีที่ต้องการ ในการศึกษาทางทฤษฎีจะศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีควอนตัม โดยศึกษาโครงสร้างด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ทั้งในระบบแก๊ส (Gas phase) และระบบสารละลายคลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) เพื่อเปรียบเทียบผลของหมู่แทนที่และการดูดกลืนแสง พบว่าการคำนวณด้วย TD-B3LYP/6-31G* ให้ค่าความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองทางปฏิบัติมากที่สุด และจำนวนหน่วยของคูมารินที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการเลื่อนไปทางแดง (Red shift) หรือผลต่างของระดับพลังงาน (Band gap energy) จาก HOMO และ LUMO มีค่าลดลง นอกจากนี้การศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่พบว่าเมื่อแทนที่ด้วยหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอน จะเกิดการเลื่อนไปทางน้ำเงิน (Blue shift) หรือผลต่างของระดับพลังงาน (Band gap energy) จาก HOMO และ LUMO มีค่าเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : คูมาริน ฟลูออเรสเซนต์ ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ ไพริดีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs
Students	Miss Pichayanin Rewbamrung Student ID 58050515 Miss Wimolsiri SriPOCHAI Student ID 58050543
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2018
Advisor	Dr. Rathawat Daengngern

Abstract

Organic light emitting diodes (OLEDs) giving fluorescence have been intensively studied. Most of blue fluorescence spectra might show inherently low efficiency and short lifetime. Since substituted coumarin combined with the pyridine moieties play a significant role in making these structures more stable caused by electronic delocalization on their electronic structures. Substituted-pyridine (different coumarin moieties) can be used to improve efficiency of thermal stability and added π -conjugated rings for fluorescence tuning. In this work, 2,4,6-tricoumarin-pyridine and their derivatives have been systematically investigated using DFT calculations. Our results revealed that the simulated UV/Vis spectrum at TD-B3LYP/6-31G* level of theory gives a good agreement with the experimental data. Increasing more substituted coumarin units gives red-shifted emission or lower band gap energy from HOMO to LUMO and electron donor substitution groups give blue-shifted emission or higher band gap energy from HOMO to LUMO.

Keywords: Coumarin, Fluorescence, Organic light emitting diode, Pyridine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยการเอื้อเฟื้อข้อมูลที่เป็นประโยชน์ และความร่วมมือต่าง ๆ ของหลายท่าน ซึ่งให้การสนับสนุนผู้วิจัยตั้งแต่เริ่มต้นงานวิจัยจนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.รัฐวรรณ แดงเงิน อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษนี้ ที่กรุณาได้รับเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาให้แก่ผู้วิจัย รวมทั้งสละเวลาให้คำแนะนำและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับแนวทางการทำวิจัย การปรับปรุงงานวิจัยและการนำเสนองานวิจัยนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ท่านคอยชี้แนะทำให้ผู้วิจัยได้รับข้อมูลที่ครบถ้วน และสามารถนำมาใช้วิเคราะห์ วางแผนรวมทั้งแผนงานต่าง ๆ ทำให้สรุปข้อมูลได้อย่างราบรื่นซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมาก ตลอดจนผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.การุณย์ สาดอ่อน และ ดร.พัชรภรณ์ วีระชวณะศักดิ์ ซึ่งเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษฉบับนี้ที่ให้คำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ เพื่อให้งานวิจัยมีความถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ: เนคเทค ที่ให้การสนับสนุนทรัพยากรการคำนวณจากภาคีโครงสร้างพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science URL: <http://www.e-science.in.th> เพื่อเป็นเครื่องมือในการทำงานวิจัย ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยบรรลุตามวัตถุประสงค์ที่กำหนดไว้ได้อย่างครบถ้วน

ขอขอบคุณผู้ที่เกี่ยวข้องทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวนามไว้ในที่นี้ ที่กรุณาสละเวลาเอื้อเฟื้อข้อมูลและให้ความร่วมมือในด้านต่าง ๆ ที่มีส่วนช่วยในการจัดทำโครงการพิเศษฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ คุณค่าอันพึงมีจากโครงการพิเศษฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นเครื่องบูชาพระคุณให้แก่บิดา มารดา อาจารย์ทุกท่าน ผู้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และวางรากฐานการศึกษาแก่ผู้วิจัย

พิชยานิน รั้วบำรุง
วิมลสิริ ศรีโพธิ์ชัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป	ช
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	7
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 หลักการเรืองแสงของโมเลกุล.....	8
2.2 Light absorption	9
2.3 Fluorescence.....	10
2.4 อิทธิพลของตัวทำละลาย	10
2.5 ทบทวนวรรณกรรม.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	13
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	15
4.1 ทาระเบียวิธีการคำนวณที่เหมาะสมในการคำนวณ	15
4.2 จำนวนโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น	17
4.2.1 มุมพันธะ	18
4.2.2 ความยาวพันธะ.....	19
4.2.3 มุมไดฮีดรัล.....	20
4.3 อิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน.....	21
4.3.1 UV/Vis absorption.....	22
4.3.2 Fluorescence	23
4.4 อิทธิพลของหมู่แทนที่.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่รวบรวมไว้สำหรับใช้ในการเรียนการสอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
4.4.1 UV/Vis absorption	25
4.4.2 Fluorescence	25
4.5 ผลต่างพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล	26
4.5.1 ผลต่างพลังงานที่สภาวะพื้นและสภาวะกระตุ้น	26
4.5.1.1 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของ อิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน	26
4.5.1.2 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของ อิทธิพลของหมู่แทนที่	28
4.5.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล	30
4.5.3 ผลต่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล	33
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	35
เอกสารอ้างอิง	36
ภาคผนวก	38
ภาคผนวก ก	39
ภาคผนวก ข	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบระหว่างระเบียบวิธี TD-B3LYP, TD-M06 และ TD-PBE0 ของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่.....	16
4.2 แสดงขนาดของมุมของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส.....	18
4.3 แสดงค่าความยาวพันธะของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส	19
4.4 แสดงขนาดมุมไดฮีดรัลของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส	21
4.5 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A, 1B และ 1C	23
4.6 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A, 1B และ 1C	23
4.7 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A, 1D และ 1E	25
4.8 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A, 1D และ 1E	26
4.9 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโครงสร้าง 1A, 1B, 1C, 1D และ 1E ในสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นในระบบแก๊ส.....	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงองค์ประกอบของจอ OLEDs	2
1.2 คูมาริน (Coumarin)	3
1.3 ไพริดีน (Pyridine).....	3
1.4 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี)	4
1.5 แสดงโครงสร้าง (1A) 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (1B) 2,6-ไดคูมาริน-ไพริดีน และ (1C) 2-คูมาริน-ไพริดีน	5
1.6 แสดงโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่ (1A) ไฮโดรเจน (1D) เมทอกซี และ (1E) เมทิล.....	6
2.1 Jablonski diagram.....	8
2.2 ทฤษฎีวงล้อสี่	9
2.3 แสดงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ6.....	12
3.1 โครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน	13
3.2 โปรแกรม GaussView 5.0.....	13
3.3 โปรแกรม Gaussian 09W	14
4.1 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วย Unit 1-3 (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน, เมทิลและเมทอกซี).....	17
4.2 แสดงมุมไดฮีดรัลของแต่ละหน่วย	20
4.3 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของ โครงสร้าง 1A (3 units), 1B (2 units) และ 1C (1 unit) ตามลำดับ	22
4.4 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของ โครงสร้าง 1A, 1D และ 1E ตามลำดับ	24
4.5 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A, 1B และ 1C ในระบบแก๊ส.....	27
4.6 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A, 1B และ 1C ในระบบแก๊ส.....	28
4.7 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A, 1D และ 1E ในระบบแก๊ส.....	29
4.8 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A, 1D และ 1E ในระบบแก๊ส.....	30
4.9 แสดงผลต่างออร์บิทัลเชิงมุมของโครงสร้าง 1A-1E ในระบบแก๊ส.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานเพื่อการศึกษานานาชาติเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
1A	2,4,6-Tricoumarin-pyridine
1B	2,6-Dicoumarin-pyridine
1C	2-Coumarin-pyridine
1D	2,4,6-Tricoumarin-pyridine substituted with methoxy at C-7 on third coumarin unit
1E	2,4,6-Tricoumarin-pyridine substituted with methyl at C-7 on third coumarin unit
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
LED	Light Emitting Diode
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
IR	Infrared spectroscopy
^1H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
ESI-Mass analysis	Electrospray Ionization Mass analysis
DFT	Density Functional Theory
nm	Nanometer
λ	Wavelength
λ_{max}	Maximum wavelength
ϕ_f	Fluorescence quantum yield
ϵ_{max}	Maximum extinction coefficient
A	Absorbance
ϵ	Molar absorptivity
l	Light distance
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbita
HBO	2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole
NBD	4-Nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
$\Delta\lambda$	Defference of wavelength between calculated and experimental data

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

eV	Electron volt
R	Substituents i.e., hydrogen, methyl and methoxy
MOs	Molecular Orbitals
S ₀	Ground state
S ₁	Excited state
[a]	Gas phase
[b]	Chlorobenzene phase
NIR	Near-Infrared



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

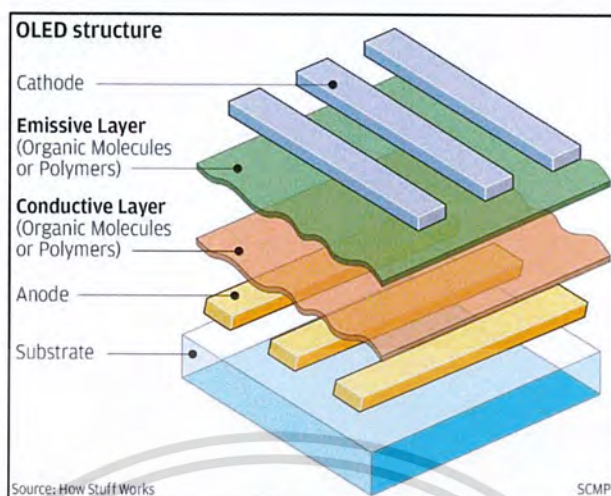
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการนำเทคโนโลยีมาพัฒนาจอแสดงผลของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น จอโทรทัศน์ จอคอมพิวเตอร์และสมาร์ทโฟนให้มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น เพื่อให้ได้ภาพและสีที่คมชัดสว่างสดใส รวมถึงในแง่ของการประหยัดพลังงานอีกด้วย เมื่อหลายปีที่ผ่านมาจอแสดงผลเทคโนโลยีไดโอดเรืองแสงที่เป็นสารอินทรีย์ Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) เริ่มเข้ามามีบทบาทมากขึ้น เพื่อทดแทนจุดด้อยของเทคโนโลยีแบบเก่า เช่น จอแสดงผลแบบ Light Emitting Diodes (LEDs) โดยเทคโนโลยี OLEDs มีจุดเด่นคือ จอแสดงผลจะมีลักษณะคล้ายแผ่นฟิล์ม มีความบางและน้ำหนักเบามากขึ้น มีสารอินทรีย์เป็นส่วนประกอบที่ทำให้เกิดการเรืองแสงในไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ ซึ่งสามารถเปล่งแสงได้เองเมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้า เรียกว่า กระบวนการอิเล็กโทรลูมิเนสเซนส์ (Electroluminescence) สามารถช่วยลดขั้นตอนการทำงานที่ซับซ้อนลงไป เช่น ไม่จำเป็นต้องใช้ Backlight ในการฉายแสงด้านหลังจอแสดงผล ทำให้ประหยัดแสงในจุดที่เป็นสีดำและช่วยแสดงภาพที่เป็นสีดำได้คมชัดมากขึ้น จึงทำให้จอแสดงผล OLEDs สามารถประหยัดพลังงานของอุปกรณ์และประหยัดค่าไฟได้ รวมทั้งจอ OLEDs มีมุมมองที่กว้าง 180 องศาประกอบกับความหนาที่น้อยกว่าจอแสดงผลแบบเก่า เช่น LCD และ LED ทำให้สามารถแสดงภาพในขณะที่จอโค้งงอได้ การผลิตไดโอดประเภทที่มีชั้นสารเรืองแสงเป็นสารประกอบอินทรีย์มีค่าใช้จ่ายน้อยกว่าหลอดไดโอดเรืองแสงที่เป็นสารอนินทรีย์ ทำให้ต้นทุนในการผลิตต่ำลง

ซึ่งหลักการทำงาน OLEDs นั้น เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าผ่านขั้วแคโทดและแอโนด กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขั้วแคโทดจะรับอิเล็กตรอนจากแหล่งพลังงานทำให้ Emissive Layer มีประจุลบ ในขณะที่ขั้วแอโนดจะมีอิเล็กตรอนหลุดออกมาและกลายเป็นหลุมประจุบวก โดยหลุมประจุบวกสามารถเคลื่อนที่ได้มากกว่าอิเล็กตรอนจึงเกิดการกระโดดข้ามจาก Conductive Layer ไปยัง Emissive Layer เมื่อหลุมที่มีประจุบวก (Hole) เจอกับอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอีกครั้งจะเกิดการระเบิดพลังงานออกมาเป็นอนุภาคของแสง เรียกว่า โฟตอน ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นหลายครั้งในหนึ่งวินาที และ OLEDs จะเปล่งแสงอย่างต่อเนื่อง ตราบเท่าที่กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



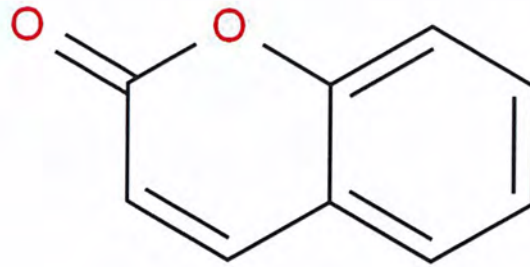
รูปที่ 1.1 แสดงองค์ประกอบของจอ OLEDs [1]

โดยสารเคมีที่ใช้เคลือบ Emissive Layer มีหลากหลายชนิด ขึ้นอยู่กับช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการให้เกิดสี โดยองค์ประกอบหลักจะมีหมู่เรืองแสงหรือ Fluorophore ที่มักประกอบด้วยโครงสร้างอะโรมาติกหรือมีลักษณะเป็นวงมีจำนวนพันธะ π มาก เพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน และเกิดการเรืองแสงออกมา

จากสารเรืองแสงอินทรีย์ที่นำมาใช้มีหลากหลายชนิดมาก อาทิเช่น Polyfluorene Flavine Rhodamine Curcumin Thioindigo Coumarin ฯลฯ

คูมาริน (Coumarin; $C_9H_6O_2$) เป็นสารเรืองแสงอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว คูมารินจัดเป็น Lactoneglycosides สารกลุ่มนี้มักจะเรืองแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตได้สีต่าง ๆ มีฤทธิ์ป้องกันการแข็งตัวของเลือด รักษาโรคหอบหืด ลดภาวะการบวมน้ำเหลือง อนพันธ์ของคูมารินเป็นสารประกอบทางชีวภาพมีสารหลายชนิดได้รับการยอมรับว่าเป็นโครงสร้างที่โดดเด่นในด้านการวิจัยยาและเซ็นเซอร์วงจรอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งวงคูมารินแลคโตน (Coumarinlactone หรือ Coumarin) ยังประกอบด้วยพันธะคู่ที่มีระบบ π -คอนจูเกต มีสารประกอบคูมารินที่มีสมบัติจำเพาะเพิ่มขึ้นจำนวนมากอันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน นี่ทำให้เกิดสารที่มีประโยชน์ในเทคโนโลยีด้านต่าง ๆ โดยคูมารินนั้นมักเป็นที่รู้จักใน Organic fluorescent chromophores และยังมีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น Laser Dyes, Fluorescent pH Indicators, Selective Turn-On Fluorescent Sensor For Material Ions, Liquid Crystal และ OLEDs เนื่องจากลักษณะของคูมารินนั้นมี emission yield ที่สูง มี Photostability ที่ดีมากและมีการขยายช่วงของสเปกตรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.2 คูมาริน (Coumarin)

ไพริดีน (Pyridine; C_5H_5N) เป็นสารประกอบอินทรีย์เป็นสารประกอบ Heterocyclic หกตัวที่มีอะตอมไนโตรเจนเฮเทอโร สามารถถือได้ว่าเป็นสารประกอบที่โมเลกุลเบนซีน (CH) เบนซีนถูกแทนที่ด้วย N ดังนั้นจึงเรียกว่าไนโตรเจนเบนซีนเป็นของเหลวที่ไม่มีสีหรือเป็นสีเหลืองและมีกลิ่นเหม็น Pyridine และ Homologues พบในทาร์, ถ่านหิน, น้ำมันดิบ, น้ำมันหินดินดานและปิโตรเลียม Pyridine ใช้เป็นสารทำลายสำหรับสีและยาง ใช้เป็นสารตัวกลางในการผลิตเภสัชภัณฑ์ สีย้อม สารกำจัดศัตรูพืช การตกแต่งสิ่งทอและสารเคมีอื่น ๆ รวมทั้งใช้เป็นสารแต่งกลิ่น



รูปที่ 1.3 ไพริดีน (Pyridine)

สารประกอบไพริดีน (Pyridine) ที่มีหมู่แทนที่ได้รับความนิยมสนใจอย่างมากในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา เนื่องจากเหมาะสมกับทางด้านเภสัชกรรมต่าง ๆ ทำให้เป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์สารประกอบไพริดีนที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2 4 และ 6 นอกจากนี้การมีความเสถียรทางอุณหภูมิตีดีมากของสารประกอบดังกล่าวยังได้รับความนิยมในการทำงานเป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์โพลิเมอร์บางและ Organometallic polymers โดยเฉพาะอย่างยิ่งหมู่แทนที่ที่เป็นวงคอนจูเกตที่ตำแหน่ง 2 และ 6 ของไพริดีนนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

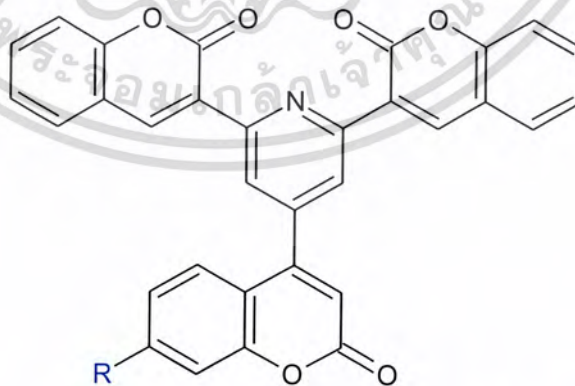
รีตินที่อยู่ตรงกลางจะสร้าง Nanoscale supramolecular architectures ซึ่งในจุดที่สำคัญต่าง ๆ ของทั้งคูมารินและไพริดีนในสารฟอสโฟอิมินทรีย์และเซลล์แสงอาทิตย์นั้นคุ่มค่าที่จะนำระบบ Heterocyclic ทั้งสองระบบมารวมกันในสารประกอบแบบ Single hybrid จากการสังเคราะห์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ทำการสังเคราะห์คูมารินที่ไปแทนที่ไพริดีนรูปแบบต่าง ๆ ซึ่งสารประกอบทั้งหมดได้ถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และยืนยันด้วย IR ^1H NMR และ ESI-Mass analysis เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพเชิงแสงของโครงสร้างสารประกอบ

ในโครงการพิเศษนี้ได้ศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ โดยการใช้คอมพิวเตอร์ในการคำนวณทางเคมีควอนตัม เพื่อศึกษาสมบัติการเรืองแสงของสารประกอบนี้ เพื่อสามารถเป็นข้อมูลในการเป็นตัวเลือกในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และใช้เป็นข้อมูลศึกษาในโครงสร้างโมเลกุลหรือสารประกอบที่คล้ายคลึงกันได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

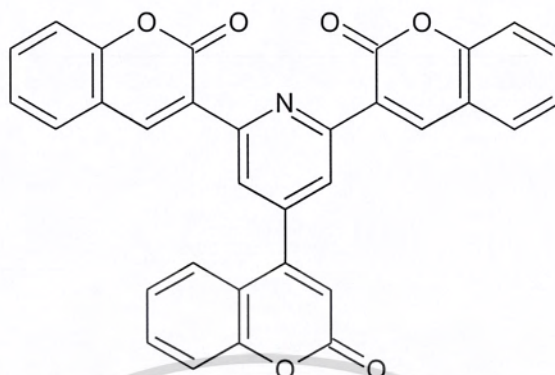
- 1.2.1 เพื่อศึกษาระเบียบวิธีที่ให้ผลสอดคล้องกับการทดลอง โดยเปรียบเทียบกับการคำนวณทางทฤษฎี
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสมบัติเชิงแสงที่สภาวะกระตุ้นของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน



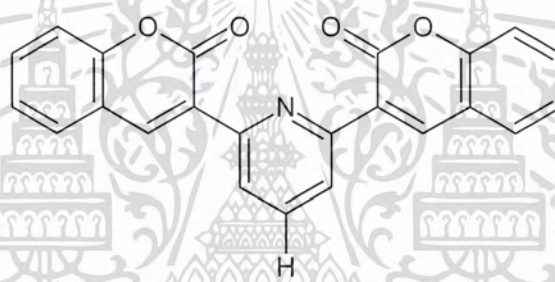
รูปที่ 1.4 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

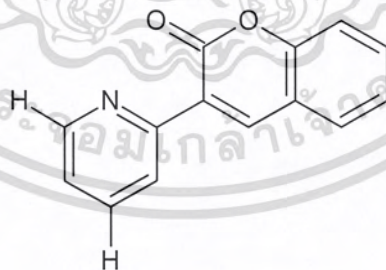
1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของจำนวนหน่วยโมเลกุลคูมารินที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง



1A



1B

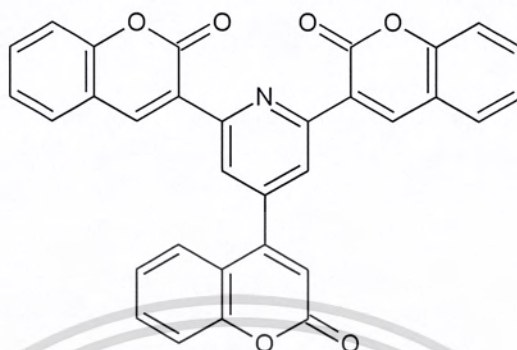


1C

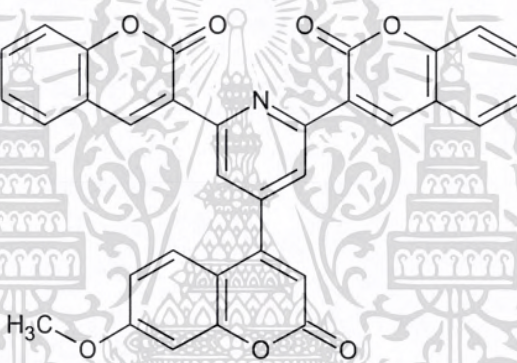
รูปที่ 1.5 แสดงโครงสร้าง (1A) 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน (1B) 2,6-ไดคูมาริน-ไพริดีน และ (1C) 2-คูมาริน-ไพริดีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

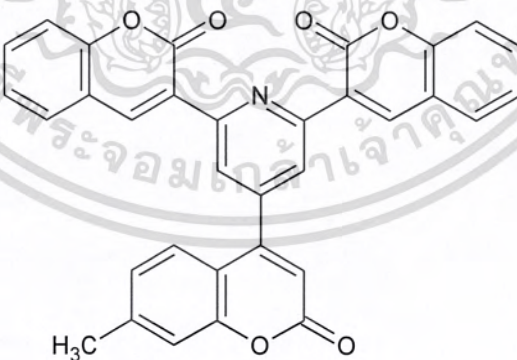
1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ตำแหน่งที่ C-7 ในโมเลกุลคูมารินที่มีผลต่อ Optical band gap



1A



1D



1E

รูปที่ 1.6 แสดงโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่ (1A) ไฮโดรเจน (1D) เมทอกซี และ (1E) เมทิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) 3 วิธีคือ B3LYP, M06 และ PBE0 ทั้งในระบบแก๊สและระบบสารละลาย คลอโรเบนซีนของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพรีดีน
- 1.3.2 ศึกษาในระบบแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติเชิงแสงจากหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันในตำแหน่ง C-7 เช่น เมทิลและเมทอกซี

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถทำนายผลจากการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ก่อนปฏิบัติการทดลองสังเคราะห์จริงในห้องปฏิบัติการ หรือยืนยันผลการทดลองที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ได้
- 1.4.2 สามารถให้ข้อมูลสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงเพื่อเป็นแนวทางในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และสามารถใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับการศึกษาเพิ่มเติมในโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน
- 1.4.3 สามารถลดค่าใช้จ่ายจากการทดลองที่ผิดพลาด ทำให้ไม่สูญเสียสารเคมีอย่างสูญเปล่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

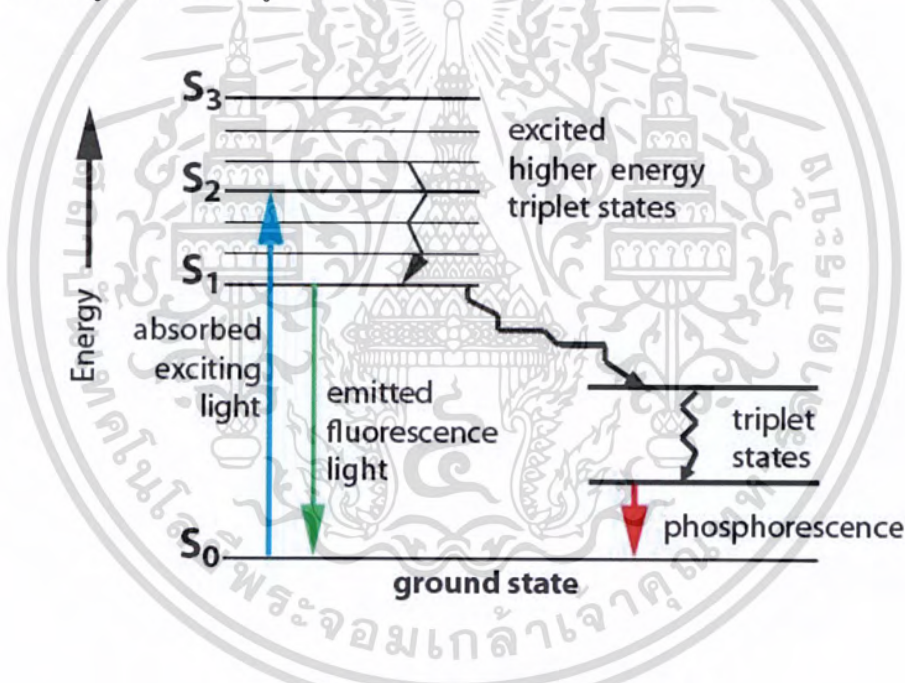
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการเรืองแสงของโมเลกุล

Electroluminescence เป็นการเรืองแสงที่เกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้า เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานไฟฟ้าจะเกิดการดูดกลืนและคายพลังงานส่วนเกินออกมา

การเรืองแสง (Fluorescence) ของโมเลกุลเกิดขึ้นตาม Jablonski diagram ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงาน อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นขึ้นไปยังสถานะกระตุ้นซึ่งเป็นระดับพลังงานที่สูงกว่า เกิดการดูดกลืนพลังงาน (Absorption)



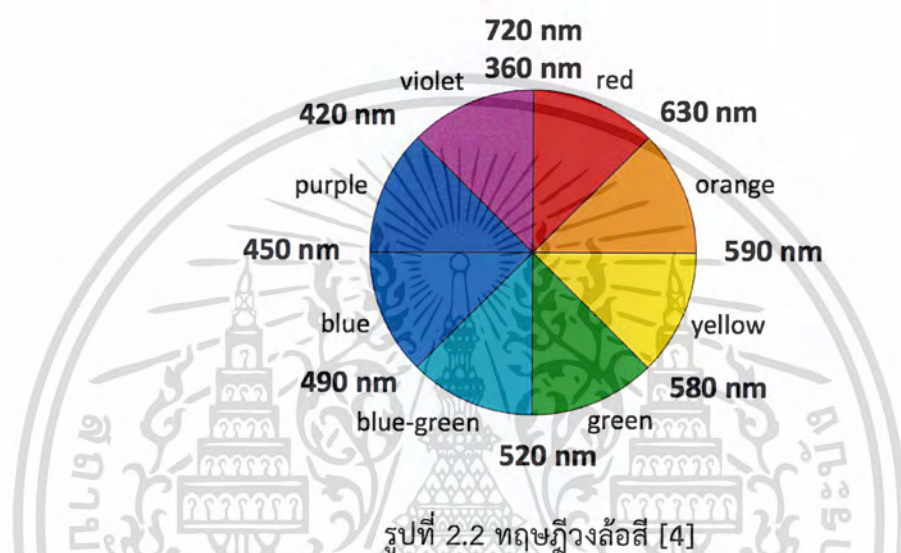
รูปที่ 2.1 Jablonski diagram [2]

หลังจากนั้นจะเกิดปรากฏการณ์ Vibrational relaxation คือ เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นอิเล็กตรอน จะเกิดการสั่นและสูญเสียพลังงานออกไป ทำให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนโมเลกุลลดต่ำลงและเกิด Internal conversion หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจึงตกกลับสู่สถานะพื้นโดยเกิดการปลดปล่อย (Emission) พลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของแสง [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 Light absorption

การมองเห็นสีของสสารเกิดจากการที่สสารดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน ถ้าการดูดกลืนอยู่ในช่วง UV/Vis หรือที่ความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร จะมองเห็นสีที่อยู่ตรงข้ามของสีที่ถูกดูดกลืนตามทฤษฎีวงล้อสี (รูปที่ 2.2) หากเกิดการดูดกลืนทุกช่วงความยาวคลื่น UV-Vis จะมองเห็นสีดำและหากไม่เกิดการดูดกลืนจะมองเห็นเป็นสีขาว



หมู่โครโมฟอร์และออกโซโครม

สารที่ให้สีได้จะมีหมู่โครโมฟอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีลักษณะเฉพาะคือ มีระบบ π -คอนจูเกต ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่สลับไปมาได้ และเกิดการดูดกลืนแสงในช่วง UV/Vis จึงทำให้โมเลกุลนั้นมีสี

ออกโซโครมเป็นหมู่ที่มีอิทธิพลต่อโครโมฟอร์ โดยส่งผลต่อการเพิ่ม-ลดความยาวคลื่นหรืออาจส่งผลต่อปริมาณการดูดกลืนแสง มีทั้งหมด 4 ปรากฏการณ์ ได้แก่

1. Bathochromic shift หรือ Red shift เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางสเปกตรัมสีแดง ส่งผลให้มี λ_{\max} มากขึ้น
2. Hypsochromic shift หรือ Blue shift เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางสเปกตรัมสีน้ำเงิน ส่งผลให้มี λ_{\max} ลดลง
3. Hyperchromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่สารเกิดการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า ϵ_{\max} มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Hypochromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่สารเกิดการดูดกลืนแสงน้อยลง ส่งผลให้ค่า ϵ_{\max} ลดลง

2.3 Fluorescence

Quantum yield

Fluorescence quantum yield (ϕ_f) บ่งบอกถึงความสามารถในการเรืองแสง

$$\phi_f = \text{จำนวนโฟตอนที่คายพลังงาน} / \text{จำนวนโฟตอนที่ดูดกลืนพลังงาน}$$

ตัวอย่างเช่น $\phi_f = 0.80$ หมายถึงหลังจากการดูดกลืนของโฟตอน มีโมเลกุล 80 เปอร์เซ็นต์ที่สามารถปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบของการเรืองแสงได้ โดยสารที่ไม่เกิดการเรืองแสงจะมีค่า Quantum yield = 0

2.4 อิทธิพลของตัวทำละลาย

ชนิดของตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อการเกิด Red shift หรือ Blue shift ซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของตัวทำละลายและหมู่โครโมฟอร์ เมื่อเปลี่ยนเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วมากขึ้นจะทำให้เกิด Red shift หรือความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น [5] ความเข้มข้นของตัวทำละลายก็ส่งผลต่อค่าการดูดกลืนเช่นกัน โดยค่าการดูดกลืนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย ตามกฎของ Beer-Lambert

$$A = \epsilon cl$$

เมื่อ A = absorbance, ϵ = molar absorptivity และ l = light distance

2.5 ทบทวนวรรณกรรม

การศึกษาวิจัยโมเลกุลเรืองแสงในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ได้ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้โครงสร้างมีความเสถียรและสมบัติจำเพาะเจาะจงต่อการใช้งานมากขึ้นสำหรับใช้ประโยชน์ในหลากหลายด้าน เช่น Fluorescent probe สำหรับตรวจจับไอออน [6] Laser dyes [7] และไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คูมารินและอนุพันธ์มักมีการใช้งานในด้านชีววิทยาเป็นหลัก โดยกลุ่มผู้วิจัย Annenkov. et al. (2019) ได้ทำการพัฒนาคูมารินที่มีประสิทธิภาพเป็นสารเรืองแสงมาใช้ในวิธี Fluorescence quenching เพื่อตรวจสอบอันตรกิริยาของสารประกอบต่าง ๆ กับโปรตีน [9]

โพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ 6 มีการใช้งานในหลากหลายด้าน ส่วนมากมักเป็นการใช้งานเชิงสมบัติเชิงแสงโดยหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ 6 จะมีหน้าที่เสมือนเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนแก่ไนโตรเจนของวงโพริดีนเนื่องจากอยู่ในตำแหน่ง Ortho กับ Para โดยโพริดีนที่เกิดการคอนจูเกตกับ Heteroatom ที่มี Electron-donating resonance effects สามารถจัดอยู่ในประเภท Meropolymethine dye ซึ่งมีความน่าสนใจเป็นพิเศษเนื่องมาจากสมบัติ Solvatochromic คือความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออยู่ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน [10]

Manojai. et al. (2017) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางเชิงแสงของ 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole และอนุพันธ์เพื่อเป็นสีย้อมเรืองแสง โดยใช้การคำนวณทางคอมพิวเตอร์ Density Functional Theory (DFT) และ Time-dependent DFT (TD-DFT) โดยเลือกวิธีที่เหมาะสมคือ 6-311+G(d,p) เพื่อใช้ในการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดและทำนายผลการดูดกลืนแสง ซึ่งมีประโยชน์สำหรับการคัดเลือกสารประกอบและยังสามารถให้ข้อมูลเพิ่มเติมนอกเหนือจากการทำการทดลองได้ [11]

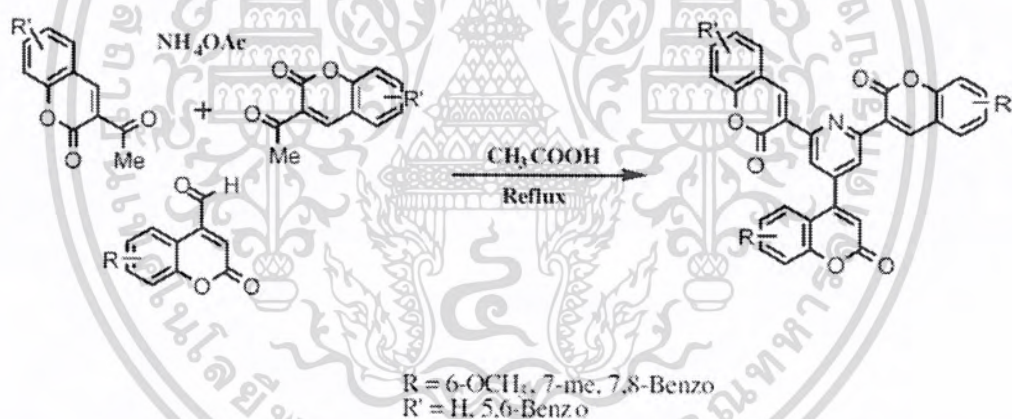
Daengngern. et al. (2015) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของ 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) และอนุพันธ์ที่สภาวะกระตุ้นของกระบวนการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างโมเลกุล พบว่า ในรูปของอินอล การดูดกลืนแสงของอนุพันธ์ของ HBO ที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอนเป็นหมู่แทนที่จะทำให้เกิดการ Red shift ซึ่งสัมพันธ์กับค่าผลต่างระหว่างพลังงาน HOMO และ LUMO ที่ต่ำกว่าโมเลกุล HBO ปกติ สำหรับการคายแสงจะเกิดในรูปของคีโต HBO ที่มีหมู่ให้และหมู่ดึงที่ตำแหน่งที่ 4 ของวงฟีนอลหรือมีหมู่ดึงที่ตำแหน่งที่ 6 บน Benzoxazole จะทำให้เกิด Blue shift [12]

Stane Pajk. (2014) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และสมบัติการเรืองแสงของอนุพันธ์ของ 7-(Diethylamino)coumarin ที่ไวต่อแสงในสภาพแวดล้อม พบว่า จากการทดลองสารประกอบที่มีโมเลกุลคูมารินเป็นหมู่ Fluorophore มี Photostability ที่ดีกว่า NBD fluorophore ซึ่งการมีสมบัติทางแสงที่ดี มีค่าสัมประสิทธิ์ Molar extinction และ Quantum yield ที่สูงจึงเหมาะสมเป็นตัวไวต่อแสงในสภาพแวดล้อม [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Tarsang. et al. (2016) ได้ทำการศึกษาการดูดกลืนแสงและการเรืองแสงของอนุพันธ์ของ benzobis(thiadiazole) ที่ทำให้ได้แสงช่วง NIR พบว่าการต่อแบบหัวต่อหางส่งผลให้มุมไดฮีดรัลเปลี่ยนแปลงประมาณ 1 องศา ในขณะที่การต่อแบบหางต่อหางส่งผลให้มุมไดฮีดรัลเปลี่ยนแปลงประมาณ 50 องศา ซึ่งทำให้เกิด Blue shift มากขึ้น [14]

กลุ่มผู้วิจัย Naik. et al. (2017) ได้ทำการสังเคราะห์โมเลกุลไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน โดยใช้สารตั้งต้น 4-Formyl coumarins และ Substituted 3-acetylcoumarin กับ Ammonium acetate ใน Acetic acid ทำการรีฟลักซ์และปั่นกวเป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง จากนั้นกรองผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ นำมาล้างด้วยเอทานอลเย็นและตามด้วยน้ำ ทำให้แห้งและตกผลึกซ้ำด้วยเมทานอลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ จากผลการทดสอบด้วยวิธี Thermal gravimetric analysis (TGA) พบว่าอนุพันธ์ของคูมารินสามารถทนความร้อนได้ดี มีการคำนวณน้ำหนักหายไปน้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 290-370 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเหมาะสมต่อการใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่อาจมีความร้อนเกิดขึ้น [15]



ภาพที่ 2.3 แสดงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบไพริดีนที่ถูกแทนที่ที่ตำแหน่ง 2,4 และ6

ปัญหาพิเศษนี้ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีของการเรืองแสงของโมเลกุล 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดหมู่ออกโซโครมเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนเพื่อให้เกิด Electron delocalization ได้ดีขึ้น ทำทั้งในสถานะก๊าซและสารละลายคลอโรเบนซีน โดยใช้วิธีคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G* เพื่อยืนยันผลและลดเวลาในการทดลองให้เป็นประโยชน์กับผู้สนใจศึกษาต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

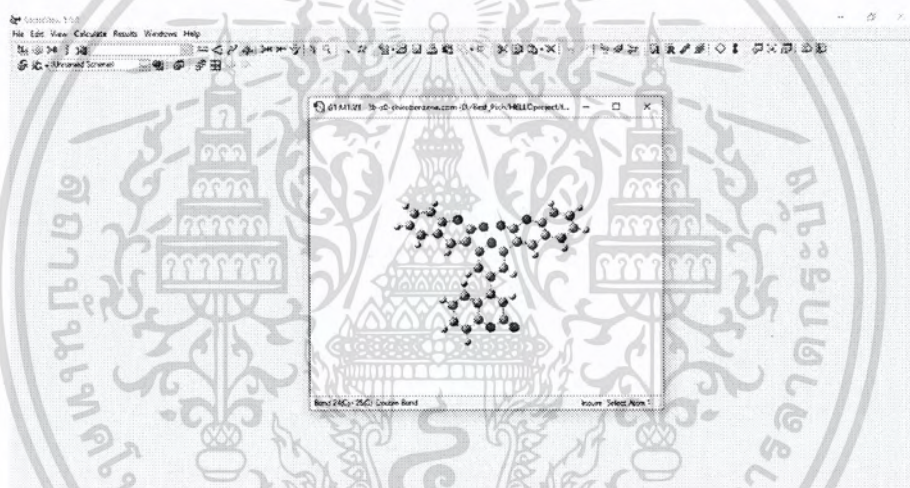
วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ทั้งในระบบแก๊สและสารละลาย โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.1 ทบทวนวรรณกรรม

3.2 การหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นด้วยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

3.2.1 สร้างโครงสร้างสามมิติที่ตรงกับที่แสดงอยู่ในวรรณกรรม ดังรูปตัวอย่างที่ 3.1 โดยใช้โปรแกรม GaussView 5.0 (รูปที่ 3.2)



รูปที่ 3.1 โครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน



รูปที่ 3.2 โปรแกรม GaussView 5.0

3.2.2 หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (Geometry optimization) เป็นการปรับโครงสร้างของโมเลกุลระบบแก๊ส โดยระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) ได้แก่ B3LYP M06 และPBE0 ด้วยโปรแกรม Gaussian 09W (รูปที่ 3.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 โปรแกรม Gaussian 09W

3.2.3 เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้น นำโครงสร้างเหล่านั้นมาวิเคราะห์ตัวแปรต่าง ๆ เชิงโครงสร้าง เช่น พลังงาน มุมพันธะ ความยาวพันธะ ทิศทาง และระนาบการบิดของโมเลกุล เพื่อให้มีค่าพลังงานต่ำที่สุดซึ่งเป็นสถานะที่โครงสร้างโมเลกุลนี้จะเสถียรคงอยู่ได้

3.3 การคำนวณ UV/Vis absorption spectra ในระบบแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน

3.3.1 นำโครงสร้างที่ได้จาก 2.2 มาใช้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G*

3.3.2 เปรียบเทียบค่า UV/Vis ที่ได้จากวิธีการต่าง ๆ เพื่อเปรียบเทียบกับการทดลองที่ความยาวคลื่น 352 นาโนเมตร อ้างอิงจากรายงานโดย Naik et al. (2017) ในสารละลายคลอโรเบนซีน)

3.3.3 จากนั้นนำ DFT ที่ให้ค่า λ_{max} ใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุดมาดำเนินการต่อในขั้นตอนถัดไป

3.3.4 วิเคราะห์ผล โดยการรวบรวมค่าจากการคำนวณค่าการดูดกลืนแสงเพื่อเข้าสู่สถานะกระตุ้น แสดงผลเป็นความยาวคลื่น (นาโนเมตร) พลังงาน (eV) Oscillator strength

3.4 หาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะกระตุ้น เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นในการพิจารณา Emission

3.5 คำนวณ Fluorescence โดยใช้ระเบียบวิธีการคำนวณคือ TD-B3LYP/6-31G*

3.5.1 นำโครงสร้างที่ได้จากข้อ 3 มาใช้เป็นโครงสร้างเริ่มต้นในการคำนวณด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G*

3.5.2 วิเคราะห์ผล โดยการรวบรวมค่าจากการคำนวณค่าการดูดกลืนแสงเพื่อเข้าสู่สถานะกระตุ้น แสดงผลเป็นความยาวคลื่น (นาโนเมตร) พลังงาน (eV) Oscillator strength และ HOMO-LUMO energy gap

3.6 วิเคราะห์ผล

3.7 สรุปผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

การศึกษาวิจัย 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ได้ศึกษาทั้งหมด 5 ระบบ โดยจำแนกการศึกษาตามอิทธิพลของจำนวนหน่วยคูมารินที่เพิ่มขึ้นและศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่ในโมเลกุลคูมารินที่ตำแหน่ง C-7 ได้แก่หมู่เมทิลและเมทอกซี ทั้งในสถานะแก๊สและสารละลายคลอโรเบนซีน ทำการวิเคราะห์ตามขั้นตอนในบทที่ 3 อภิปรายผลได้ดังนี้

4.1 การเปรียบเทียบวิธีการคำนวณที่เหมาะสมในการคำนวณ

ระเบียบวิธีการคำนวณโครงสร้างในทางเคมีควอนตัมมีหลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 เป็นต้น จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้น โดยแต่ละวิธีนั้นจะมีสัดส่วนของฟังก์ชันในสมการที่ใช้คำนวณแตกต่างกันไปและจำเป็นต้องตรวจสอบเพื่อเลือกใช้ฟังก์ชันที่มีความเหมาะสมต่อความจำเพาะของระบบกับโครงสร้างที่แตกต่างกันด้วย บางระเบียบวิธีนิยมนำไปใช้กับสารอินทรีย์ โมเลกุลที่มีธาตุโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ โดยระเบียบวิธีที่เหมาะสมจะให้ค่าการคำนวณที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองและมีความแม่นยำมากกว่า สามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงประกอบหรือทำนายผลการทดลองได้ การหาระเบียบวิธีการคำนวณที่เหมาะสมกับโครงสร้างจึงเป็นขั้นตอนสำคัญที่จะใช้เป็นระเบียบวิธีหลักในการคำนวณโครงสร้างอื่น ๆ ที่เป็นอนุพันธ์ต่อไปด้วย

ข้อมูลเชิงโครงสร้างและสเปกตรัมของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ ได้นำมาใช้เป็นข้อมูลหลักสำหรับใช้ตรวจสอบระเบียบวิธีที่เหมาะสมและพิจารณาค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองซึ่งมีความยาวคลื่นของการดูดกลืนอยู่ที่ 352 นาโนเมตร ซึ่งค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนนี้จะใช้เป็นตัวเปรียบเทียบเพื่อหาระเบียบวิธีที่เหมาะสมที่สุด จากตารางที่ 4.1 การคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ ในระบบแก๊สของ 3 ระเบียบวิธี ได้แก่ TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption คือ 338 324 และ 322 นาโนเมตร ตามลำดับ มีผลต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) เมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากการทดลอง (352 นาโนเมตร) เท่ากับ 14 28 และ 30 นาโนเมตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้การคำนวณโครงสร้างข้างต้นในระบบสารละลายคลอโรเบนซีนด้วย 3 ระเบียบวิธีคำนวณเช่นกัน ให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption เท่ากับ 340 330 และ 326 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งผลต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) เมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง ได้แก่ 12 22 และ 26 นาโนเมตร ตามลำดับ จากค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ของระบบแก๊สและระบบสารละลายคลอโรเบนซีนที่กล่าวมาข้างต้นจะสังเกตเห็นว่าค่าความยาวคลื่น UV/Vis absorption ของระบบสารละลายคลอโรเบนซีนมีค่าที่สูงกว่าของระบบแก๊ส เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน ที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่และสารละลายคลอโรเบนซีนในระบบที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการละลาย ส่งผลให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption มีค่าสูงขึ้น (Red shift) และค่าอินเทนซิตี (Intensity) หรือ Oscillator strength มีค่าสูงขึ้น ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบระหว่างระเบียบวิธี TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 ของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่

Method	Energy ^[a] (eV)	Energy ^[b] (eV)	λ ^[a] (nm)	$\Delta\lambda$ ^[a] (nm)	λ ^[b] (nm)	$\Delta\lambda$ ^[b] (nm)	Oscillator strength ^[a]	Oscillator strength ^[b]
TD-B3LYP	3.67	3.65	338	14	340	12	0.1120	0.3147
TD-M06	3.83	3.76	324	28	330	22	0.3373	0.7245
TD-PBE0	3.85	3.81	322	30	326	26	0.2362	0.5546

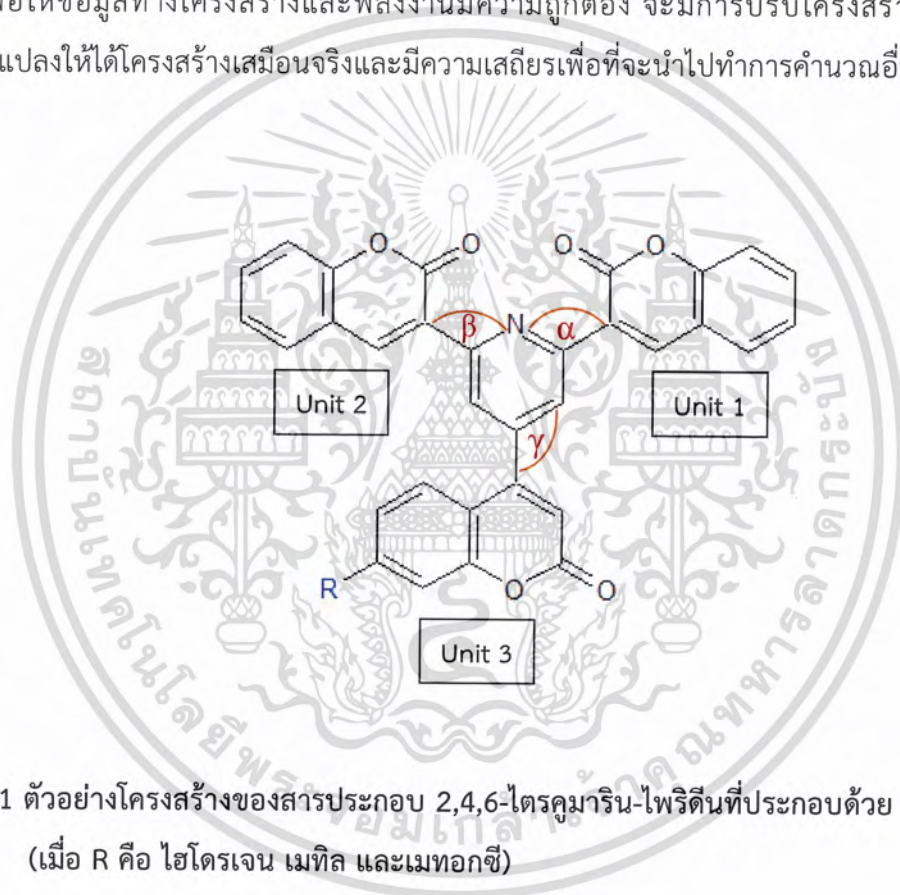
[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

จากการคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ โดยคำนวณ 3 ระเบียบวิธี ได้แก่ TD-B3LYP TD-M06 และ TD-PBE0 พบว่าระเบียบวิธี TD-B3LYP ให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด กล่าวคือมีผลต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง ดังนั้น ระเบียบวิธี TD-B3LYP จะถูกใช้เป็นระเบียบวิธีการคำนวณตั้งต้นในแต่ละโครงสร้างของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 คำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น

การออกแบบโครงสร้างทางเคมีคอมพิวเตอร์เป็นการวาดโครงสร้างสามมิติของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ดังรูปที่ 4.1 โดยเลือกโมเลกุลต้นแบบในโปรแกรมมาเชื่อมต่อกัน แต่มุมพันธะ ความยาวพันธะและรูปร่างการบิดเบือนนั้นจะยังไม่สอดคล้องกับรูปร่างที่ควรจะเป็นในสถานะจริงและยังไม่ใช่ระยะที่เหมาะสม จึงต้องมีการคำนวณโครงสร้างเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้นด้วยโปรแกรม Gaussian 09W โดยใช้ระเบียบวิธี B3LYP/6-31G* ซึ่งเป็นระเบียบวิธีที่เหมาะสมที่สุด (จากข้อ 4.1) เพื่อให้ข้อมูลทางโครงสร้างและพลังงานมีความถูกต้อง จะมีการปรับโครงสร้างและเกิดการเปลี่ยนแปลงให้ได้โครงสร้างเสมือนจริงและมีความเสถียรเพื่อที่จะนำไปทำการคำนวณอื่น ๆ ในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างโครงสร้างของสารประกอบ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วย Unit 1-3 (เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน เมทิล และเมทอกซี)

จากการคำนวณโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สถานะพื้นของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนที่ประกอบด้วยหน่วยที่ 1-3 เมื่อ R คือ ไฮโดรเจน (Hydrogen) เมทิล (Methyl) และเมทอกซี (Methoxy) ทำให้ทราบข้อมูลเชิงโครงสร้างของทุกระบบซึ่งมุมพันธะ ความยาวพันธะ และมุมไดฮีดรัล อภิปรายผลได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 มุมพันธะ

ปัจจัยที่ส่งผลให้มุมพันธะกว้างหรือแคบอาจมีได้หลายกรณี เช่น จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว จำนวนพันธะที่เชื่อมระหว่างอะตอม ความเกะกะของอะตอมหรือโมเลกุล เป็นต้น หากโครงสร้างมีลักษณะที่สมมาตร อะตอมด้านที่เป็นสมมาตรกันจะมีขนาดมุมพันธะที่ใกล้เคียงกันหรือไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญด้วย

จากรูปที่ 4.1 จะทำการศึกษา 3 มุม ได้แก่ มุม α (มุมระหว่างโมเลกุลไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 1, มุม β (มุมระหว่างโมเลกุลไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 2) และมุม γ (มุมระหว่างไพริดีนกับคูมารินหน่วยที่ 3) จากตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดของมุม α ของทุกโครงสร้างที่ศึกษามีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 116.7 องศา ขนาดของมุม β มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 116.5 องศา และขนาดของมุม γ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 120.5 องศา เมื่อพิจารณามุม β ของโครงสร้าง 1C พบว่ามีขนาดมุมเล็กที่สุด เป็นผลมาจากอะตอมไฮโดรเจนที่มีขนาดเล็กและไม่เกะกะ จึงมีแรงผลักรุนแรงกว่ามุมที่ต่อกับโมเลกุลคูมาริน

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดของมุมของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

Bond Angle (Degree)			
Structure	Ground state (S_0)		
	α	β	γ
1A (3 Units)	116.7	116.7	120.6
1B (2 Units)	116.6	116.6	120.5
1C (1 Unit)	116.8	115.8	120.4
1D (Methoxy)	116.6	116.6	120.6
1E (Methyl)	116.7	116.6	120.6
Structure	Excited state (S_1)		
	α	β	γ
1A (3 Units)	116.2	117.3	121.3
1B (2 Units)	115.4	119.0	119.5
1C (1 Unit)	115.5	117.0	119.2
1D (Methoxy)	116.3	117.4	121.4
1E (Methyl)	116.2	117.3	121.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลของการคำนวณ พบว่าผลต่างของขนาดที่มุมเดียวกันของแต่ละโครงสร้างพบว่า ทั้งมุม α , β และ γ มีค่าไม่แตกต่างจากค่าเฉลี่ย เนื่องจากแต่ละโครงสร้างความเกะกะของโครงสร้างไม่แตกต่างกันมากหรือมีลักษณะใกล้เคียงกัน

4.2.2 ความยาวพันธะ

ความยาวพันธะจะมีระยะที่ต่างกันในแต่ละอะตอมที่ถูกเชื่อมต่อเข้าด้วยกัน อะตอม C และ H มีขนาดอะตอมที่ต่างกันทำให้ความยาวพันธะเฉลี่ยระหว่าง C-C มีค่ามากกว่า C-H

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความยาวพันธะของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

Bond Length C-C (Å)			
Structure	Ground state (S_0)		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	1.487	1.487	1.489
1B (2 Units)	1.488	1.488	1.087 (C-H)
1C (1 Unit)	1.487	1.089 (C-H)	1.087 (C-H)
1D (Methoxy)	1.487	1.487	1.489
1E (Methyl)	1.487	1.487	1.488
Structure	Excited state (S_1)		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	1.471	1.476	1.453
1B (2 Units)	1.431	1.482	1.087 (C-H)
1C (1 Unit)	1.432	1.086 (C-H)	1.087 (C-H)
1D (Methoxy)	1.471	1.475	1.450
1E (Methyl)	1.471	1.476	1.452

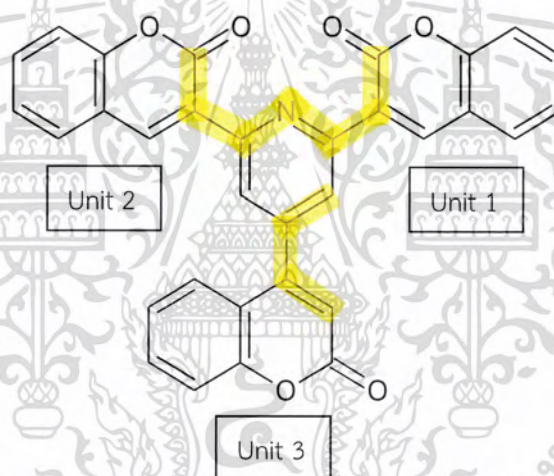
จากตารางที่ 4.3 อะตอมคาร์บอนของวงไพริดีนที่เชื่อมต่อกับอะตอมคาร์บอนของคูมาริน จะมีค่าเฉลี่ยความยาวพันธะระหว่าง C-C เท่ากับ 1.488 อังสตรอม ในขณะที่อะตอมคาร์บอนของวงไพริดีนที่เชื่อมต่อกับอะตอมไฮโดรเจน หรือกล่าวได้ว่า หน่วยของวงไพริดีนที่ไม่มีหมู่แทนที่ จะมีค่าเฉลี่ยความยาวพันธะของ C-H เท่ากับ 1.088 อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากอะตอมคาร์บอนมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมไฮโดรเจน และในโมเลกุลอินทรีย์ รูปร่างไฮบริดออร์บิทัลของอะตอมหากเป็น sp^3-sp^3 จะมีค่าความยาวพันธะที่มากกว่า sp^3-sp^2 ความยาวพันธะระหว่างอะตอม C-C จะมีความยาวมากกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอม C-H เนื่องจากขนาดของอะตอมไฮโดรเจนเล็กกว่าคาร์บอน จึงทำให้ความเกะกะมีน้อยและถูกผลักออกไปได้น้อยกว่าหรือในระยะที่สั้นกว่า

4.2.3 มุมไดฮีดรัล

มุมไดฮีดรัลเป็นมุมที่วัดระหว่างระนาบของหน่วยโมเลกุลคูมารินกับโมเลกุลของไพรีดีน เพื่อพิจารณาว่าในระนาบนั้นโครงสร้างมีการบิดไปมากน้อยเพียงใด ในที่นี้ขนาดของมุมไดฮีดรัลเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อคุณสมบัติในการเรืองแสง



รูปที่ 4.2 แสดงมุมไดฮีดรัลของแต่ละหน่วย

จากผลการคำนวณดังตารางที่ 4.4 พบว่าขนาดมุมไดฮีดรัลของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 1 2 และ 3 ในแต่ละโครงสร้างมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 53.0 53.0 และ -54.4 องศาตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการบิดของระนาบมีค่าไม่แตกต่างกันและการบิดยังไม่เกิดการเปลี่ยนระนาบหรือมีค่าไม่เกิน 90 องศา จึงทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลคูมารินยังคงสามารถเคลื่อนที่ไปยังโมเลกุลอื่น ๆ ได้ ซึ่งความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นอีกหนึ่งคุณสมบัติสำคัญที่ทำให้โมเลกุลเกิดการเรืองแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

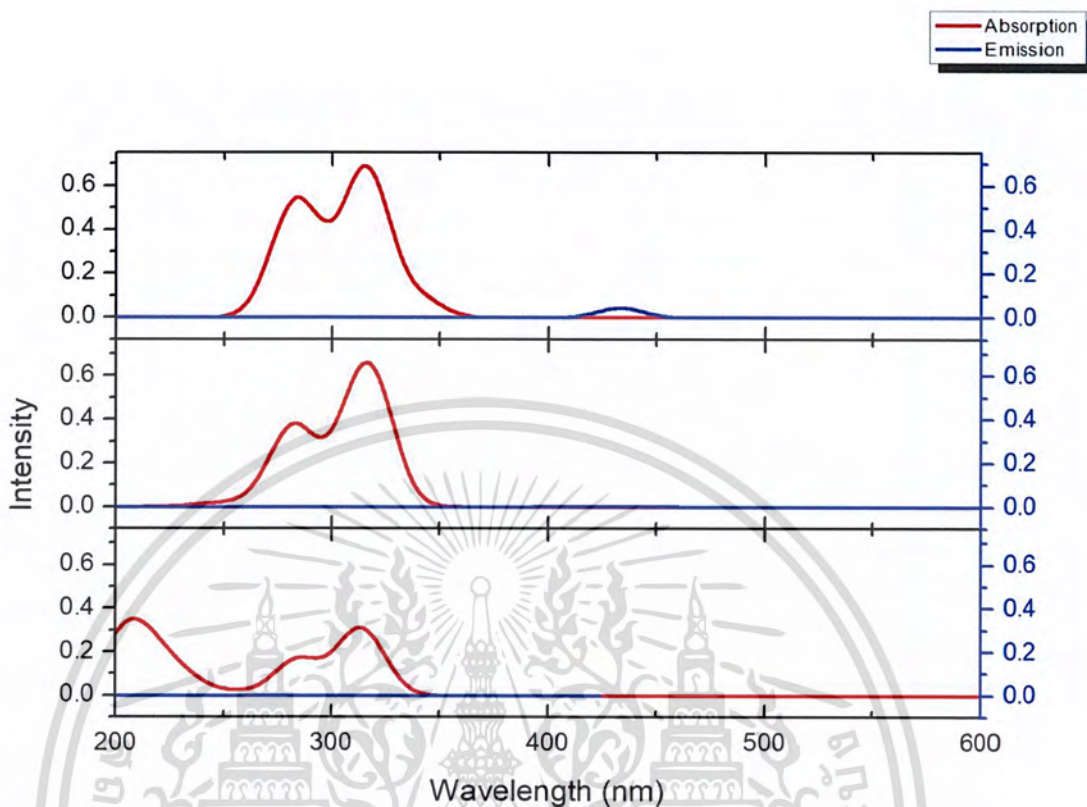
ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดมุมไดฮีดรัลของโครงสร้าง 1A-1E ที่ระบบแก๊ส

Dihedral Angle (Degree)			
Structure	Ground state (S_0)		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	54.1	52.3	-54.9
1B (2 Units)	53.5	53.4	-
1C (1 Unit)	51.1	-	-
1D (Methoxy)	52.9	53.6	-53.9
1E (Methyl)	53.2	52.5	-54.5
Structure	Excited state (S_1)		
	Unit 1	Unit 2	Unit 3
1A (3 Units)	34.3	37.0	-28.9
1B (2 Units)	1.9	52.8	-
1C (1 Unit)	0.0	-	-
1D (Methoxy)	34.7	36.6	-27.6
1E (Methyl)	34.6	36.9	-28.1

4.3 อิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน

คูมารินเป็นโมเลกุลที่สามารถเรืองแสงได้ด้วยตัวเองเนื่องจากมีพันธะ π -คอนจูเกต มีอะตอมที่รับและให้อิเล็กตรอน แสงที่ได้อยู่ในช่วง 410-470 นาโนเมตร จึงทำให้สังเกตเห็นแสงสีฟ้าอมเขียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของ โครงสร้าง 1A (3 units) 1B (2 units) และ 1C (1 unit) ตามลำดับ

4.3.1 UV/Vis absorption

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G* จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นในระบบแก๊สของแต่ละตัว จากรูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีแดง) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C เท่ากับ 341 321 และ 317 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 3.64 3.86 และ 3.91 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0833 0.3661 และ 0.2248 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.5 การดูดกลืนของโครงสร้างที่มีโมเลกุลคูมาริน 3 หน่วย มีค่าการดูดกลืนที่มีความยาวคลื่นมากที่สุดและใช้พลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดเป็นผลมาจากระบบ π -คอนจูเกตที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิดการเคลื่อนที่ได้มากกว่าจึงทำให้มีการดูดกลืนมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C

Structure	Energy ^[a] (eV)	Energy ^[b] (eV)	λ ^[a] (nm)	λ ^[b] (nm)	Oscillator strength ^[a]	Oscillator strength ^[b]
1A (3 Units)	3.64	3.63	341	342	0.0833	0.2478
1B (2 Units)	3.86	3.78	321	328	0.3661	0.7076
1C (1 Unit)	3.91	3.87	317	320	0.2248	0.5099

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

4.3.2 Fluorescence

จากผลการคำนวณ Fluorescence ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G* ในระบบแก๊สจากรูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีน้ำเงิน) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C เท่ากับ 433 583 และ 403 นาโนเมตร พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 2.86 2.13 และ 3.08 eV โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0443 0.0016 และ 0.0006 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.6 สีที่สังเกตเห็นจะอยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงิน, แสงสีเหลืองและแสงสีม่วงอมน้ำเงิน ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณา Intensity ของโครงสร้าง 1B และ 1C พบว่าให้สัญญาณกราฟต่ำมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C

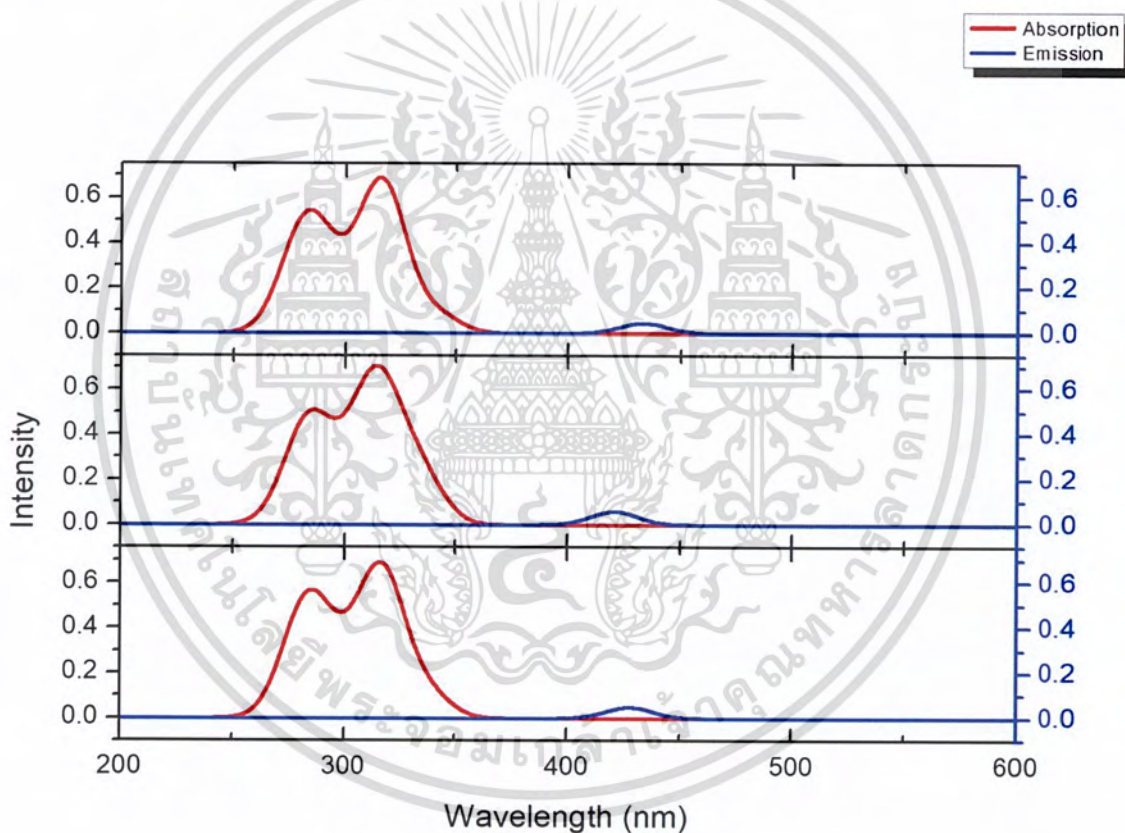
Structure	Energy ^[a] (eV)	Energy ^[b] (eV)	λ ^[a] (nm)	λ ^[b] (nm)	Oscillator strength ^[a]	Oscillator strength ^[b]
1A (3 Units)	2.86	2.89	433	429	0.0443	0.1195
1B (2 Units)	2.13	2.22	583	558	0.0016	0.0016
1C (1 Unit)	3.08	3.21	403	386	0.0006	0.0009

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 อิทธิพลของหมู่แทนที่

หมู่แทนที่มีอิทธิพลต่อความยาวคลื่นทำให้สีที่ได้จากการคายแสงมีความแตกต่างกัน มักขึ้นอยู่กับธรรมชาติและความจำเพาะของหมู่ฟังก์ชันภายในระบบ และอาจจะมีผลมาจากความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนของหมู่แทนที่แต่ละชนิด โดยการปรับเลือกหมู่แทนที่ให้เหมาะสมจะทำให้ได้สีที่ต้องการได้ แต่ทั้งนี้ต้องพิจารณาปัจจัยอื่นร่วมด้วย อีกทั้งตำแหน่งในการเติมหมู่แทนที่ก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพหรือความสามารถของโมเลกุลที่เติมเข้าไปด้วยเช่นกัน เช่น การใส่หมู่ให้ที่ตำแหน่ง Ortho และ Para อาจจะทำให้ประสิทธิภาพในการให้อิเล็กตรอนได้ดีกว่าตำแหน่ง Meta เป็นต้น



รูปที่ 4.4 แสดงค่าความยาวคลื่นของ Absorption และ Fluorescence ในระบบแก๊สของ โครงสร้าง 1A 1D และ 1E ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.1 UV/Vis absorption

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G* จากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดที่สภาวะพื้นในระบบแก๊สจากรูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีแดง) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E เท่ากับ 341 336 และ 338 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 3.64 3.69 และ 3.67 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0833 0.1481 และ 0.1120 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.7 โครงสร้าง 1D เกิด Blue shift เล็กน้อย เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่นที่อยู่ในสารละลายคลอโรเบนซีนพบว่า ความยาวคลื่นเพิ่มมากขึ้น และเกิด Red shift เป็นผลมาจากความสามารถในการละลายที่เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E

Structure	Energy ^[a] (eV)	Energy ^[b] (eV)	λ ^[a] (nm)	λ ^[b] (nm)	Oscillator strength ^[a]	Oscillator strength ^[b]
1A (3 Units)	3.64	3.63	341	342	0.0833	0.2478
1D (Methoxy)	3.69	3.59	336	345	0.1481	0.2161
1E (Methyl)	3.67	3.65	338	340	0.1120	0.3147

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

4.4.2 Fluorescence

จากผลการคำนวณ UV/Vis absorption ด้วยระเบียบวิธี TD-B3LYP/6-31G* ในระบบแก๊ส จากรูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืน (สีน้ำเงิน) พบว่า Maximum wavelength ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E เท่ากับ 433 421 และ 428 นาโนเมตร ตามลำดับ พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 2.86 2.95 และ 2.90 eV ตามลำดับ โดยมี Oscillator strength หรือ Intensity อยู่ที่ 0.0443 0.0582 และ 0.0487 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.8 เกิดการเรืองแสงในช่วงแสงสีน้ำเงินทั้งหมด เมื่อพิจารณาโครงสร้าง 1D และ 1E พบว่าเกิด Blue shift ที่ให้ความยาวคลื่นในช่วงแสงไปทางสีน้ำเงินมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าการคายพลังงาน, ความยาวคลื่นและ Intensity ของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E

Structure	Energy ^[a] (eV)	Energy ^[b] (eV)	λ ^[a] (nm)	λ ^[b] (nm)	Oscillator strength ^[a]	Oscillator strength ^[b]
1A (3 Units)	2.86	2.89	433	429	0.0443	0.1195
1D (Methoxy)	2.95	2.84	421	437	0.0582	0.1279
1E (Methyl)	2.90	2.92	428	424	0.0487	0.1344

[a] ระบบแก๊ส [b] ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

4.5 ผลต่างพลังงานและออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

เพื่อพิจารณาความแตกต่างของทุกระบบที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะเป็น จำนวนหน่วยที่เพิ่มขึ้นและการเพิ่มอิทธิพลของหมู่แทนที่ต่าง ๆ ทำให้มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงาน สมบัติเชิงแสงของ 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีนและอนุพันธ์ ได้ทำการคำนวณผลต่างพลังงานและออร์บิทัล

4.5.1 ผลต่างพลังงานที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น

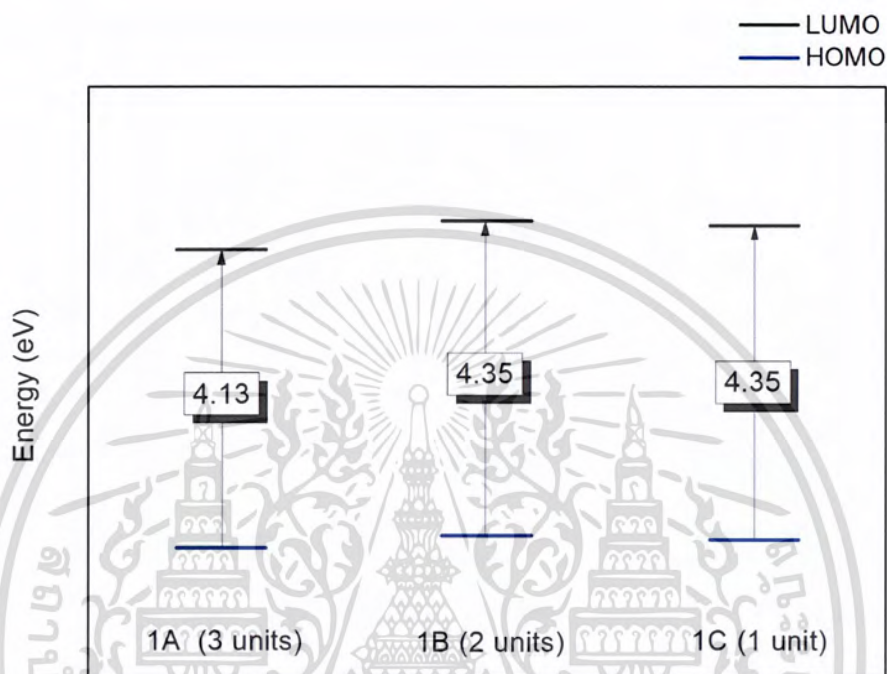
การเปรียบเทียบพลังงานที่ใช้จะพิจารณาจากผลต่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO ที่สถานะพื้นและสถานะกระตุ้น โดยยึดโครงสร้าง 1A เป็นพลังงานหลักที่นำมาเปรียบเทียบ

4.5.1.1 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของอิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมาริน

ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สถานะพื้นของโครงสร้าง 1A ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 3 หน่วย (4.13 eV) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1B ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 2 หน่วย (4.35 eV) และโครงสร้าง 1C ที่มีโมเลกุลคูมารินในโครงสร้าง 1 หน่วย (4.35 eV) ดังรูปที่ 4.5 พบว่าโครงสร้าง 1B และโครงสร้าง 1C มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากันและมีค่าพลังงานที่สูงกว่าโครงสร้าง 1A เนื่องจากการเพิ่มจำนวนหน่วยของโมเลกุลคูมารินในโครงสร้างเป็นการเพิ่มระบบ π -คอนจูเกตให้กับโครงสร้าง ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

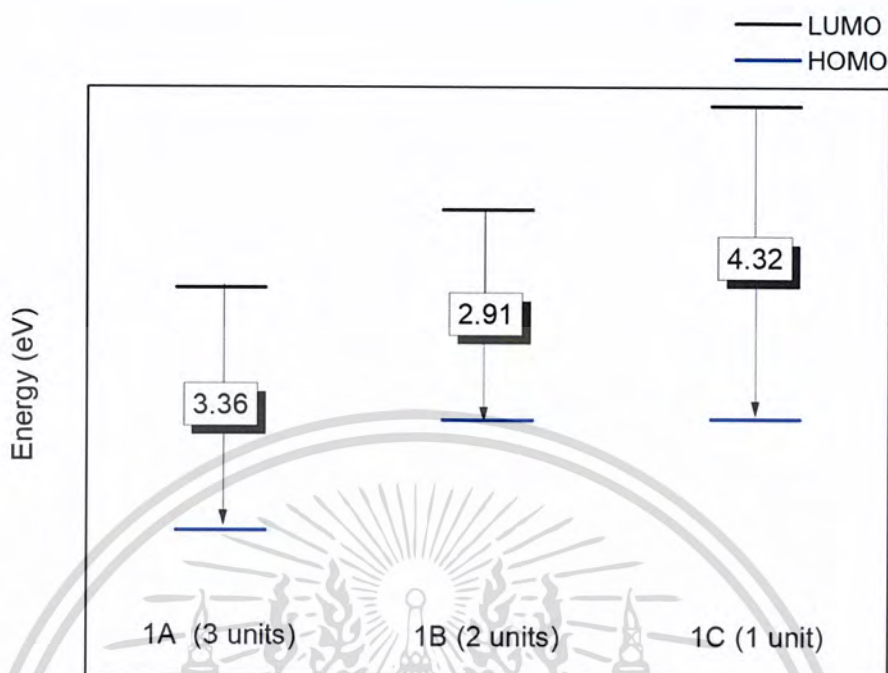
อิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ ทำให้ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO มีค่าลดลง โดยเฉพาะ LUMO ที่ลดต่ำกว่าเดิมมาก ทำให้ผลต่างระดับพลังงานทั้งสองน้อยลงส่งผลให้เกิด Red shift absorption



รูปที่ 4.5 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบ แก๊ส

ในส่วนองระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สภาวะกระตุ้นของทั้ง 3 โครงสร้างดังกล่าว ดังรูปที่ 4.6 เมื่อนำโครงสร้าง 1A มาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1B และ 1C พบว่า โครงสร้าง 1A (3.36 eV) มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO สูงกว่า โครงสร้าง 1B (2.91 eV) แต่มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่า โครงสร้าง 1C (4.32 eV) เนื่องจากมุมไดฮีดรัลของ Unit 1 ของโครงสร้าง 1B มีการเปลี่ยนแปลงองศา การบิดของโครงสร้างโดยสิ้นเชิงคือ จาก 53.5 องศา เป็น 1.9 องศา ดังตารางที่ 4.4 ส่งผลให้สูญเสีย พลังงานจากการบิดของโครงสร้างเป็นจำนวนมาก ทำให้เหลือพลังงานในการเกิด Fluorescence ลดลง ค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO จึงมีค่าลดลงหรือเกิด Red shift

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



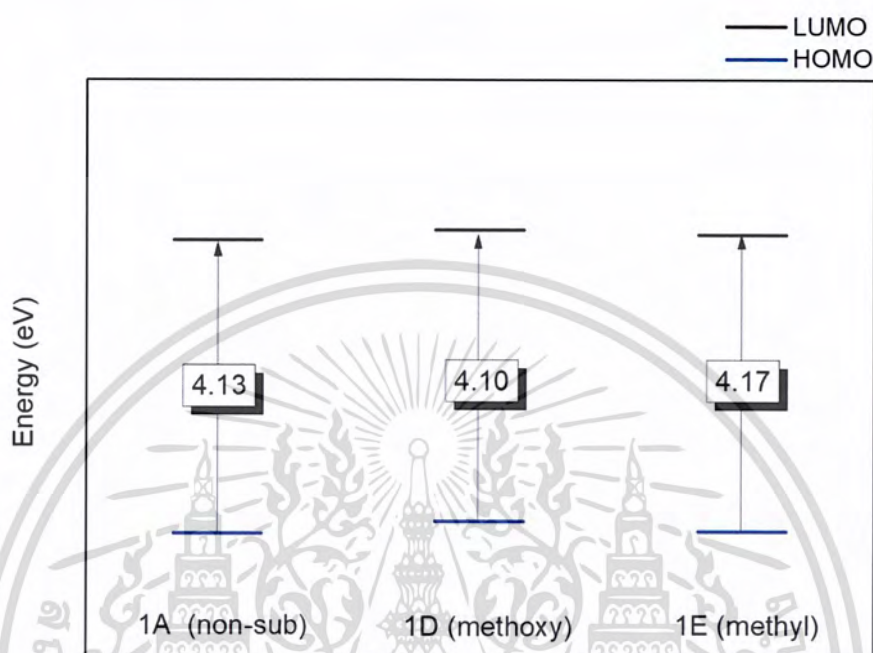
รูปที่ 4.6 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1B และ 1C ในระบบแก๊ส

4.5.1.2 ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ของอิทธิพลของหมู่แทนที่

ระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A ที่ไม่มีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง C-7 (4.13 eV) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1D ที่มี Methoxy เป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 (4.10 eV) และโครงสร้าง 1E ที่มี Methyl เป็นหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 (4.17 eV) ดังรูปที่ 4.7 พบว่าโครงสร้าง 1A มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO สูงกว่าโครงสร้าง 1D แต่มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่าโครงสร้าง 1E จะสังเกตเห็นว่าเมื่อให้หมู่แทนที่เป็นโมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนซึ่งไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO มีค่าสูงขึ้นมากกว่าค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ LUMO และในโครงสร้าง 1D มีอะตอมออกซิเจนอยู่ในหมู่แทนที่ จึงมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนมาช่วยเสริมระบบ π -คอนจูเกตในโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 ทำให้อิเล็กตรอนในระบบสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุชั้น HOMO และ LUMO มีค่าพลังงานที่ลดลง (Red shift) ในขณะที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

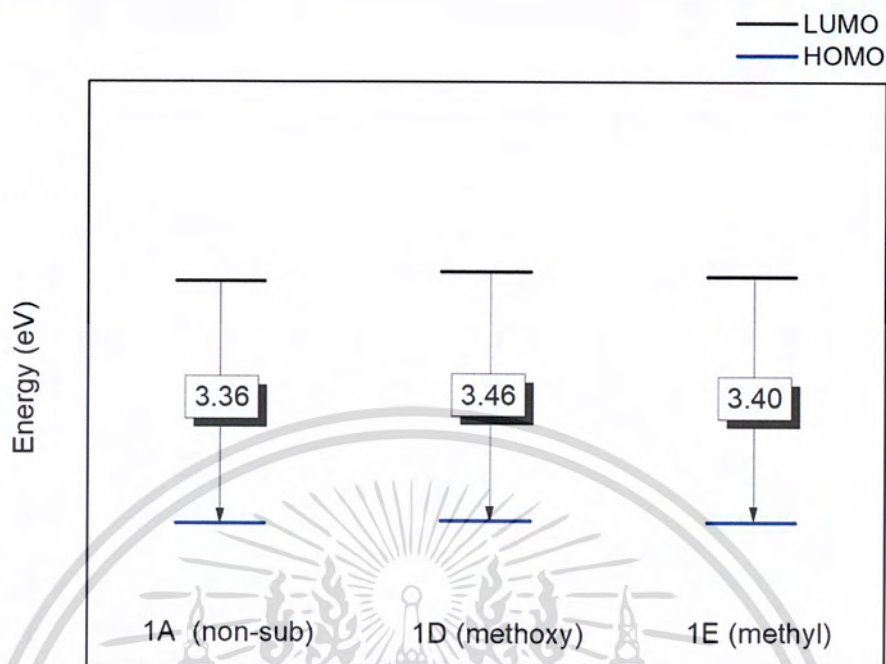
โครงสร้าง 1E มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุชั้น HOMO และ LUMO ใกล้เคียงกับโครงสร้าง 1A แต่จะค่อนข้างไปทาง Blue shift



รูปที่ 4.7 แสดงผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะพื้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส

ในส่วนองระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ที่สภาวะกระตุ้นของทั้ง 3 โครงสร้างดังกล่าว เมื่อนำโครงสร้าง 1A มาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1D และ 1E ดังรูปที่ 4.8 พบว่าโครงสร้าง 1A (3.36 eV) มีค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ต่ำกว่าโครงสร้าง 1D (3.46 eV) และโครงสร้าง 1E (3.40 eV) ดังนั้นโครงสร้าง 1D และ 1E มีการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO ไปทาง Blue shift เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง 1A เนื่องจากเมื่อให้หมู่แทนที่เป็นโมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนซึ่งไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ HOMO มีค่าสูงขึ้นมากกว่าค่าพลังงานของระดับพลังงานของชั้นที่มีบรรจุ LUMO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



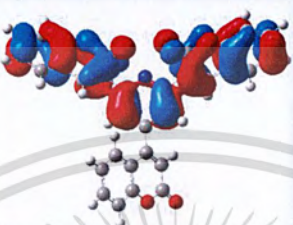
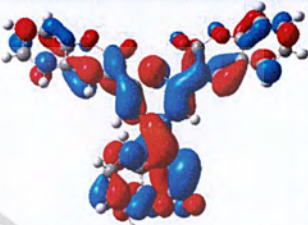

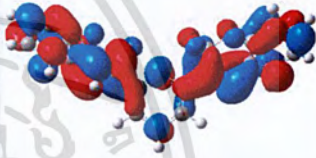
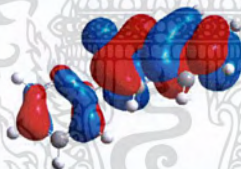
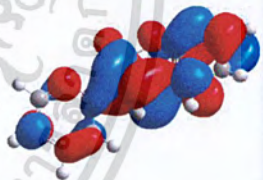
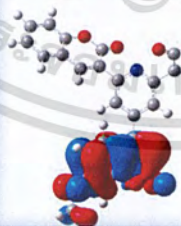
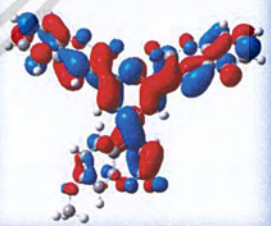

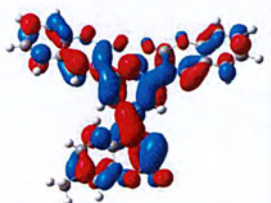
รูปที่ 4.8 แผนภาพผลต่างพลังงานของโครงสร้างที่สภาวะกระตุ้นของโครงสร้าง 1A 1D และ 1E ในระบบแก๊ส

4.5.2 ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbitals; MO)

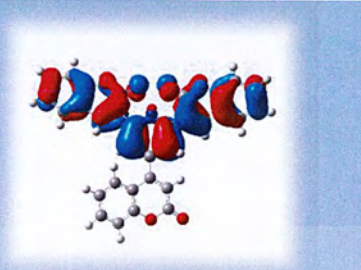
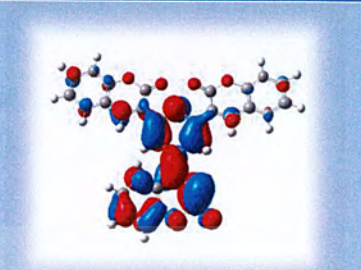
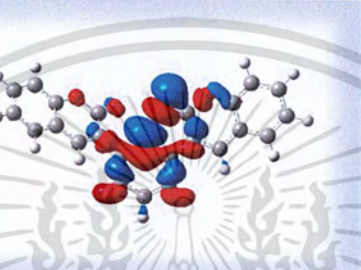
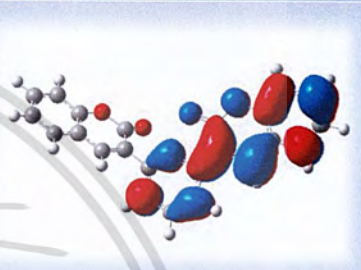


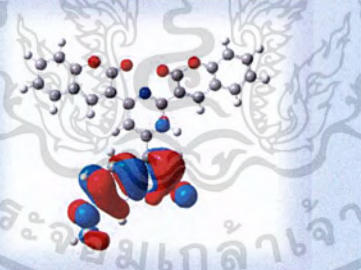
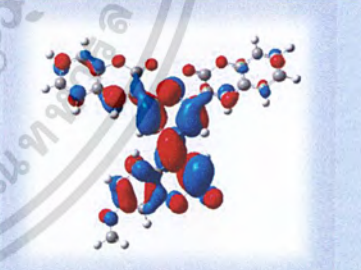
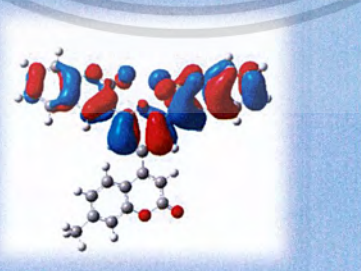
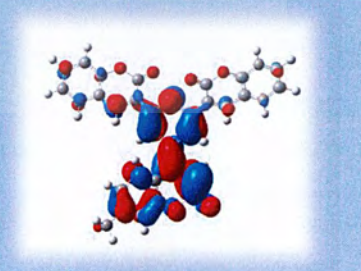
ออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (Molecular Orbitals หรือ MO) นั้นแสดงให้เห็นว่าทั้งโมเลกุลและอะตอมต่างมีออร์บิทัลซึ่งเป็นที่ที่อิเล็กตรอนสามารถเข้ามาอยู่ได้โดยแต่ละออร์บิทัลจะมีพลังงานต่างกัน ซึ่งอิเล็กตรอนในออร์บิทัลไม่ได้อยู่กับที่แต่สามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั้งโมเลกุล ทำให้สามารถแสดงบริเวณในโมเลกุลที่สามารถพบอิเล็กตรอนรวมถึงระบุตำแหน่งการกระจายตัวและพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ดังตารางที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 แสดงออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโครงสร้าง 1A 1B 1C 1D และ 1E ในสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นในระบบแก๊ส

Ground state (S_0)		
Structure	HOMO	LUMO
1A (3 Units)		
HOMO \rightarrow LUMO (94%)		
1B (2 Units)		
HOMO \rightarrow LUMO+1 (92%)		
1C (1 Unit)		
HOMO \rightarrow LUMO (70%)		
1D (Methoxy)		
HOMO \rightarrow LUMO (55%)		
1E (Methyl)		
HOMO \rightarrow LUMO (93%)		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

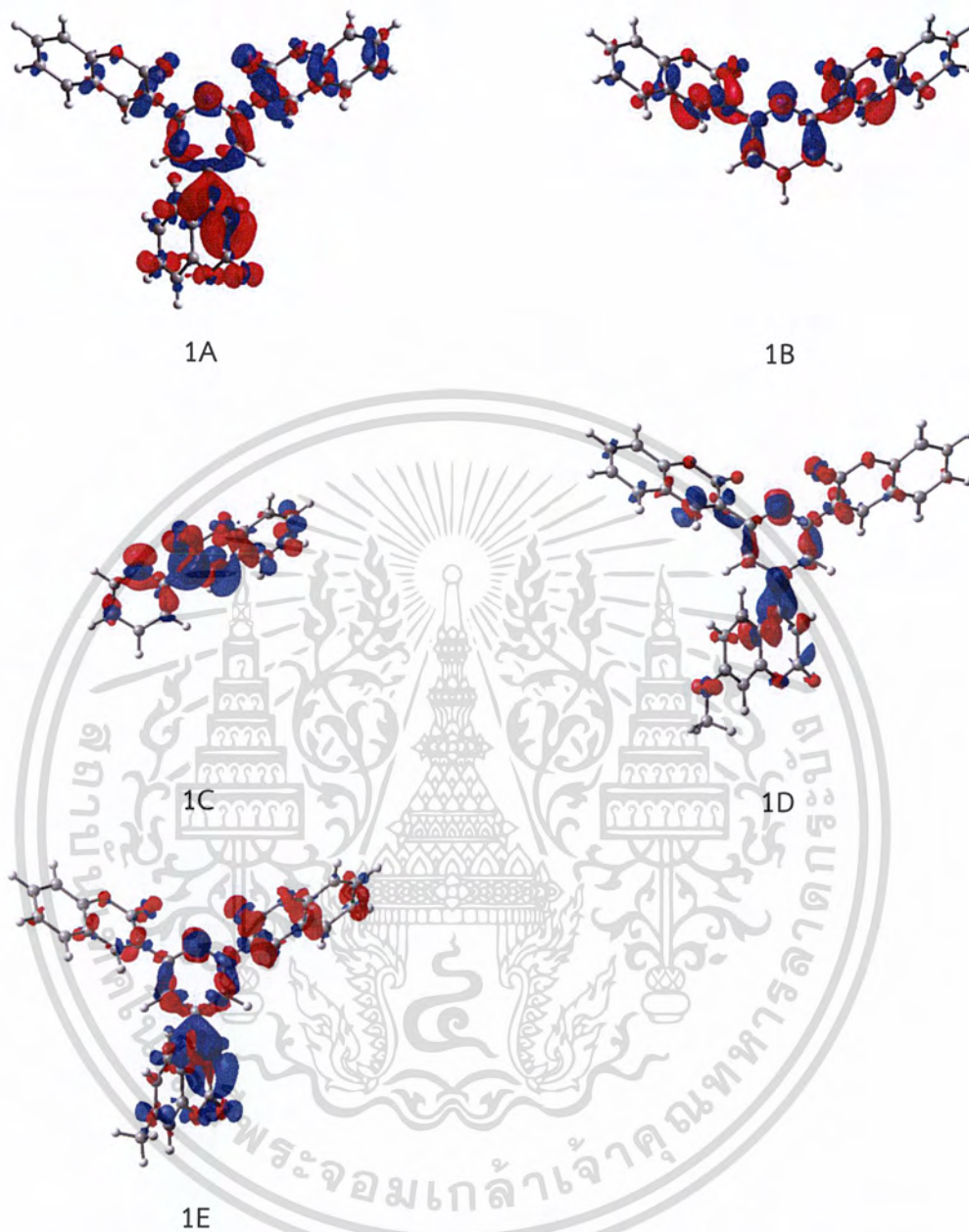
Excited state (S_1)		
Structure	HOMO	LUMO
1A (3 Units)		
HOMO -> LUMO (98%)		
1B (2 Units)		
HOMO -> LUMO (99%)		
1C (1 Unit)		
HOMO -> LUMO (99%)		
1D (Methoxy)		
HOMO -> LUMO (97%)		
1E (Methyl)		
HOMO -> LUMO (98%)		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5.3 ผลต่างออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

ในการพิจารณาการเคลื่อนของอิเล็กตรอนของทุกระบบสามารถพิจารณาได้จากผลต่างระหว่างสถานะ พื้นที่สีแดงแสดงบริเวณที่อิเล็กตรอนอยู่ก่อนถูกกระตุ้น และพื้นที่สีน้ำเงินแสดงบริเวณที่อิเล็กตรอนอยู่หลังถูกกระตุ้น โดยใช้วิธี Density Difference พบว่า จากรูปที่ 4.9 ของโครงสร้าง 1A เดิมอิเล็กตรอนอยู่ที่บริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 เป็นส่วนใหญ่และกระจายตัวอยู่ที่โมเลกุลไพรีดีนและคูมารินหน่วยที่ 1 หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนย้ายไปกระจายอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง โดยเฉพาะบริเวณที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน คือ หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) และโมเลกุลที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนดังเช่นโมเลกุลไพรีดีนในโครงสร้าง ในส่วนโครงสร้าง 1B นั้นทั้งก่อนและหลังถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนมีการกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้างเหมือนกัน โดยเฉพาะบริเวณหมู่คาร์บอนิลและโมเลกุลไพรีดีน โครงสร้าง 1C มีลักษณะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนคล้ายกับโครงสร้าง 1B คือทั้งก่อนและหลังถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้างเช่นกัน โดยเฉพาะบริเวณหมู่คาร์บอนิลและโมเลกุลไพรีดีน ถัดมาโครงสร้าง 1D เดิมอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนย้ายไปอยู่บริเวณโมเลกุลไพรีดีนเป็นส่วนใหญ่ และโครงสร้าง 1E ก่อนถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งโครงสร้าง หลังจากถูกกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่บริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 1,3 และโมเลกุลไพรีดีน โดยเฉพาะบริเวณโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 และโมเลกุลไพรีดีนที่มีอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่เป็นส่วนใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงผลต่างออร์บิทัลเชิงมุมของโครงสร้าง 1A-1E ในระบบแก๊ส

จากข้อมูลดังกล่าวพบว่า ส่วนใหญ่อิเล็กตรอนหลังถูกกระตุ้นจะกระจายตัวมาอยู่ที่โมเลกุลคูมาริน บริเวณหมู่คาร์บอนิลเนื่องจากคูมารินมักรับอิเล็กตรอนไหลผ่านระบบ π -คอนจูเกต ไปยังออร์บิทัลว่างของอะตอมออกซิเจนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาทางทฤษฎีของสมบัติเชิงแสงของสารกลุ่มไตรคูมาริน-ไพริดีนสำหรับไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ด้วยระเบียบ TD-B3LYP/6-31G* ซึ่งเป็นวิธีการคำนวณที่เหมาะสมที่สุดในการใช้ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและเชิงแสงของระบบนี้ โดยวิธีนี้จะให้ค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด (352 นาโนเมตร) กล่าวคือมีผลต่างของความยาวคลื่น ($\Delta\lambda$) น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับค่าความยาวคลื่นจากผลการทดลอง และเมื่อนำมาคำนวณโครงสร้าง 2,4,6-ไตรคูมาริน-ไพริดีน การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างที่สภาวะพื้นและสมบัติเชิงแสงที่สภาวะกระตุ้นเพื่อเป็นตัวเปรียบเทียบกับโครงสร้างอื่น ๆ มีค่าความยาวคลื่นของ UV/Vis absorption เท่ากับ 341 นาโนเมตรในระบบแก๊ส มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากับ 4.13 eV และมีค่าความยาวคลื่นของ Fluorescence เท่ากับ 433 นาโนเมตร มีค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO และ LUMO เท่ากับ 3.36 eV ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงสีน้ำเงิน เมื่อศึกษาอิทธิพลของจำนวนโมเลกุลคูมารินพบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนโมเลกุลของคูมารินในโครงสร้างทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทาง Red shift เมื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่แทนที่พบว่าเมื่อแทนที่ด้วยหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (เมทิลและเมทอกซี) ที่ตำแหน่ง C-7 ของโมเลกุลคูมารินหน่วยที่ 3 จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทาง Blue shift เนื่องจากเป็นผลมาจากหมู่แทนที่ให้อิเล็กตรอนไปเพิ่มค่าพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ HOMO มากกว่าค่าระดับพลังงานของระดับพลังงานที่มีบรรจุ LUMO

5.2 ข้อเสนอแนะ

สามารถให้ข้อมูลสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงเพื่อเป็นแนวทางในการใช้งานสำหรับการพัฒนาไดโอดเรืองแสงอินทรีย์และสามารถใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับการศึกษาเพิ่มเติมในโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายคลึงกัน และสามารถนำข้อมูลไปประกอบการตัดสินใจก่อนการทดลองได้และสามารถนำความรู้ที่ได้มาปรับเปลี่ยนและประยุกต์ เพื่อเลือกหมู่แทนที่และตำแหน่งการแทนที่จะทำให้เกิดผลลัพธ์ตามที่ต้องการได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Josh Ye. 2017. What is OLED, and why should you pay more to have it on your phone?. [Online]. Available : <https://www.scmp.com/tech/apps-gaming/article/2111278/what-oled-and-why-should-you-pay-more-have-it-your-phone>.
- [2] Gaurav Tiwari. 2015. Consequences of Light Absorption – The Jablonski Diagram. [Online]. Available : <https://gauravtiwari.org/consequences-of-light-absorption-the-jablonski-diagram>.
- [3] Jordan McEwen. 2016. Jablonski diagram. [Online]. Available : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram).
- [4] Tem5psu. 2017. File:Color wheel wavelengths.png. [Online]. Available : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_wheel_wavelengths.png.
- [5] Bozkurt, E., Gul, H. I., Mete, E. 2018. “Solvent and substituent effect on the photophysical properties of pyrazoline derivatives: A spectroscopic study.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 352 : 35-42.
- [6] Li, J., Yin, C., Huo, F. 2016. “Development of fluorescent zinc chemosensors based on various fluorophores and their applications in zinc recognition.” *Dyes and Pigments*. 131 : 100-133.
- [7] Traven, V. F., Cheptsov, D. A., Dolotov, S. M., Ivanov, I. V. 2018. “Control of the fluorescence of laser dyes by photooxidation of dihydrohetarenes.” *Dyes and Pigments*. 158 : 104-113.
- [8] Li, N.; Fang, Y., Li, L., Zhao, H., Quan, Y., Ye, S., Fan, Q., Huang, W. 2018. “A universal solution-processable bipolar host based on triphenylamine and pyridine for

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

efficient phosphorescent and thermally activated delayed fluorescence OLEDs.” *Journal of Luminescence*. 199 : 465-474.

- [9] Annenkov, V. V., Zelinskiy, S. N., Pal'shin, V. A., Larina, L. I., Danilovtseva, E. N. 2019. “Coumarin based fluorescent dye for monitoring of siliceous structures in living organisms.” *Dyes and Pigments*. 160 : 336-343.
- [10] Chapman, G., Solomon, I., Patonay, G., Henary, M. 2015. “Synthesis and pH-dependent spectroscopic behavior of 2,4,6-trisubstituted pyridines derivatives.” *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 52 : 861-872.
- [11] Manojai, N., Daengngern, R., Kerdpol, K., Ngaojampa, C., Kungwan, N. 2017. “Heteroatom effect on photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole and its derivatives as fluorescent dyes: A TD-DFT study.” *Journal of Luminescence*. 188 : 275-282.
- [12] Daengngern, R., Kungwan, N. 2015. “Electronic and photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole and its derivatives enhancing in the excited-state intramolecular proton transfer processes: A TD-DFT study on substitution effect.” *Journal of Luminescence*. 167 : 132-139.
- [13] Pajk, S. 2014. “Synthesis and fluorescence properties of environment-sensitive 7-(diethylamino)coumarin derivatives.” *Tetrahedron Letters*. 55 : 6044–6047.
- [14] Tarsang, R., Jungsuttiwong, S., Vao-soongnern, V. 2016. “Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds.” *Computational and Theoretical Chemistry*. 1098 : 31-40.
- [15] Naik, N. S., Shastri, L. A., Bathula, C., Chougala, B., Shastri, S., Holiyachi, M., Sunagar, V. 2017. “Synthesis, characterization and photophysical studies of tricoumarin pyridines.” *Journal of Fluorescence*. 27 : 419-425.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

คำสั่งที่ใช้ในการคำนวณ

1. Ground-state optimization

ระบบแก๊ส

```
%mem=4GB
%nprocs=2
# b3lyp/6-31G* opt freq
```

ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

```
%mem=4GB
%nprocs=2
# b3lyp/6-31G* freq scf=qc opt scf=(cpcm,solvent=chlorobenzene)
```

2. UV/Vis absorption

ระบบแก๊ส

```
%mem=4GB
%nprocs=2
# b3lyp/6-31G* td=(nstates=20) scf=qc
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

```
%mem=4GB

%nprocs=2

# b3lyp/6-31G* td=(nstates=20) scrf=(cpcm,solvent=chlorobenzene)
scf=qc
```

3. First excited-state optimization

ระบบแก๊ส

```
%mem=4GB

%nprocs=2

# b3lyp/6-31G* td=(nstates=1,singlets,root=1) opt scf=qc
```

ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

```
%mem=8GB

%nprocs=4

# b3lyp/6-31G* td=(nstates=1,singlets,root=1) opt scf=qc
scrf=(cpcm,solvent=chlorobenzene)
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Fluorescence

ระบบแก๊ส

```
%mem=4GB
%nprocs=2
# b3lyp/6-31G* td=(nstates=1,singlets)
```

ระบบสารละลายคลอโรเบนซีน

```
%mem=4GB
%nprocs=2
# b3lyp/6-31G* td=(nstates=1,singlets) scf=qc
scrf=(cpcm,solvent=chlorobenzene)
```

5. Energy gap

$$\text{Energy gap (eV)} = \Delta (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \times 27.212 \text{ eV / 1 a.u.}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ในงาน Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2019) ระหว่างวันที่ 7-8 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2562 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค กรุงเทพฯ

โปสเตอร์

A Theoretical Study of Photophysical Property of Tricoumarin-Pyridines for OLEDs Application

Pichavanin Reshanung¹, Wimsiri Srinohchai¹, Karoon Sadom^{1,2}, Rathawat Daengngern^{1,2,*}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10120, Thailand
² Integrated Applied Chemistry Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10120, Thailand
 *Corresponding Author Email: rathawat.d@kmitl.ac.th

I. Abstract

Organic light emitting diodes giving fluorescence have been extensively studied. Most of blue fluorescence spectra show inherently low efficiency and short lifetime. Some substituted coumarin combined with the pyridine moieties play a significant role in making these structures more stable caused by electronic delocalization on their electronic structures.

Substituted pyridine (different coumarin moieties) can be used to improve efficiency of thermal stability and added non-radiative trap for fluorescence being. In this work, 2,4,6-tricoumarin pyridine and their derivatives have been systematically investigated using DFT calculations. Our results revealed that the simulated UV-Vis spectrum at TD-B3LYP/6-31G* level of theory gives a good agreement with the experimental data. Including more substituted coumarin unit gives red-shift absorption or lower band gap energy from HOMO to LUMO. In addition, electronic and photophysical properties of these systems both in the gas and solution phases will be explored and discussed in details.

II. Introduction

Organic light emitting diodes (OLEDs) are mainly use in TV display, mobile phone and digital camera screens because OLEDs specification is self-emission, give thin layer, save energy and high resolution. It can emit light through emissive layer that coating with organic fluorescent substance.

Coumarin

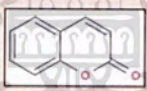


Figure 1: Coumarin structure

Coumarin is fluorophore molecule that emitting light in blue emission range (~310-470 nm) and this property leads to many fluorescent applications such as pharmaceutical and biological studies.

Pyridine




Figure 2: Pyridine structure

Pyridine is colorless or yellow liquid, good thermal stability, it is widely used in paint, rubber of solvent, dyes, pesticides, pharmaceutical products and textile decoration.

Jablonski diagram

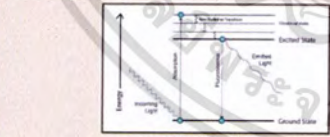
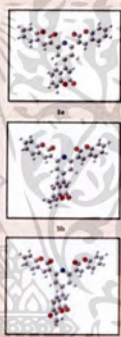


Figure 3: Jablonski diagram

When electron of fluorophore absorb light, it is excited from ground state (S₀) to the excited state (S₁). After relaxation to the lowest excited state, it emits the energy as fluorescence and goes to the original state.

III. Results

Ground state optimization



Compound	Phase	Band length (nm)	λ _{max} (nm)	ε
3a	Gas phase	318.7	316.3	3.130
	Chlorobenzene phase	316.5	316.7	326.4
3b	Gas phase	317.0	317.1	320.5
	Chlorobenzene phase	317.2	317.0	320.5
3c	Gas phase	318.2	318.2	318.0
	Chlorobenzene phase	318.0	318.1	318.0

Method validations

Method	Energy (eV)	Energy (eV)	λ _{max} (nm)	λ _{max} (nm)	Oseltamivir strength	Oseltamivir strength
B3LYP	3.55	3.73	351	330	0.014	0.013
Cam-B3LYP	4.12	3.95	303	320	3.752	4.684
M06	3.31	3.75	363	327	3.239	3.684
M06-2X	4.23	3.83	346	327	3.712	3.684
PBE	3.32	3.83	323	327	3.151	3.684
wB97X	4.06	3.75	331	327	3.747	3.684

[C] Gas phase
[D] Chlorobenzene phase

Simulated UV-Vis absorption




Figure 5: Simulated UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 3a-c

Contributions

Structure	Energy (eV)	λ _{max} (nm)	Oseltamivir strength	% Contribution	λ _{max} (nm)
3a	3.53	342	3.203	14 (π→π*)	429
3b	3.55	340	3.184	12 (π→π*)	424
3c	3.25	367	3.078	19 (π→π*)	537

[C] Chlorobenzene phase

VI. Conclusion

2,4,6-Tricoumarin-pyridine and its derivatives were systematically investigated using seven different DFT functionals. The popular B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) exchange-correlation functional is found to provide the best results in predicting the absorption spectrum close to experimental data.

The effect of -CH₃ group in 2,4,6-Tricoumarin-pyridine gives blue shifted spectrum while -OCH₃ group shows slightly red shifted absorption compared to the 2,4,6-tricoumarin-pyridine.

Our theoretical investigation is expected to be helpful for the molecular design for OLEDs applications utilizing molecules.

References

1. He, H. S.; Bardi, E. A.; Eydell, C.; Chiriac, R.; Bardi, S.; Melnick, M.; Isaac, V. Synthesis, characterization and photophysical studies of coumarin-pyridine. *Journal of Fluorescence*, 27 (2015) 621-627.
2. Tawong, R.; Sang-nguan, S.; Van-nguym, V. Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzothiazolothiazole derivatives as near-infrared emitting organic compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 3 (2018) 14-6.
3. Daengngern, R.; Srinohchai, W. Electronic and photophysical properties of 2,4,6-Tricoumarin-pyridine and its derivatives utilizing in the excited state intramolecular proton transfer processes: A TD-DFT study on substitution effect. *Journal of Fluorescence* (2019) 292-301.

Acknowledgments

- This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (grant no. 2561-01-05-54).
- Computations at National e-Science Infrastructure Consortium is acknowledged.

เอกสารนี้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาหาไปโดยภาค... ด้านการค