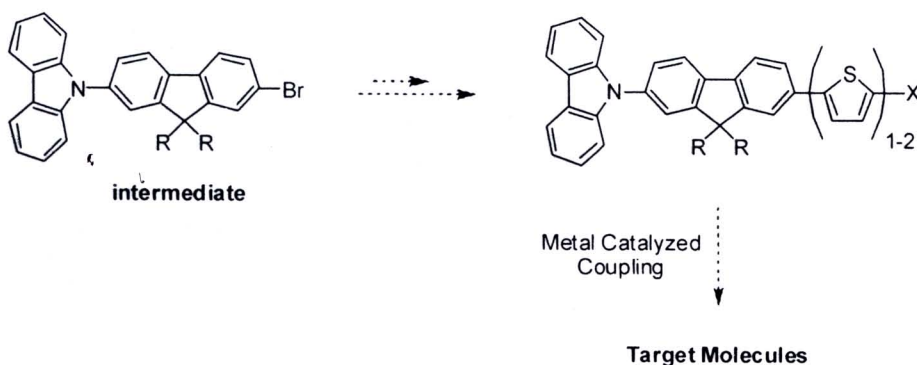


2. ผลการทดลองและวิจารณ์ (Results and Discussion)

2.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ (Synthesis and characterization)

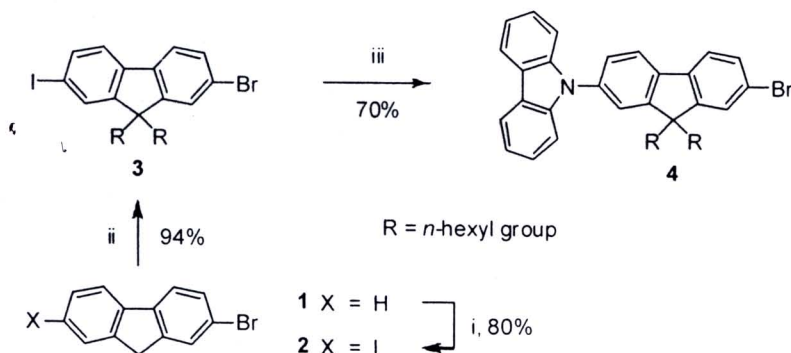
รูปที่ 4 แสดงแนวทางในการสังเคราะห์โมเลกุลสารโพลิโกลูเมอร์เป้าหมาย (target molecules) โดยตำแหน่งที่ 9 ของวง fluorene จะถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลสายโซ่ยาว คือหมู่ n-hexyl เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของสารเป้าหมายในตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะทำให้สามารถขึ้นรูปสารเป้าหมายเป็นแผ่นฟิล์มบางได้ง่ายโดยวิธีสารละลาย และนอกจากนี้ยังช่วยให้การสังเคราะห์และการทำสารให้บริสุทธิ์สามารถทำได้โดยง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์



รูปที่ 4 แสดงแนวทางการสังเคราะห์สารเป้าหมาย

จากแนวทางการสังเคราะห์สารเป้าหมาย carbazole end-capped oligofluorene-thiophenes 5, 8, 9 และ 12 จะเห็นได้ว่าจะต้องทำการเตรียมสารมัธยันต์ (intermediate) 2-bromo-7-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-n-hexylfluorene (4) ซึ่งเราเคยรายงานการเตรียมสารนี้มาก่อนหน้านี้ โดยการทำปฏิกิริยา Ullmann condensation ที่มีโลหะ copper เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ 2,7-dibromo-9,9-bis-n-hexylfluorene กับ 1 สัดส่วนโมลของ carbazole ได้ 2-bromo-7-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-n-hexylfluorene (4) ในเปอร์เซ็นต์ปานกลาง⁵⁶ อย่างไรก็ตามในโครงการวิจัยนี้เราได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ 2-bromo-7-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-n-hexylfluorene (4) ที่ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์สูงกว่า (รูปที่ 5) ในขั้นแรกทำการเตรียม 2-bromo-7-iodofluorene (2) โดยทำปฏิกิริยา iodination ที่เฉพาะของ 2-bromofluorene (1)⁵⁸ ด้วย I_2 และ KIO_3 ในตัวทำละลายผสมของ AcOH และ conc. H_2SO_4 ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ ได้ผลิตภัณฑ์จำนวน 80% จากนั้นทำปฏิกิริยา dialkylation ที่ตำแหน่ง C-9 ของวง fluorene ของสาร 2 โดยการทำปฏิกิริยาของสาร 2 กับสารละลายเบส NaOH ในตัวทำละลาย DMSO โดยที่มี triethylbenzylammonium chloride เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างชั้น (phase transfer catalyst) ซึ่งในขั้นนี้จะมีการสร้าง fluorenyl anion ตามด้วยการเติม 1-bromohexane ลงไปทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดเป็นสาร 2-bromo-7-iodo-9,9-bis-n-hexylfluorene (3) ได้สาร 3 เป็นของเหลวหนืดสีเหลืองอ่อนในเปอร์เซ็นต์ที่ดี

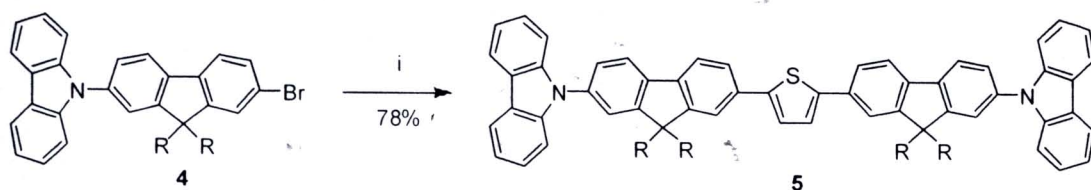
ในขั้นสุดท้ายทำปฏิกิริยา copper-catalyzed Ullmann coupling ของสาร 3 กับ 1 เศษส่วนโมลของ carbazole ในตัวทำละลาย nitrobenzene โดยที่มี Cu-bronze เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ K_2CO_3 เป็นเบส ภายใต้สภาวะอุณหภูมิจุดเดือด ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเข้าของหมู่ carbazole ข้างเดียว (mono adduct) คือสาร 4 จำนวน 70% สารที่ได้เป็นของแข็งไม่มีสีซึ่งมีแถบการเคลื่อนที่บนแผ่น TLC และมี MS, 1H - ^{13}C -NMR สเปกตรัมที่เหมือนกับสารมาตรฐานที่ได้เคยถูกเตรียมมาแล้ว⁵⁶ สเปกตรัม 1H -NMR ของสาร 4 ที่ได้แสดงสัญญาณพีก doublet สำหรับโปรตรอน 4-H และ 5-H ที่สมมาตรกันของวง carbazole ที่ตำแหน่ง chemical shift เท่ากับ 8.19 ppm ($J = 7.8$ Hz) และโปรตรอน 4'-H และ 5'-H ซึ่งไม่สมมาตรกันของวง fluorene แสดงสัญญาณพีกที่เป็น doublet สองชุดที่ตำแหน่ง chemical shift 7.89 ppm ($J = 7.8$ Hz) และ 7.65 ppm ($J = 8.4$ Hz) ตามลำดับ



รูปที่ 5 ไดอะแกรมแสดงการสังเคราะห์ของสารมัธยันต์ 4 รีเอเจนต์และสภาวะปฏิกิริยา

- (i) I_2 , KIO_3 , $AcOH$, conc. H_2SO_4 , $80^\circ C$, 20 h; (ii) $n-C_6H_{13}Br$, 50% $NaOH$, Et_3BnNCl , $DMSO$, อุณหภูมิห้อง, 15 h; (iii) carbazole, Cu-bronze, K_2CO_3 , nitrobenzene, อุณหภูมิจุดเดือด, 24 h

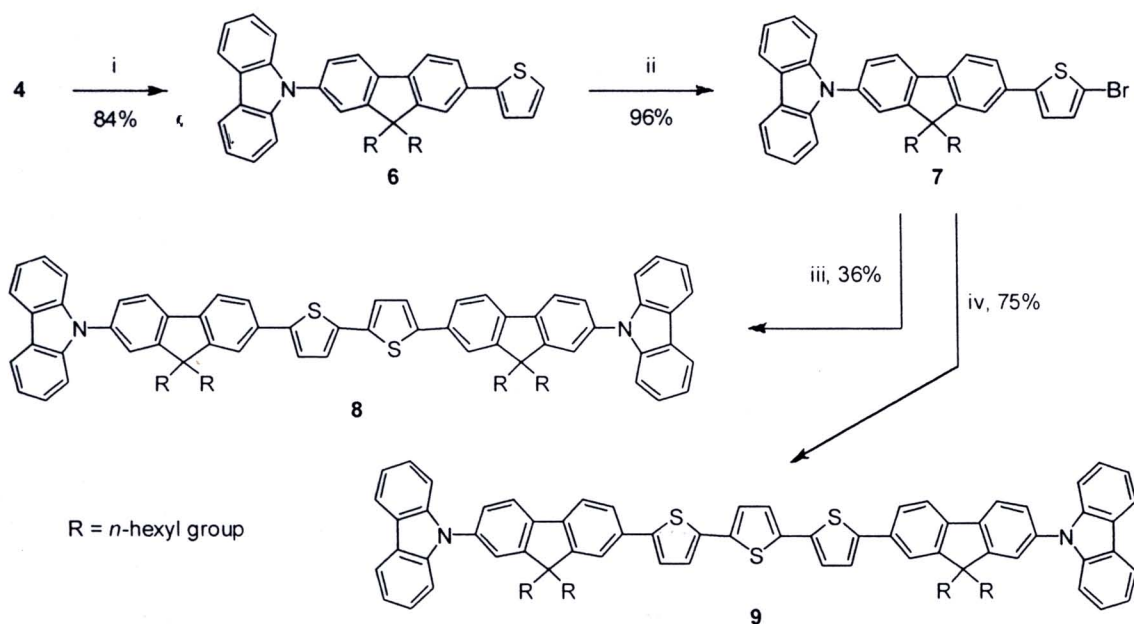
จากนั้นโมเลกุลสาร 2,5-bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluorene-7-yl]thiophene (5) เป้าหมายถูกสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยา palladium catalyzed Suzuki cross-coupling ของสาร 4 กับ 2,7-thiophenediboronic acid ภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาที่มี $Pd(PPh_3)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลาย 2 M Na_2CO_3 เป็นเบสในตัวทำละลาย THF ที่อุณหภูมิจุดเดือด ทำให้ได้สารเป้าหมาย 5 เป็นของแข็งสีเขียว-เหลืองจำนวน 78% (รูปที่ 6)



รูปที่ 6 ไดอะแกรมแสดงการสังเคราะห์ของสารเป้าหมาย 5 รีเอเจนต์และสภาวะปฏิกิริยา

- (i) 2,5-thiophenediboronic acid, $Pd(PPh_3)_4$, 2 M Na_2CO_3 , THF, อุณหภูมิจุดเดือด, 18 h

การทำปฏิกิริยาแบบ coupling ภายใต้สภาวะที่มี $\text{Pd(PPh}_3)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารมัธยันต์ 4 ที่ได้จาก 2-thiopheneboronic acid ที่ปริมาณมากเกินไปทำให้ได้สารมัธยันต์ที่มีวง thiophene หนึ่งวง ต่อที่ปลาย 2-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]thiophene (6) ที่เป็นของแข็งสีเหลืองใส ในเปอร์เซ็นต์ที่ดี หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาของสาร 6 ที่ได้จาก NBS ในตัวทำละลายผสมของ $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ ในอัตราส่วน 1:1 จะทำให้เกิดขบวนการ bromination ซึ่งจะทำให้สามารถเติมหมู่ฟังก์ชัน bromo เข้าไปอย่างจำเพาะเจาะจง โดยอิเล็กโตรไฟล์ที่เป็น bromonium ion ที่ได้จากรีเอเจนต์ NBS จะเจาะจงเลือกเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ตรงตำแหน่งที่ 5-position ของวง thiophene ซึ่งแสดงความเป็นนิวคลีโอไฟล์มากที่สุด ทำให้ได้ 2-bromo-5-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]thiophene (7) เป็นของแข็งสีขาว-เหลืองจำนวน 96% (รูปที่ 4)



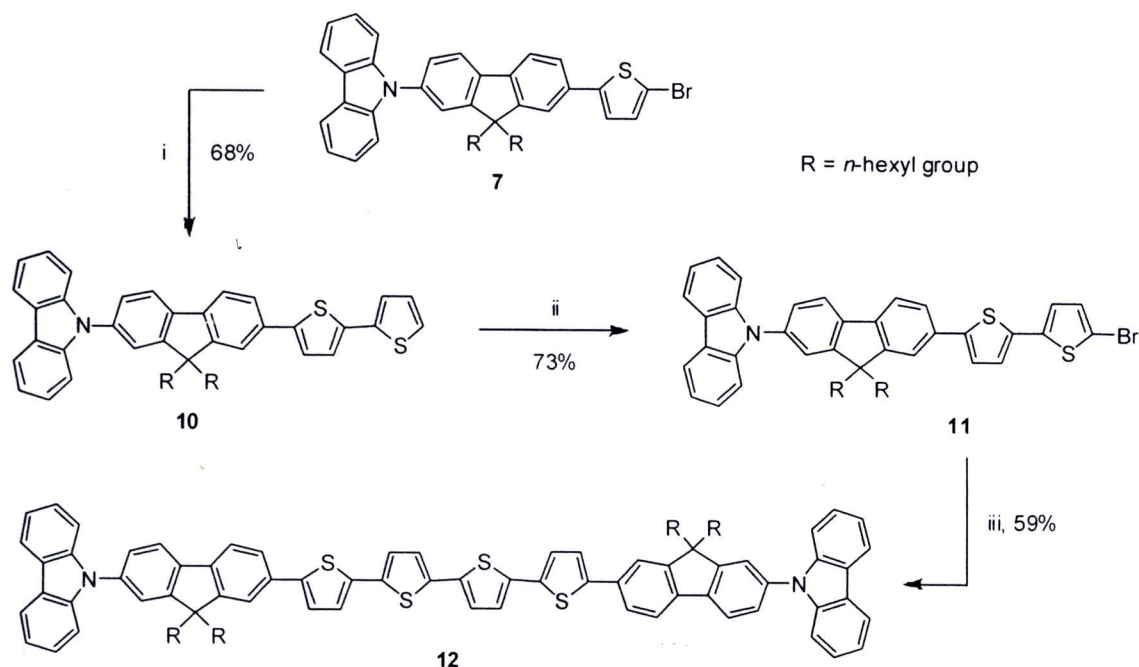
รูปที่ 7 ไดอะแกรมแสดงการสังเคราะห์ของสารเป้าหมาย 8 และ 9 รีเอเจนต์และสภาวะปฏิกิริยา

- (i) 2-thiopheneboronic acid, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 2 M Na_2CO_3 , THF, อุณหภูมิจุดเดือด, 18 h; (ii) NBS, CHCl_3 , AcOH, อุณหภูมิห้อง, 3 h; (iii) NiCl_2 , PPh_3 , Zn powder, bpy, DMAc, อุณหภูมิ 90 °C, 22 h
(iv) 2,5-thiophenediboronic acid, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 2 M Na_2CO_3 , THF, อุณหภูมิจุดเดือด, 18 h

จากนั้นโมเลกุลเป้าหมาย 5,5'-bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (8) ถูกสังเคราะห์โดยทำปฏิกิริยาของแบบ reductive nickel-catalyzed dimerization ของสาร 7 ที่ได้ภายใต้สภาวะที่มี NiCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผงของโลหะ zinc เป็นตัวรีดิวซ์ และ PPh_3 กับ bipyridine (bpy) เป็นลิแกนด์ ในตัวทำละลาย DMAc ที่อุณหภูมิ 90 °C ทำให้ได้สารเป้าหมาย 8 เป็นของแข็งสีเหลือง-เขียว จำนวน 36% อีกทางหนึ่งการทำปฏิกิริยาแบบ palladium catalyzed Suzuki cross-coupling ของสารมัธยันต์ 7 ที่ได้จาก 2,7-thiophenediboronic acid จะทำให้ได้สารเป้าหมาย 5,5'-bis[2-(carbazol-9-

yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2';5',2''-terthiophene (9) โดยการทำให้ปฏิกิริยาภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาที่มี $\text{Pd(PPh}_3)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลาย 2 M Na_2CO_3 เป็นเบสในตัวทำละลาย THF ที่อุณหภูมิจุดเดือด ทำให้ได้สารเป้าหมาย 9 เป็นของแข็งสี เหลืองในเปอร์เซ็นต์ที่ดี

การทำปฏิกิริยาของสารมัธยันต์ 7 ที่ได้กับ 2-thiopheneboronic acid ที่ปริมาณมากเกินไปต่อไปอีก จะทำให้ได้สารมัธยันต์ที่มีวง thiophene ต่อที่ปลายสองวง ภายใต้สภาวะปฏิกิริยาแบบ coupling ที่มี $\text{Pd(PPh}_3)_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ 5-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (10) จำนวน 68%



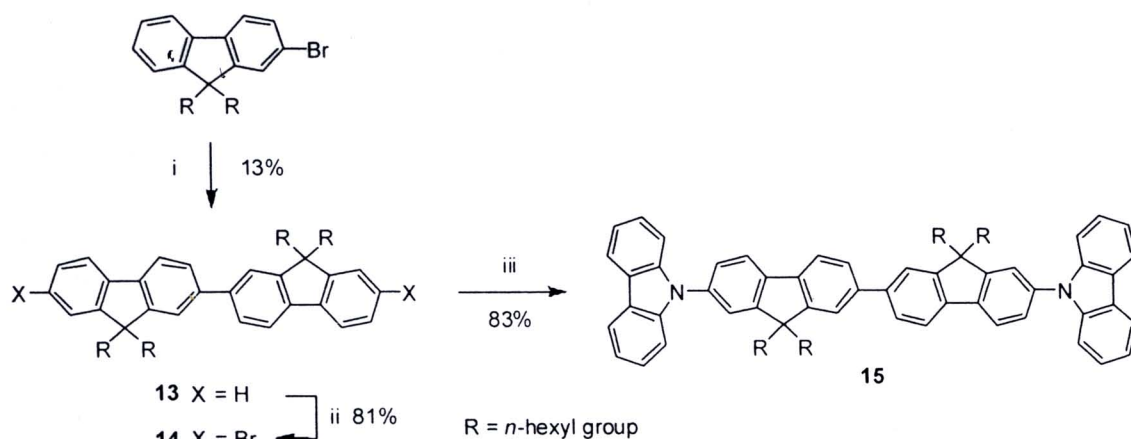
รูปที่ 5 ไดอะแกรมแสดงการสังเคราะห์ของสารเป้าหมาย 12 รีเอเจนต์และสภาวะปฏิกิริยา

(i) 2-thiopheneboronic acid, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 2 M Na_2CO_3 , THF, อุณหภูมิจุดเดือด, 18 h; (ii) NBS, CHCl_3 , AcOH, อุณหภูมิห้อง, 3 h; (iii) NiCl_2 , PPh_3 , Zn powder, bpy, DMAc, อุณหภูมิ 90 °C, 22 h

หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาของสาร 10 ที่ได้กับ NBS ในตัวทำละลายผสมของ $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ ในอัตราส่วน 1:1 จะทำให้เกิดขบวนการ bromination ซึ่งจะทำให้สามารถเติมหมู่ฟังก์ชัน bromo เข้าไปอย่างจำเพาะเจาะจง โดยอิเล็กโตรไฟล์ที่เป็น bromonium ion ที่ได้จากรีเอเจนต์ NBS จะเจาะจงเลือกเข้าทำปฏิกิริยาแทนที่ตรงตำแหน่งที่ 5-position ของวง thiophene ที่ปลายสุดของโมเลกุล ซึ่งแสดงความเป็นนิวคลีโอไฟล์มากที่สุด ทำให้ได้ 5-bromo-5'-[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2'-bithiophene (11) เป็นของแข็งสีเหลืองจำนวน 73% (รูปที่ 5) จากนั้นโมเลกุลเป้าหมาย 5,5'''-bis[2-(carbazol-9-yl)-9,9-bis-*n*-hexylfluoren-7-yl]-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene (12) ถูกสังเคราะห์โดยทำปฏิกิริยาแบบ reductive nickel-catalyzed dimerization ของสาร 11 ที่ได้ภายใต้สภาวะที่มี NiCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ผงของโลหะ zinc เป็นตัวรีดิวซ์ และ PPh_3 กับ bipyridine (bpy) เป็นลิแกนด์ ในตัวทำละลาย DMAc ที่อุณหภูมิ 90°C ทำให้ได้สารเป้าหมาย 12 เป็นของแข็งสีส้ม จำนวน 59%

นอกจากนี้โมเลกุลสารเป้าหมาย 7,7'-bis(carbazol-9-yl)-2,2'-bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorene) (15) ถูกทำการสังเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 9 ในขั้นแรกสาร bifluorene 13⁵⁹ ถูกทำการ bromination ด้วย Br_2 ภายใต้สภาวะที่มี I_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลาย CHCl_3 ภายใต้สภาวะของปฏิกิริยานี้หมู่ฟังก์ชัน bromo ถูกแทนที่เข้าไปอย่างจำเพาะเจาะจงที่ตำแหน่ง 7,7'-position ของวง bifluorene ทำให้ได้ 7,7'-dibromo-2,2'-bis(9,9-bis-*n*-hexylfluorene) (14) เป็นของแข็งไม่มีสีจำนวน 81% นั้นทำปฏิกิริยาของสาร 14 ที่ได้กับ carbazole ในปริมาณที่มากเกินพอ ภายใต้สภาวะที่มี Cu-bronze เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและ K_2CO_3 เป็นเบสที่อุณหภูมิจุดเดือด ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป้าหมาย 15 ที่มีการเข้าของหมู่ carbazole ทั้งสองข้างเป็นของแข็งสีขาวจำนวน 83%

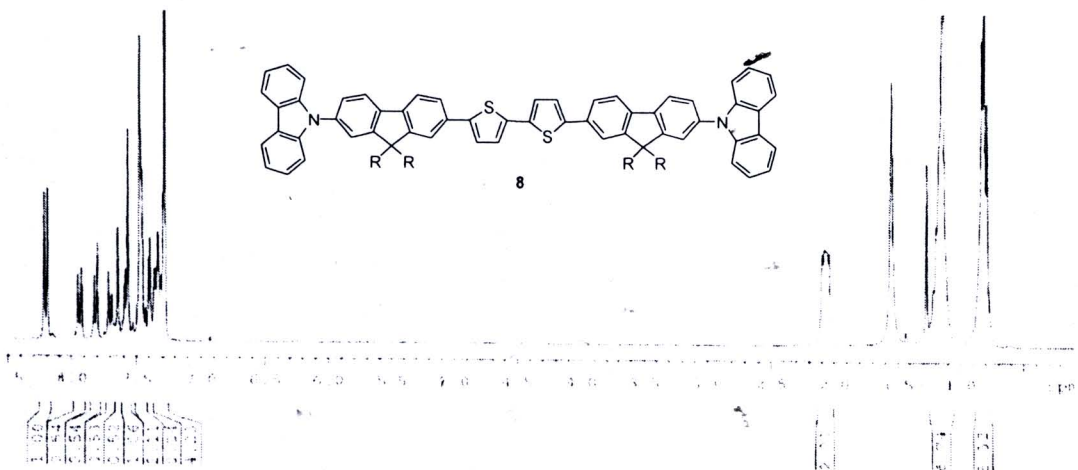
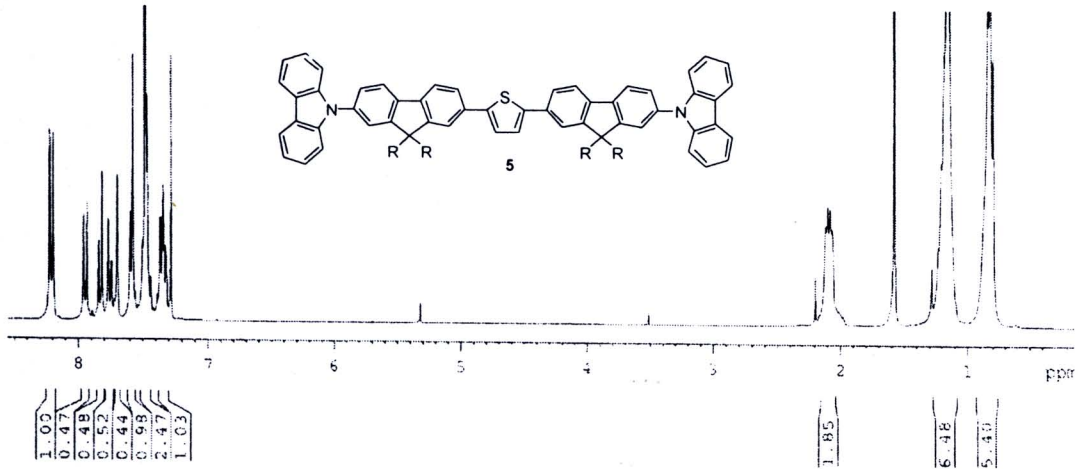
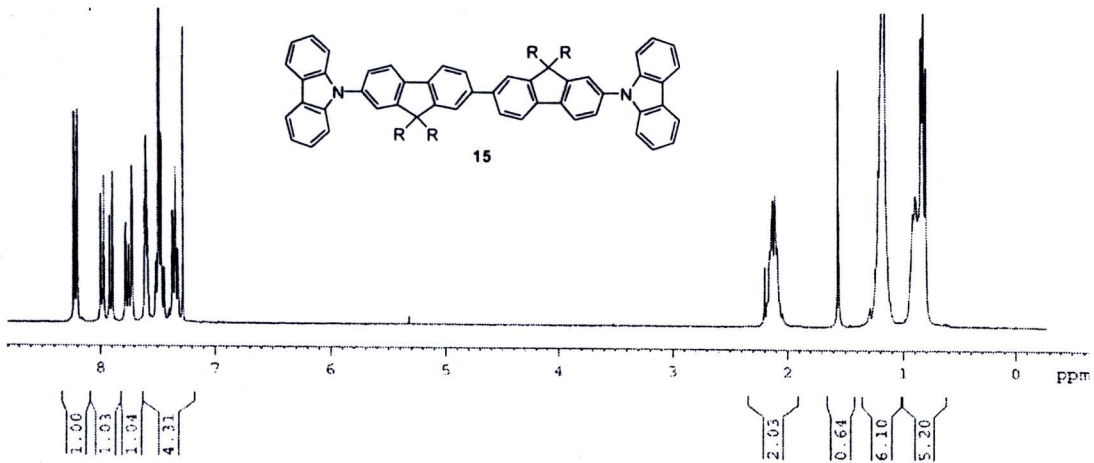


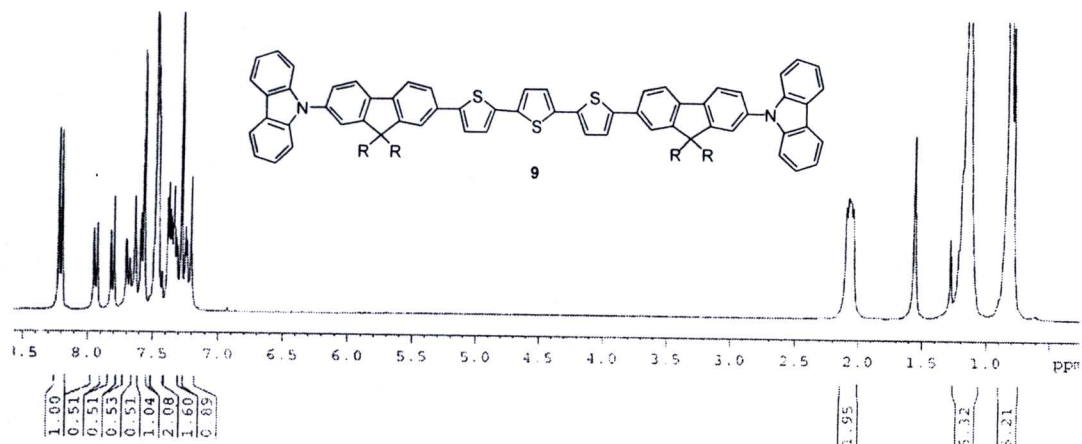
รูปที่ 9 ไดอะแกรมแสดงการสังเคราะห์ของสารเป้าหมาย 15 รีเอเจนต์และสภาวะปฏิกิริยา

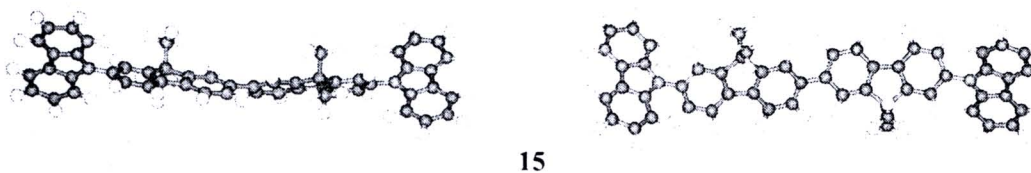
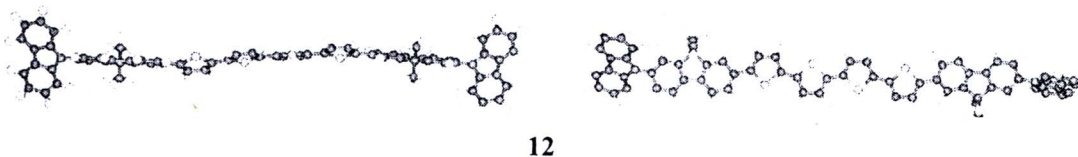
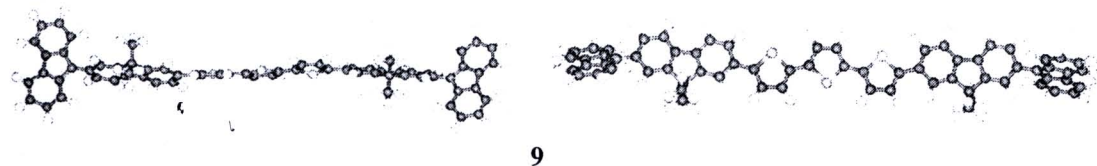
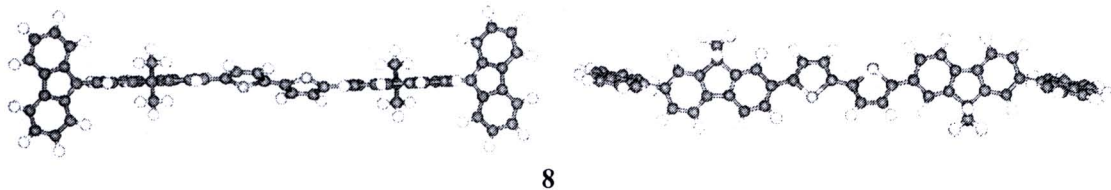
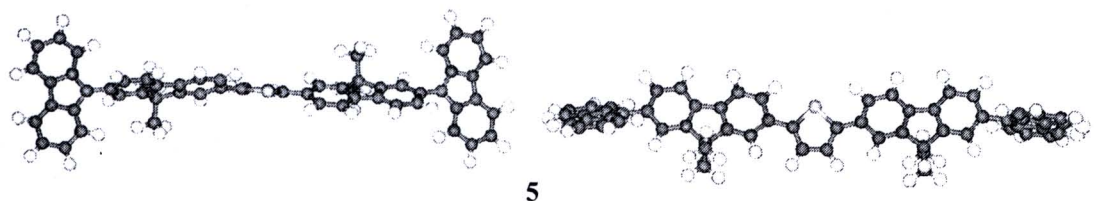
(i) NiCl_2 , PPh_3 , Zn powder, bpy, DMAc, อุณหภูมิ 90°C , 22 h; (ii) Br_2 , I_2 , CHCl_3 , อุณหภูมิห้องในที่มืด 18 h (iii) carbazole, Cu-bronze, K_2CO_3 , nitrobenzene, อุณหภูมิจุดเดือด 24 h

การศึกษาสมบัติการละลายเบื้องต้นของโมเลกุลสารเป้าหมายที่ได้ทั้งหมด 5, 8, 9, 12 และ 15 พบว่าสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ส่วนใหญ่ โดยเฉพาะตัวทำละลายในกลุ่มที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ (chlorinated solvent) โครงสร้างทางเคมีของสารเป้าหมายที่ได้ถูกทำการยืนยันด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่วิธี High resolution mass spectrometry (HRMS), infrared spectroscopy (IR), ^1H - และ ^{13}C - Nuclear magnetic resonance (NMR) โดยลักษณะของสเปกตรัม ^1H -NMR ที่เป็นเอกลักษณ์ของสาร carbazole-end capped oligomers 5, 8, 9, 12 และ 15 เหล่านี้จะแสดงสัญญาณฟีกที่เป็น doublet ของโปรตรอน 4-H และ 5-H ที่สมมาตรกันของวง carbazole ที่ต่ออยู่ที่ตำแหน่งปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล ที่ตำแหน่ง chemical shift ในช่วงประมาณ 8.20-8.22 ppm ($J = 7.5\text{-}7.8\text{ Hz}$) ส่วนสัญญาณฟีกของโปรตรอน 4'-H และ 5'-H ที่ไม่สมมาตรกันของวง fluorene จะปรากฏเป็นฟีก doublet

สองชุดที่ตำแหน่ง chemical shifts ในช่วงประมาณ 7.77-7.90 ppm ($J = 7.8-8.1$ Hz) และ 7.91-7.97 ppm ($J = 7.4-8.7$ Hz) ตามลำดับ (รูปที่ 10)







รูปที่ 11 การจัดเรียงตัวในระดับพลังงานพื้นของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

จากการคำนวณด้วยวิธี TDDFT/B3LYP

อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของระดับพลังงาน HOMO ของแต่ละ โมเลกุล (รูปที่ 12) พบว่ามีการกระจายตัวของไพ-อิเล็กตรอนทั้งในส่วนกลาง oligofluorene-thiophene และส่วนของวง carbazole ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเคลื่อนที่ของไพ-อิเล็กตรอนไปมาหรือมีระบบคอนจูเกชันระหว่างส่วนของวง carbazole และส่วนของโมเลกุลที่เป็นแกนกลาง การเกิดปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดยไพ-อิเล็กตรอนของทั้งสองส่วนถูกเชื่อมโยงเข้าด้วยกันโดยคู่อิเล็กตรอนอิสระ (lone pair electron) ของ N-อะตอมของวง carbazole กล่าวคือคู่อิเล็กตรอนอิสระของ N-อะตอมของวง carbazole ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของไพ-อิเล็กตรอนไปมา หรือมีระบบคอนจูเกชันระหว่างส่วนของวง carbazole และส่วนของ

โมเลกุลที่เป็นแกนกลาง โดยผลการคำนวณนี้สามารถยืนยันหรือเห็นได้ชัดโดยผลการทดลอง เช่น พิกัดการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเป้าหมายน่าจะเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าเกิด red-shift เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่มีหมู่ carbazole ต่อที่ปลายทั้งสองข้าง โดยการเกิด red shift ของสเปกตรัมนี้ก็เนื่องมาจากการมีหมู่ให้อิเล็กตรอนที่คล้าย carbazole ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล



15



5



8



9



12

รูปที่ 12 กระจายตัวของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของระดับพลังงาน HOMO ของ

สารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

เมื่อพิจารณาความหนาแน่น (electron density) หรือการกระจายตัวของอิเล็กตรอน (electron delocalization) ในออร์บิทัลของระดับพลังงาน HOMO ของสารเป้าหมาย พบว่าความหนาแน่นหรือการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในวง carbazole มีการลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อจำนวนของวง thiophene ในโมเลกุลเพิ่มขึ้น



15



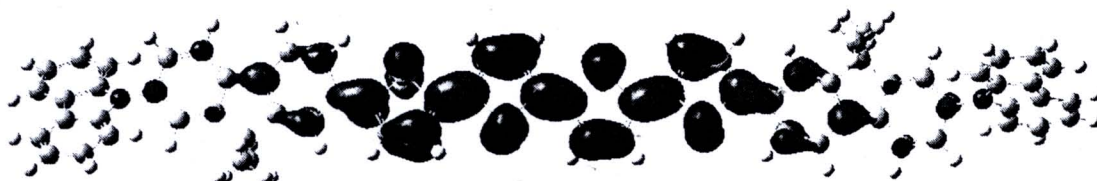
5



8



9



12

รูปที่ 13 กระจายตัวของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของระดับพลังงาน LUMO ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

จากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เสถียรที่สุดในระดับพลังงาน HOMO ของแต่ละโมเลกุล พบว่าออร์บิทัลที่เกิดพันธะ (bonding orbitals) จะอยู่ที่ตำแหน่งของพันธะ C=C อะตอมและส่วนที่เป็นออร์บิทัลที่ไม่เกิดพันธะ (antibonding orbitals) จะอยู่ที่ตำแหน่งของพันธะ C-C อะตอม (รูปที่ 12) แต่ในทางตรงกันข้ามจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เสถียรที่สุดในระดับพลังงาน LUMO ของแต่ละโมเลกุล พบว่าออร์บิทัลที่เกิดพันธะจะอยู่ที่ตำแหน่งของพันธะ C-C อะตอมและส่วนที่เป็นออร์บิทัลที่ไม่เกิดพันธะจะอยู่ที่ตำแหน่งของพันธะ C=C อะตอม (รูปที่ 13)

นอกจากนี้พบว่าการกระจายตัวของไฟ-อิเล็กตรอนในระดับพลังงาน HOMO ของทุกโมเลกุล จะแผ่กระจายออกครอบคลุมตั้งแต่ส่วนของโครงสร้างแกนกลาง oligofluorene-thiophene ไปถึงส่วนของหมู่ปิดท้าย carbazole ทั้งสองข้าง โดยในขณะที่การกระจายตัวของไฟ-อิเล็กตรอนในระดับพลังงาน LUMO จะอยู่แต่ที่ในส่วนของโครงสร้างแกนกลาง oligofluorene-thiophene เท่านั้น ดังนั้น การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับพลังงาน HOMO-LUMO น่าจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในการกระจายตัวของประจุในโมเลกุลของสาร 5, 8, 9, 12 และ 15 อย่างมาก

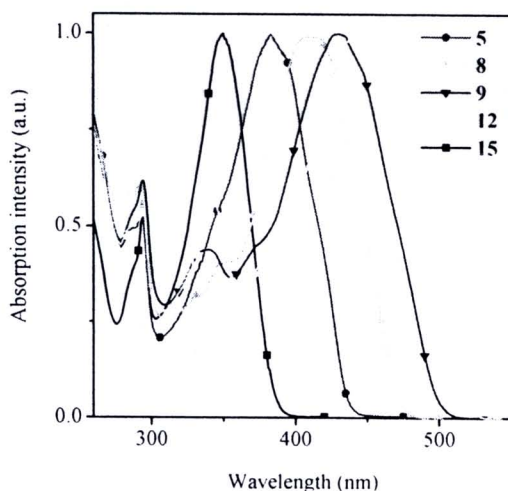
ค่าผลต่างของระดับพลังงาน HOMO-LUMO หรือค่าพลังงาน E_g ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 แต่ละโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัม ด้วยวิธี TDDFT/B3LYP มีค่าเท่ากับ 2.98, 2.78, 2.52, 2.40 และ 3.25 ตามลำดับ (ตารางที่ 1) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าค่าพลังงาน E_g ของสารจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อจำนวนของวง thiophene ภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น โดยพบว่าค่าพลังงาน E_g ของสารที่ได้จากการคำนวณนี้มีค่าเบี่ยงเบนเพียงเล็กน้อยประมาณ 0-0.15 eV จากค่าพลังงาน E_g ของสารที่ได้จากผลการทดลองที่คำนวณจากความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงเริ่มต้น (onset of absorption) ของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่ามีปัจจัยหลายอย่างในการคำนวณที่สามารถทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของผลที่ได้

2.3 สมบัติทางแสง (Optical properties)

สมบัติทางแสงของสารเป้าหมาย carbazole end-capped oligomers 5, 8, 9, 12 และ 15 ที่สังเคราะห์ได้ ถูกทำการศึกษาโดยอาศัยเทคนิค UV-vis absorption และ photoluminescence (PL) สเปกโตรสโคปี ในรูปสารละลายเจือจางในตัวทำละลาย dichloromethane (CH_2Cl_2) และในรูปของฟิล์มบางบนแผ่นควอร์ต โดยที่ทุกๆ สเปกตรัมถูกปรับความเข้มของการดูดกลืนแสงให้เป็นหน่วยที่เท่ากัน (normalized intensity) ทั้งนี้เพื่อการเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้แสดงในรูปที่ 14, 15 และข้อมูลถูกสรุปในตารางที่ 1

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสาร 5, 8, 9, 12 และ 15 ในสารละลาย dichloromethane (รูปที่ 14) แสดงสองช่วงการดูดกลืนหลัก กล่าวคือพีคการดูดกลืนที่มีความยาวคลื่น 294 nm ซึ่งเป็นการดูดกลืนที่เกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $\pi-\pi^*$ ของอิเล็กตรอนภายในวง carbazole ที่อยู่ตำแหน่งปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล และพีคการดูดกลืนที่มีลักษณะพีคที่กว้างกว่า ที่ความยาวคลื่น

สูงกว่า ซึ่งเป็นการดูดกลืนที่เกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $\pi-\pi^*$ ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชัน (conjugated backbone) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 แสดงพีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก $\pi-\pi^*$ ของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชัน ที่ 382, 411, 430, 446 และ 349 nm ตามลำดับ จากสเปกตรัมที่ได้ จะเห็นได้ว่าพีการดูดกลืนแสงสูงสุดเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าเกิด red-shift เมื่อจำนวนของวง thiophene ภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวของโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น โดยเรียงเป็นลำดับจากน้อยไปหามากได้ดังนี้ $15 < 5 < 8 < 9 < 12$ จากผลที่ได้แสดงว่าการเพิ่มจำนวนของวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุลจะทำให้เพิ่มความยาวของระบบคอนจูเกชันในโมเลกุล



รูปที่ 14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

ในสารละลายเจือจางของ dichloromethane

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 กับ โมเลกุลที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่มีหมู่ carbazole ต่อที่ปลายทั้งสองข้าง ได้แก่ oligofluorene-thiophene (374 nm), oligofluorene-bithiophene (404 nm), oligofluorene-terthiophene (425 nm), oligofluorene-quarterthiophene (442 nm)⁴⁰ และ bifluorene (329 nm)⁶¹ พบว่าพีการดูดกลืนแสงของโมเลกุลเป้าหมายเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าเกิด red-shift ประมาณ 4-20 nm การเกิด red shift ของสเปกตรัมนี้เนื่องมาจากการมีหมู่ให้อิเล็กตรอนที่ดีอย่าง carbazole ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล เหมือนผลที่สังเกตได้จากการศึกษาด้วยการคำนวณทางเคมีควอนตัม พบว่า π -อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ระหว่างหมู่ที่เป็นโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันทั้งหมดและวง carbazole โดยผ่านอิเล็กตรอนคู่อิสระของไนโตรเจนอะตอมของวง carbazole ซึ่งส่งผลทำให้มีการลดลงของระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และนำไปสู่การลดลงของค่าพลังงาน Eg แต่อย่างไรก็ตามผลการ

เพิ่มคอนจูเกชันภายในโมเลกุลของหมู่ carbazole ก็ยังน้อยกว่าผลการเพิ่มคอนจูเกชันเนื่องจากการเพิ่มจำนวนของวง thiophene ในโมเลกุล โดยการเพิ่มขึ้นของวง thiophene หนึ่งโมเลกุลในโครงสร้างมีผลทำให้เกิด red shift ของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงประมาณ 33-14 nm โดยผลนี้จะมีค่ามากเมื่อจำนวนวง thiophene ในโครงสร้างโมเลกุลน้อยๆ

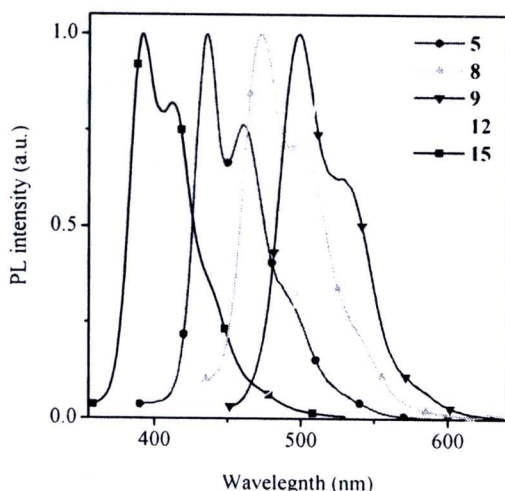
ค่าระดับพลังงาน E_g ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 สามารถคำนวณได้จากค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงเริ่มต้น (onset of absorption) ของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ดังสมการ

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

ค่าระดับพลังงาน E_g ที่ได้จากการทดลองของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 เท่ากับ 2.84, 2.63, 2.49, 2.40 และ 3.20 eV ตามลำดับ โดยค่าที่ได้สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยวิธี TDDFT/B3LYP (แสดงในตารางที่ 1) พบว่าค่าระดับพลังงาน E_g มีแนวโน้มลดลงเมื่อความยาวของระบบคอนจูเกชันหรือจำนวนของวง thiophene ในโมเลกุลเพิ่มขึ้น

การศึกษาสมบัติการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ในรูปสารละลายเจือจางของตัวทำละลาย dichloromethane ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (fluorescence spectroscopy) เมื่อกระตุ้น (excitation) โมเลกุลที่ค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด สเปกตรัมการเรืองแสงของสาร 5, 8, 9, 12 และ 15 อยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงิน-สีส้ม ดังแสดงในรูปที่ 15 และสรุปในตารางที่ 1 ค่าความยาวคลื่นที่การเรืองแสงสูงสุดของสาร 5, 8, 9, 12 และ 15 เท่ากับ 435, 472, 498, 518 และ 391 nm ตามลำดับ โดยค่าความยาวคลื่นที่การเรืองแสงสูงสุดเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าเกิด red-shift หรือสีของการเรืองแสงของสารเปลี่ยนจากสีน้ำเงินไปสู่สีส้ม เมื่อจำนวนของวง thiophene ภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น เหมือนกับที่พบในกรณีของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสาร ทั้งนี้เนื่องมาจากความยาวของโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น โดยเรียงเป็นลำดับค่าความยาวคลื่นที่การเรืองแสงสูงสุดจากน้อยไปหามากได้ดังนี้ $15 < 5 < 8 < 9 < 12$ จากผลที่ได้แสดงว่าการเพิ่มจำนวนของวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุลจะทำให้เพิ่มความยาวของระบบคอนจูเกชันในโมเลกุล เมื่อเปรียบสเปกตรัมการเรืองแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 กับโมเลกุลที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่มีหมู่ carbazole ค่อยที่ปลายทั้งสองข้าง พบว่าฟิสิกการเรืองแสงของโมเลกุลเป้าหมายเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าเกิด red-shift ประมาณ 3-11 nm^{40,56} ซึ่งสอดคล้องกับผลที่สังเกตได้จากการศึกษาการดูดกลืนแสงและการคำนวณทางเคมีควอนตัม เมื่อทำการกระตุ้นโมเลกุลที่ความยาวคลื่น 249 nm ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดกลืนแสงของวง carbazole พบว่าสเปกตรัมการเรืองแสงที่ได้เหมือนกับสเปกตรัมการเรืองแสงที่เกิดจากการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่ามีการถ่ายเทหรือเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากวง carbazole ที่ปลายเมื่อเกิดการกระตุ้นไปยังส่วนของโครงสร้าง

แกนกลางและทำให้เกิดการเรืองแสงของส่วนที่เป็นโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชัน



รูปที่ 15 สเปกตรัมการเรืองแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

ในสารละลายเจือจางของ dichloromethane

เมื่อพิจารณารูปร่างสเปกตรัมการเรืองแสงของสารเป้าหมาย พบว่าสเปกตรัมการเรืองแสงของสาร 5, 8 และ 15 ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก มีวง thiophene ในโมเลกุลเท่ากับ 0-2 วง มีลักษณะเป็น 2 พีกที่แยกจากกัน คือพีกที่มีความเข้มสูงและพีกที่มีความเข้มต่ำที่ความยาวคลื่นสูงกว่า แต่ในสเปกตรัมการเรืองแสงของสาร 9 และ 12 ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ มีวง thiophene ในโมเลกุลเป็น 3-4 วง พีกทั้งสองรวมกันเป็นพีกเดียว โดยพีกที่มีความเข้มต่ำที่ความยาวคลื่นสูงกว่าปรากฏในรูปของไหล่พีก (peak shoulder) ผลที่ได้แสดงว่าโมเลกุลสาร สาร 9 และ 12 มีการกระจายของรูปร่างโมเลกุลในสถานะพื้นและสถานะเร้าที่มากกว่า ผลที่ได้ถูกสนับสนุนจากการค่า Stokes' shift ระหว่างสเปกตรัมการเรืองแสงและสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละตัว โดยพบว่าค่า Stokes' shift ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 มีค่าอยู่ในช่วง 41 ถึง 78 nm (แสดงในตารางที่ 1) และพบว่าค่านี้จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มจำนวนของวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุล หรือความยาวของโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น โดยเรียงเป็นลำดับค่า Stokes' shifts จากน้อยไปหามากได้ดังนี้ $15 < 5 < 8 < 9 < 12$ ซึ่งสิ่งนี้แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอะตอมในโมเลกุลที่สถานะพื้นและสถานะเร้าอย่างเห็นได้ชัด

การศึกษาด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (fluorescence spectroscopy) ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 พบว่าสารทั้งหมดเรืองแสงที่สีมาก โดยสีของการเรืองแสงอยู่ในช่วงแสงสีน้ำเงิน-สีส้ม เมื่อทำการวัดค่าประสิทธิภาพในการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence quantum yields, Φ_f) ของสารเหล่านี้ในรูปสารละลายเจือจางในตัวทำละลาย dichloromethane โดยทำการวัดเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน quinine sulfate dehydrate ในสารละลายของ 0.01 N H_2SO_4 ซึ่งมี

ค่า $\Phi = 0.546^{62,63}$ ค่าประสิทธิภาพในการเรืองแสงของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 เท่ากับ 0.65, 0.35, 0.22, 0.20 และ >0.99 ตามลำดับ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าค่าประสิทธิภาพในการเรืองแสงของสารมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มขึ้นของจำนวนวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุล โดยผลที่ได้นี้ก็สอดคล้อง กับผลค่าประสิทธิภาพในการเรืองแสงของสารในกลุ่มอนุพันธ์ของ oligothiophene ที่ได้มีการรายงาน^{39,40}

การศึกษาช่วงชีวิตของการเรืองแสงแบบฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence lifetime) ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ในรูปสารละลายเจือจางของ dichloromethane ด้วยวิธีโมดูลชันด้วย digital storage oscilloscope พบว่าค่าช่วงชีวิตของการเรืองแสงของสารเป้าหมายทุกโมเลกุลจัดเป็น mono-exponential decay และเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับความถี่ ค่าช่วงชีวิตของการเรืองแสงของสาร 5, 8, 9, 12 และ 15 เท่ากับ 0.71, 0.50, 0.67, 0.82 และ 9.33 ns ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ข้อมูลสมบัติทางกายภาพของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15

comp	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ^a	λ_{ex} (nm) ^b	E_g (eV) ^c	$E_g \text{ calc.}$ (eV) ^d	Stoke shift (nm) ^e	Φ_f^f	Lifetime (ns) ^g
5	382 (4.88)	435, 460	2.84	2.98	78	0.65	0.71
8	411 (4.88)	472, 499	2.63	2.78	61	0.35	0.50
9	430 (4.90), 337 (4.54)	498, 528	2.49	2.52	68	0.22	0.67
12	446 (4.92), 343 (4.67)	518	2.40	2.40	72	0.20	0.82
15	349 (4.90)	391, 412	3.20	3.25	41	1.00	9.33

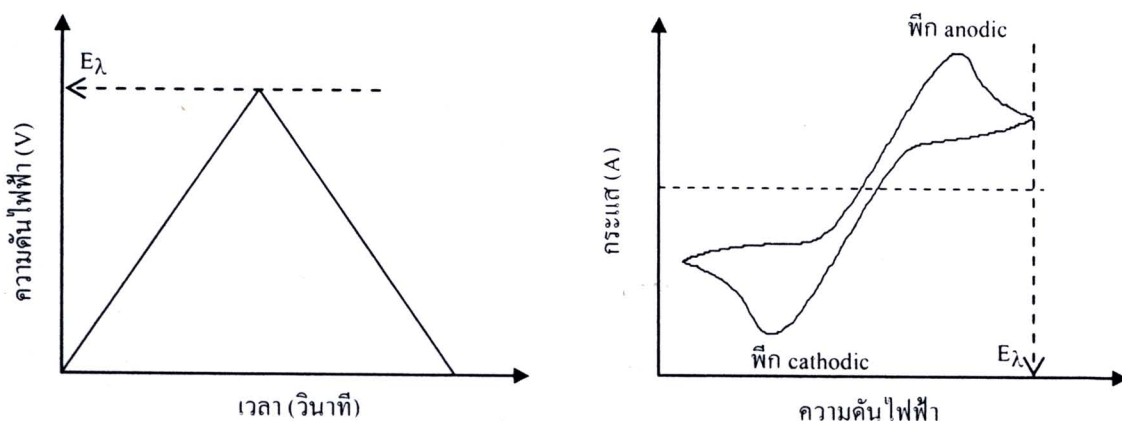
^aวัดในสารละลายของ dichloromethane; ^bวัดในสารละลายของ dichloromethane โดยทำการกระตุ้นที่ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุด; ^cคำนวณจากค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงเริ่มต้น ($E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$); ^dได้จากการคำนวณด้วยวิธี TDDFT/B3LYP; ^eคำนวณจากผลต่างของสเปกตรัมการเรืองแสงและสเปกตรัมการดูดกลืนแสง; ^fวัดในสารละลายของ dichloromethane ($A < 0.1$) ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารละลาย quinine sulfate ใน 0.01 M H_2SO_4 ($\Phi_f = 0.54$) เป็นสารมาตรฐาน; ^gวัดในรูปสารละลายของ dichloromethane ด้วยวิธีโมดูลชันด้วย digital storage oscilloscope

2.4 สมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical properties)

เพื่อการเข้าใจถึงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ที่ได้ทั้งหมด

เทคนิค cyclic voltammetry (CV) จึงถูกใช้ในการศึกษา วิธี cyclic voltammetry (CV) เป็นเทคนิคที่วัดกระแสไฟฟ้า (current) ที่ความดันไฟฟ้า (potential) ต่างๆ ในรูปสารละลายของสารที่สนใจ เซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยทั่วไปประกอบด้วย 3 อิเล็กโทรด คือ working electrode, counter electrode และ reference electrode ซึ่งทั้งสามอิเล็กโทรดถูกควบคุมโดย potentiostat ความต่างแรงดันไฟฟ้าถูกให้เข้าไประหว่าง working electrode และ counter electrode ส่วน reference electrode ที่ไม่มีการไหลของกระแสไฟฟ้าเป็นตัววัดความดันไฟฟ้าของอิเล็กโทรดอื่น

ในการวัด cyclic voltammetry ค่าความดันไฟฟ้าจะมีการเปลี่ยนแปลงในทิศทางบวก (positive) หรือในทิศทางลบ (negative) ตามเวลาในรูปของสมการเส้นตรง โดยเมื่อถึงค่าความดันไฟฟ้าสูงสุด E_λ หรือเรียกว่า switching potential ค่าความดันไฟฟ้าก็จะเปลี่ยนแปลงกลับสู่ค่าความดันไฟฟ้าเริ่มต้น และในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าความดันไฟฟ้าตามเวลาในรูปของสมการเส้นตรง กระแสไฟฟ้าในเซลล์ถูกวัด โดยถ้าเกิดฟิสิกส์ที่มีการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าแสดงว่ามีขบวนการ redox เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 16 การเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในทิศทางบวกทำให้เกิดขบวนการ oxidation และการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในทิศทางลบทำให้เกิดขบวนการ reduction



รูปที่ 16 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความดันไฟฟ้าสำหรับการทำ cyclic voltammetry และกราฟแสดงเส้นกราฟ CV ของขบวนการ redox แบบ quasi-reversible

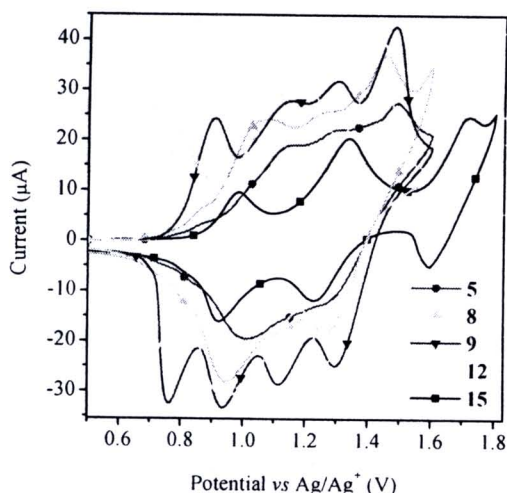
ถ้าเกิดฟิสิกส์ทั้งในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในทิศทางไปข้างหน้า และการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในทิศทางกลับสู่ความดันไฟฟ้าเริ่มต้น แสดงว่าขบวนการ redox ที่เกิดขึ้นเป็นขบวนการทางเคมีที่ผันกลับได้ (chemically reversible) อีกความหมายหนึ่งคืออนุพันธ์ที่เกิดจากทั้งขบวนการ oxidation และ reduction มีความเสถียรหรือขบวนการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนระหว่างแต่ละ electrode และสารละลายเกิดขึ้นเร็วกว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ให้ในสภาวะการทดลอง แต่ถ้าไม่เกิดฟิสิกส์ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในทิศทางกลับสู่ความดันไฟฟ้าเริ่มต้น เรียกขบวนการ redox ที่เกิดขึ้นว่าขบวนการทางเคมีที่ผันกลับไม่ได้ (chemically irreversible) ซึ่งเนื่องจากมี

ขบวนการทางเคมีเกิดขึ้นและเกิดเร็วกว่าขบวนการที่ให้ในสภาวะการทดลอง หรือเกิดจากขบวนการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนระหว่างแต่ละ electrode และสารละลายเกิดขึ้นช้ากว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ให้ในสภาวะการทดลอง ในการทำ cyclic voltammetry สำหรับขบวนการ oxidation และ reduction ที่เป็นแบบผันกลับได้ ค่าผลต่างของความดันไฟฟ้า (ΔE_p) ระหว่างพีค cathodic และพีค anodic สำหรับขบวนการที่เกี่ยวข้องกับขบวนการเปลี่ยนแปลง 1 electron ที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่าเท่ากับ 57 mV และสำหรับขบวนการที่เกี่ยวข้องกับขบวนการเปลี่ยนแปลง 2 electron ที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่าเท่ากับ 28.5 mV เมื่อ ΔE_p มีค่ามากกว่า 57 mV ที่อุณหภูมิ 25 °C แต่ขบวนการ oxidation และ reduction ที่เป็นแบบผันกลับได้เรียกขบวนการนี้ว่า quasi-reversible โดยจะพบขบวนการ quasi-reversible เมื่ออนุพันธ์ที่เกิดจากการ reduction และ oxidation มีความเสถียรแต่มีอัตราการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างสารประกอบและ electrode เกิดช้าเมื่อเปรียบเทียบกับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ให้ในสภาวะการทดลอง เมื่ออัตราการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอาจจะทำให้ขบวนการที่ผันกลับได้กลายเป็นขบวนการ quasi-reversible และกลายเป็นขบวนการ irreversible ดังนั้นการผันกลับของขบวนการทางไฟฟ้าเคมี จะขึ้นกับอัตราการเปลี่ยนแปลงความดันไฟฟ้าในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้การวัด cyclic voltammetry ทำในรูปสารละลายในตัวทำละลาย dichloromethane ที่ปราศจากน้ำ โดยมีลวด platinum เป็น counter electrode และมี Ag/AgCl/NaCl เป็น reference electrode และ glassy carbon เป็น working electrode ใช้ tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (*n*-Bu₄NPF₆) หรือ tetra-*n*-butylammonium perchlorate (*n*-Bu₄NClO₄) เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายเท่ากับ 0.1M และความเข้มข้นของสารตัวอย่างในสารละลายประมาณ 1mM การใช้ตัวทำละลายที่ปราศจากน้ำและการกำจัดออกซิเจนจากสารละลายโดยการผ่านก๊าซเฉื่อยเข้าไปในระบบเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งในการทำ cyclic voltammetry ทั้งนี้เนื่องจากว่าออกซิเจนเป็นโมเลกุลที่ทำลายโมเลกุล radical ได้ดีมาก และนอกจากนี้ทั้งโมเลกุลของน้ำและออกซิเจนก็อาจจะทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ที่เกิดจากขบวนการ reduction และ oxidation ได้

กราฟ CV ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ในสารละลายของตัวทำละลาย dichloromethane ดังรูปที่ 17, 18 และข้อมูลสรุปในตารางที่ 2 กราฟ CV ของสาร 5, 8, 12 และ 15 แสดงสามพีคของขบวนการ quasi-reversible oxidation ส่วนสารเป้าหมาย 9 แสดงสี่พีคของขบวนการ quasi-reversible oxidation โดยขบวนการเกิด oxidation ที่หนึ่งสามารถระบุได้เป็นขบวนการดึงอิเล็กตรอนจากส่วนของวง carbazole ที่อยู่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล และส่วนของขบวนการเกิด oxidation ที่เหลือสามารถระบุได้เป็นขบวนการดึงอิเล็กตรอนจากส่วนของโมเลกุลภายในที่เหลือ จากการศึกษาเมื่อทำ oxidation หลายรอบพบว่ามีการ shift ของกราฟ CV ของสารทั้งหมด (รูปที่ 18) ซึ่งแสดงถึงมีการเกิดขบวนการ weak oxidative coupling ที่ตำแหน่ง 3,6-position ของวง carbazole ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล โดยปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นโดยทั่วไปกับสารประกอบของ carbazole ที่

มีตำแหน่ง 3,6-position ที่ไม่มีการแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชันใดๆ แต่อย่างไรก็ตามภายใต้การทดลองนี้ไม่พบการเกิดขบวนการ reduction ในตัวอย่างทั้งหมด

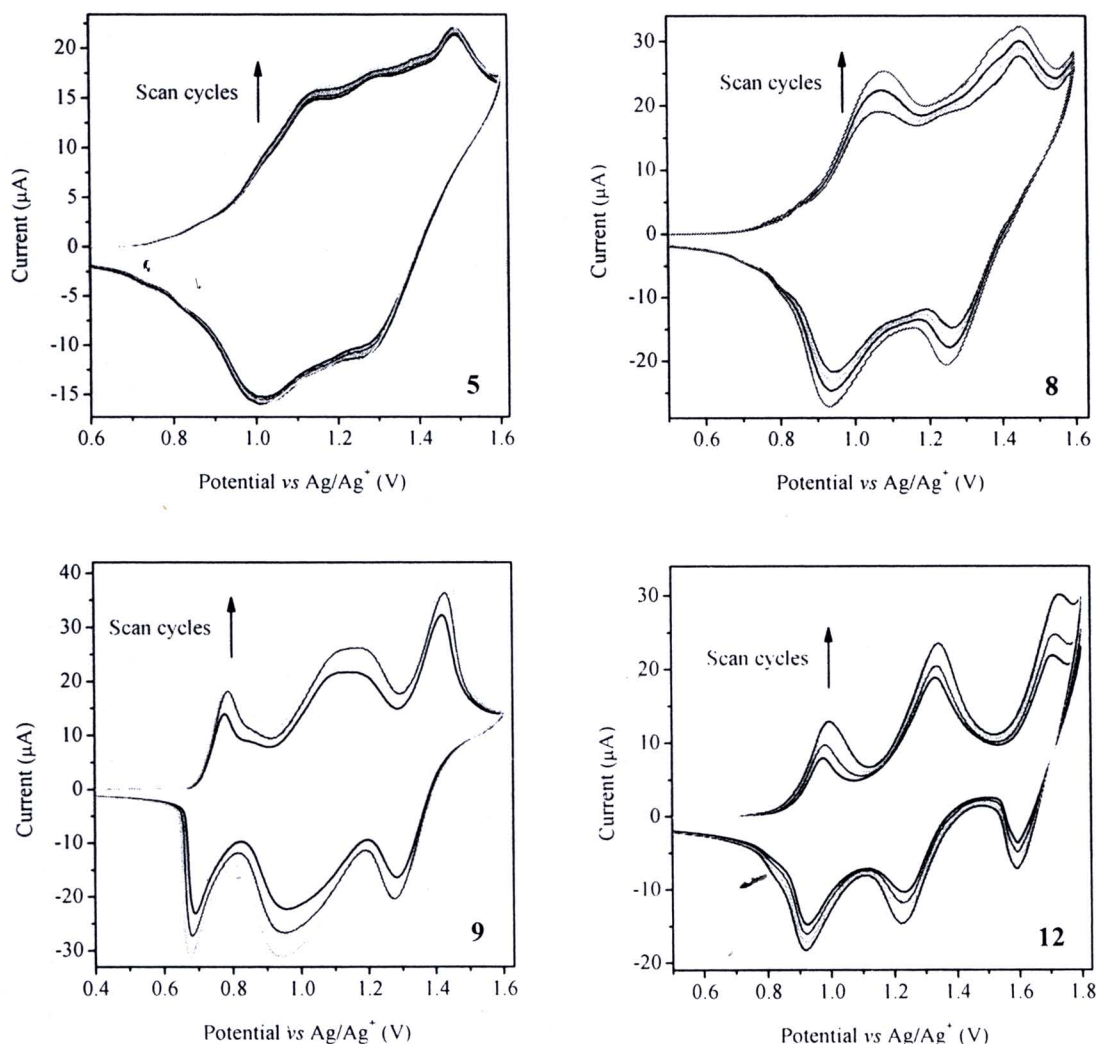


รูปที่ 17 กราฟ CV ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ในตัวทำละลาย dichloromethane โดยที่มี $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ที่ scan rate เป็น 50 mV/s

จากการศึกษาเมื่อทำ oxidation หลายรอบพบว่ามีการ shift ของกราฟ CV ของสารทั้งหมด (รูปที่ 18) ซึ่งแสดงถึงมีการเกิดขบวนการ weak oxidative coupling ที่ตำแหน่ง 3,6-position ของวง carbazole ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล โดยปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นโดยทั่วไปกับสารประกอบของ carbazole ที่มีตำแหน่ง 3,6-position ที่ไม่มีการแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชันใดๆ แต่อย่างไรก็ตามภายใต้การทดลองนี้ไม่พบการเกิดขบวนการ reduction ในตัวอย่างทั้งหมด

เมื่อพิจารณาค่า oxidation potential ของขบวนการเกิด oxidation ที่หนึ่งของสารเป้าหมาย 5, 8, 9 และ 12 แต่ละตัวเท่ากับ 1.07, 1.00, 0.82 และ 0.72 V จะเห็นแนวโน้มของการลดลงอย่างต่อเนื่องของค่า oxidation potential เมื่อจำนวนของการเพิ่มขึ้นของจำนวนวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุล หรือเมื่อมีเพิ่มความยาวของระบบคอนจูเกชันในโมเลกุล ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่มีการรายงานจากการศึกษาของ oligothiophene ชนิดอื่นๆ เช่น cyclophane end-capped oligothiophenes,³³ ethylenedithio end-capped oligothiophenes³⁷ และ 2-*n*-hexylfluorene end-capped oligothiophenes³⁹ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่า oxidation potential ของขบวนการเกิด oxidation ที่หนึ่งของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 เท่ากับ 1.07, 1.00, 0.82, 0.72 และ 0.94 V แต่ละตัวกับค่า oxidation potential ของขบวนการเกิด oxidation ที่หนึ่งของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่มีหมู่ carbazole ต่อที่ปลายทั้งสองข้าง⁴⁰ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มหมู่ carbazole เข้าที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุลมีผลทำให้สารที่ได้สามารถเกิดการ oxidation ได้ง่ายมากขึ้น เมื่อพิจารณาค่าผลต่างของ oxidation potential ของขบวนการเกิด oxidation ที่หนึ่งกับ oxidation potential ของขบวนการเกิด oxidation ที่สองพบว่าค่าที่

ได้อยู่ในช่วง 170 - 360 mV ซึ่งแสดงให้เห็นว่า radical cation ที่เกิดขึ้นในขบวนการ oxidation ที่หนึ่งสามารถเกิดการเคลื่อนที่ไปมาระหว่างหมู่ carbazole และส่วนของแกนกลางที่เป็น oligofluorene-thiophene ก่อนที่จะเกิดขบวนการ oxidation ที่สอง โดยผลที่พบนี้ก็สอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางแสงของสารเป้าหมาย กล่าวคือการเกิด red shift ของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและสเปกตรัมการเรืองแสง การเพิ่มขึ้นของความยาวของระบบไพ-คอนจูเกชัน (π -conjugation system) เป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความยาวของโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันภายในโมเลกุล



รูปที่ 18 กราฟ CV ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9 และ 12 เมื่อทำการสแกนซ้ำหลายๆ รอบ ในตัวทำละลาย dichloromethane โดยที่มี $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ที่ scan rate เป็น 50 mV/s

จากกราฟ CV ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 แสดงค่า onset oxidation potentials ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) ที่ 0.90, 0.86, 0.78, 0.71 และ 0.85 V ตามลำดับ จากข้อมูลสามารถคำนวณค่าระดับพลังงาน HOMO ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 จากสมการ $\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}} + 4.44)$ (eV) ได้เท่ากับ -

5.34, -5.30, -5.22, -5.15 และ -5.29 eV ตามลำดับ และสามารถคำนวณค่าระดับพลังงาน LUMO ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 จากการลบค่าระดับพลังงาน HOMO ด้วยค่า energy band gap (E_g) ของสารแต่ละตัวได้เป็นเท่ากับ -2.59, -2.67, -2.73, -2.75 และ -2.09eV ตามลำดับ จากข้อมูลที่คำนวณได้พบว่าค่าระดับพลังงาน HOMO ของสารเป้าหมายมีค่าเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความยาวของระบบไฟ-คอนจูเกชัน เป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความยาวของโครงสร้างแกนที่เป็นคอนจูเกชันภายในโมเลกุล ค่าระดับพลังงาน HOMO ของสารอยู่ในช่วงประมาณ -5.34 ถึง -5.15 eV เป็นค่าระดับพลังงานที่พอเหมาะสำหรับระดับ work function ของโลหะอิเล็กโทรดที่นิยมใช้ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป เช่น อิเล็กโทรดที่ทำจากทอง (Au) หรืออิเล็กโทรดที่ทำจาก indium tin oxide (ITO) ดังนั้นจึงทำให้สารเป้าหมายเหล่านี้ นอกจากจะใช้เป็นสารเรืองแสงในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ได้แล้วยังสามารถใช้เป็นสารส่งผ่านประจุบวกได้อีกด้วย

ตารางที่ 2 ข้อมูลสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและสมบัติทางกายภาพของสารเป้าหมาย

compd	$E_{1/2}/V (\Delta E/mV)^{aa}$	E^{ox}_{onset} (V)	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	$T_g/T_c/T_m/T_{sd}$ (°C) ^d
5	1.07 (94), 1.24 (82), 1.41 (140)	0.90	-5.34	-2.59	84/-/-/-/341
8	1.00 (133), 1.20 (110), 1.37 (185)	0.86	-5.30	-2.67	86/160/224/357
9	0.82 (190), 1.03 (235), 1.20 (228), 1.39 (218)	0.78	-5.22	-2.73	92/-/224/372
12	0.72 (213), 1.08 (342), 1.36 (250)	0.71	-5.15	-2.75	96/127/221/375
15	0.94 (62), 1.28 (110), 1.67 (125)	0.85	-5.29	-2.09	69/148/196/340

วัดในตัวทำละลาย dichloromethane โดยมี $m-Bu_4NPF_6$ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ที่ scan rate เป็น 50 mV/s; ^bคำนวณจากสมการ HOMO = $-(E^{ox}_{onset} + 4.44)$; ^cคำนวณจากสมการ LUMO = $E_g + HOMO$; ^dได้จากการวัดด้วยเทคนิค DSC และ TGA ทำการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศ N_2 ที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/min

2.5 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

สำหรับการประยุกต์ใช้สารอินทรีย์ในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ หรืออุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ เสถียรภาพต่อความร้อนของสารอินทรีย์นี้มีผลอย่างยิ่งขดต่อความเสถียรและอายุการใช้งานอุปกรณ์ โดยสลายตัวหรือเสื่อมสภาพของชั้นสารอินทรีย์ในอุปกรณ์เหล่านี้ ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา (morphology) ซึ่งก็เป็นผลมาจากความเสถียรทางความร้อนของสารอินทรีย์ โดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของ

สารอินทรีย์ มักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ของสาร ดังนั้นการที่โมเลกุลสารอินทรีย์มีความเสถียรภาพต่อความร้อนต่ำหรือมีค่าอุณหภูมิ T_g ต่ำจึงทำให้มีการเกิดการสลายตัวของโมเลกุลได้ง่าย สมบัติทางความร้อนของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 จึงถูกทำการศึกษาโดยเทคนิค DSC และ TGA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) เป็นกลุ่มของเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เวลา หรือความถี่ โปรแกรมการให้ความร้อนกับสารตัวอย่างโดยทั่วไปประกอบด้วยลำดับของช่วงการให้ความร้อน หรือช่วงการลดความร้อนที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกงที่ หรือช่วงการให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ บรรยากาศที่ใช้ในการทดลองมักจะมีผลต่อทางความร้อนของสารตัวอย่าง โดยทั่วไปจะทำการทดลองภายใต้บรรยากาศเฉื่อย (ไนโตรเจน) หรือบรรยากาศที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (ออกซิเจน)

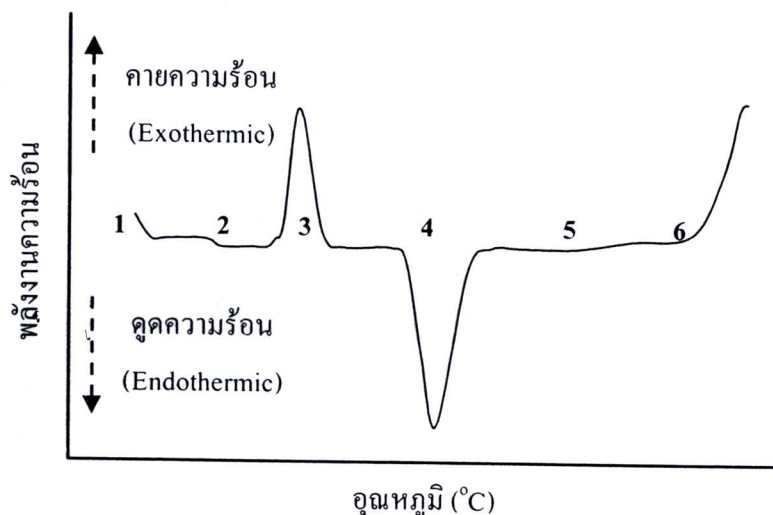
Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลของสารตัวอย่าง ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาหรือกับอุณหภูมิใน scanning mode เช่น ในการเกิด desorption, absorption, vaporization, oxidation หรือ decomposition เป็นต้น TGA ใช้วัดการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ

Differential scanning calorimetry (DSC) เป็นเครื่องสำหรับวัดความแตกต่างของพลังงานหรือการไหลของความร้อน (heat flow) ระหว่างสารทดสอบกับสารอ้างอิง (standard material) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงเชิงพลังงานที่เกิดขึ้น สามารถบอกขนาด และทิศทางการเปลี่ยนแปลงความร้อนในระบบ ที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและ /หรือทางเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อนหรือถูกทำให้เย็นตัวลง พลังงานที่ให้แก่สารตัวอย่างจะสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH) ของสารตัวอย่าง โดยเมื่อสารตัวอย่างดูดซับพลังงาน การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีจะเป็นแบบดูดความร้อน (endothermic) แต่เมื่อสารตัวอย่างคายพลังงานขบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบคายความร้อน (exothermic)

ข้อมูลสมบัติทางความร้อนของสารที่จะได้รับการทดลอง DSC คือ ผลกระทบทางความร้อน (thermal effect) เช่น การหลอมเหลว (ที่อุณหภูมิ T_m) การเกิดผลึก (ที่อุณหภูมิ T_c) การเกิด solid-solid transition และ การเกิดปฏิกิริยาเคมี และนอกจากนี้ยังได้ค่าความจุความร้อนจำเพาะ (specific heat capacity) ซึ่งการวัดการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุความร้อนจำเพาะสามารถบอกการเกิด glass transition (ที่อุณหภูมิ T_g) ของสารตัวอย่างได้

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC โดยทั่วไปจะมีโปรแกรมการให้ความร้อน (temperature program) แก่สารตัวอย่างแบบเส้นตรง คือทั้งสารตัวอย่างและสารอ้างอิงมาตรฐานจะถูกเพิ่มหรือลดอุณหภูมิด้วยอัตราที่คงที่ หรือวัดที่อุณหภูมิคงที่ การทดลองอาจประกอบด้วยขั้นตอนการเพิ่มและลดอุณหภูมิหลายๆ ขั้นตอน ตัวอย่างของกราฟ DSC thermogram ดังแสดงในรูปที่ 19 ประเภทบรรยากาศของก๊าซที่ใช้ในการทดลองมักจะเป็นปัจจัยหลักของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การให้ความร้อนแก่สารเป็น

รอบที่ 2 หลังจากลดอุณหภูมิ จะทำให้สามารถจำแนกการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนจากการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาขณะที่ให้ความร้อนได้ โดยการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นขบวนการแบบไม่ผันกลับ แต่สารที่เป็นผลึกจะหลอมเหลวเมื่อให้ความร้อนซึ่งสามารถที่จะเกิดผลึก และเกิดการหลอมเหลวอีกครั้งเมื่อมีการลดอุณหภูมิและให้ความร้อนเป็นครั้งที่สอง



1 ข้อผิดพลาดขณะเริ่มต้นการทดลอง 2 glass transition 3 การเกิดผลึก (crystallization)

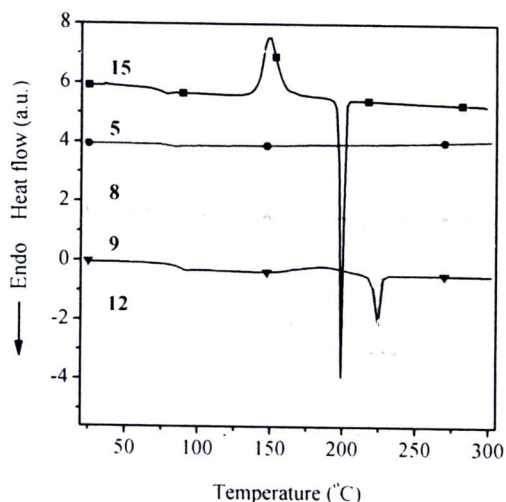
4 การหลอมเหลว (melting) 5 การกลายเป็นไอ (vaporization) 6 การสลายตัว (decomposition)

รูปที่ 19 กราฟ DCS thermogram

ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของสารเป้าหมายทุกตัวอย่าง สารจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน - สารตัวอย่างถูกบรรจุในถ้วยอลูมิเนียม และมีโลหะอลูมิเนียมเป็นสารอ้างอิงมาตรฐาน โปรแกรมการให้ความร้อนถูกแบ่งเป็น 3 ช่วง คือช่วงแรกเป็นการเพิ่มอุณหภูมิจาก 2°C ไปถึง 300 °C ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 °C/min จากนั้นลดอุณหภูมิจาก 300 °C ลงมา 25°C ด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 50°C/min และสุดท้ายเป็นการเพิ่มอุณหภูมิอีกครั้งจาก 25°C ไปถึง 350 °C ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 °C/min

จากกราฟ DSC ของสาร 8 และ 9 แสดงในรูปที่ 20 และข้อมูลสรุปในตารางที่ 2 พบว่าสารทั้งสองมีสมบัติเป็นสารกึ่งผลึก (semi-crystalline) โดยในช่วงแรกของการให้ความร้อนจะปรากฏการเกิด baseline shift แบบดูดความร้อน ซึ่งสอดคล้องการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากสถานะ glass ไปเป็นสถานะ supercooled liquid หรือเรียกว่าเกิด glass transition temperature (T_g) ที่อุณหภูมิ 89 และ 92 °C ตามลำดับ ตามด้วยที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบพีคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนเนื่องจากการเกิด melting ที่อุณหภูมิเดียวกัน 224 °C ส่วนกราฟ DSC ของสาร 12 และ 15 แสดงให้เห็นว่าสารทั้ง

สองมีสมบัติเป็นสารกึ่งผลึก (semi-crystalline) พบว่าในช่วงแรกของการให้ความร้อนจะปรากฏการเกิด baseline shift แบบดูดความร้อน ซึ่งสอดคล้องการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากสถานะ glass ไปเป็นสถานะ super cooled liquid หรือเรียกว่าเกิด glass transition temperature (T_g) ที่อุณหภูมิ 96 และ 69 °C ตามลำดับ จากนั้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบพีคที่กว้างที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน เนื่องจากการเกิด crystallization ที่อุณหภูมิ 126 และ 148 °C ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะปรากฏพีคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนเนื่องจากการเกิด melting ของผลึกที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 221 และ 196 °C ตามลำดับ ส่วนสารเป้าหมาย 5 แสดงสมบัติทางความร้อนที่แตกต่างออกไป กล่าวคือ กราฟ DSC ของสาร 5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อได้รับความร้อนจะปรากฏการเกิด baseline shift แบบดูดความร้อนเท่านั้น ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก glass transition temperature (T_g) ที่อุณหภูมิ 84 °C และไม่พบพีคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อนเนื่องจากการเกิด crystallization และไม่พบพีคที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนเนื่องจากการเกิด melting point ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ผลที่ได้แสดงว่าสาร 5 มีสมบัติเป็นสาร amorphous

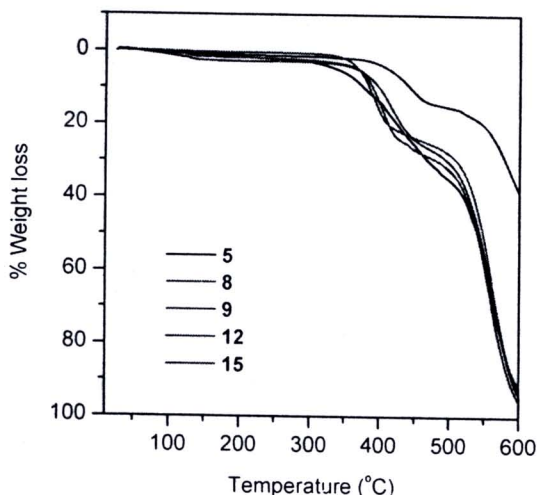


รูปที่ 20 กราฟ DSC ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/min

นอกจากนี้ความเสถียรทางความร้อนของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ถูกศึกษาด้วยเทคนิค TGA (รูปที่ 21) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารเป้าหมายทั้งหมดมีความเสถียรทางความร้อนที่ดี โดยมีค่าอุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่สูงกว่า 340 °C โดยสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 แสดงค่าอุณหภูมิ 5% weight loss (T_{5d}) ที่ 341, 357, 372, 375 และ 340 °C ตามลำดับ โดยผลที่ได้เป็นไปตามที่คาดหมายไว้ กล่าวคือเมื่อจำนวนของวง thiophene ในโครงสร้างของโมเลกุลเพิ่มทำให้ความเสถียรทางความร้อนโมเลกุลก็เพิ่มขึ้นด้วย

ผลของความเสถียรทางความร้อนของสารเป้าหมายที่ดี อาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่มีหมู่ carbazole ต่ออยู่ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุล และการที่โมเลกุลเป้าหมายแสดงสมบัติเป็นสารกึ่ง

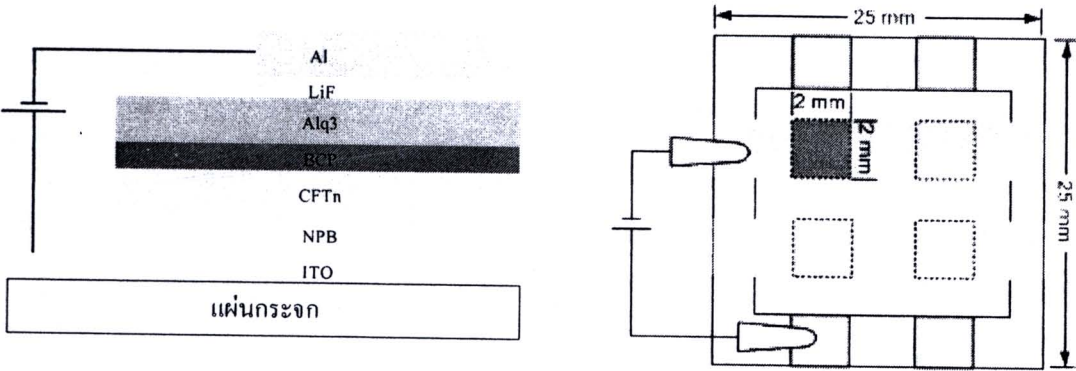
ผลึก หรือเป็นสาร amorphous ทำให้เตรียมฟิล์มบางจากสารเป้าหมายโดยวิธี evaporation และวิธี solution casting เป็นไปได้โดยง่าย ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการประยุกต์ใช้สารเหล่านี้ในอุปกรณ์ ไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ (organic light-emitting diode, OLED) หรืออุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าชนิดสารอินทรีย์ (organic field-effect transistor, OFET)



รูปที่ 21 กราฟ TGA ของสารเป้าหมาย 5, 8, 9, 12 และ 15 ที่อัตราการให้ความร้อนเป็น 10 °C/min

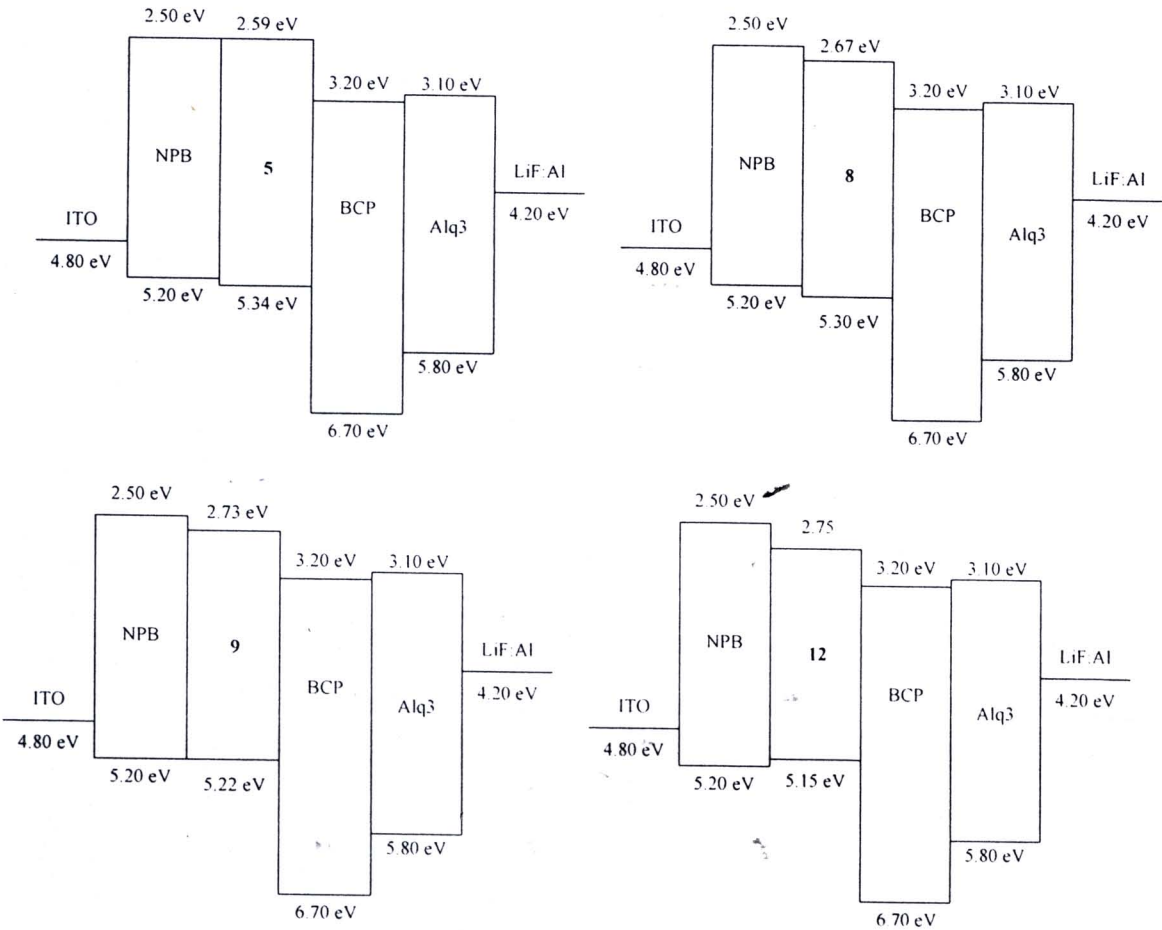
2.6 การสร้างไดโอดเรืองแสงอินทรีย์ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง (OLED fabrication, electrical and optical properties)

เพื่อศึกษาสมบัติการเรืองแสงของโมเลกุลที่เตรียมได้ในอุปกรณ์ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ ได้สร้างไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ Indium doped tin oxide (ITO)/ *N,N'*-di-[(1-naphthalenyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)(20 nm)/ 5, 8, 9, หรือ 12(20 nm)/ 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)(5 nm)/ tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)(10 nm)/LiF(1.5 nm)/Al(200 nm) บนกระจกเคลือบอิเล็กโทรด indium tin oxide (ITO) ขนาด 25 mm x 25 mm โดยมีพื้นที่เรืองแสง (active area) เป็นขนาด 2mm x 2 mm จำนวน 4 ส่วน โครงสร้างเซลล์แสดงดังรูปที่ 22 โดยขั้นตอนการขึ้นรูปไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์เป็นไปตามลำดับดังนี้ ขั้นแรกทำความสะอาดกระจกเคลือบอิเล็กโทรด ITO ด้วยการอัลตราโซนิคในน้ำยาทำความสะอาด จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI) ไอโซโพรพานอล อะซิโตน และไอโซโพรพานอล ตามลำดับ อบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศ นำกระจกเคลือบอิเล็กโทรด ITO ใส่ในห้องสุญญากาศของเครื่องเทอร์มอลอีวาโปเรเตอร์ (Thermal evaporator ES280, ANS Technology) ทำการระเหยโมเลกุลสารอินทรีย์ตามลำดับชั้น โครงสร้างภายใต้สุญญากาศประมาณ 5×10^{-5} mbar ด้วยอัตราการเคลือบประมาณ 1-2 อังสตรอมต่อวินาที



รูปที่ 22 โครงสร้างพื้นฐานของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลเป้าหมาย 5, 8, 9 และ 12 เป็นชั้นสารเรืองแสง

รูปที่ 23 แสดงการเปรียบเทียบระดับพลังงาน HOMO และ LUMO ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุล 5, 8, 9 และ 12 เป็นสารเรืองแสง

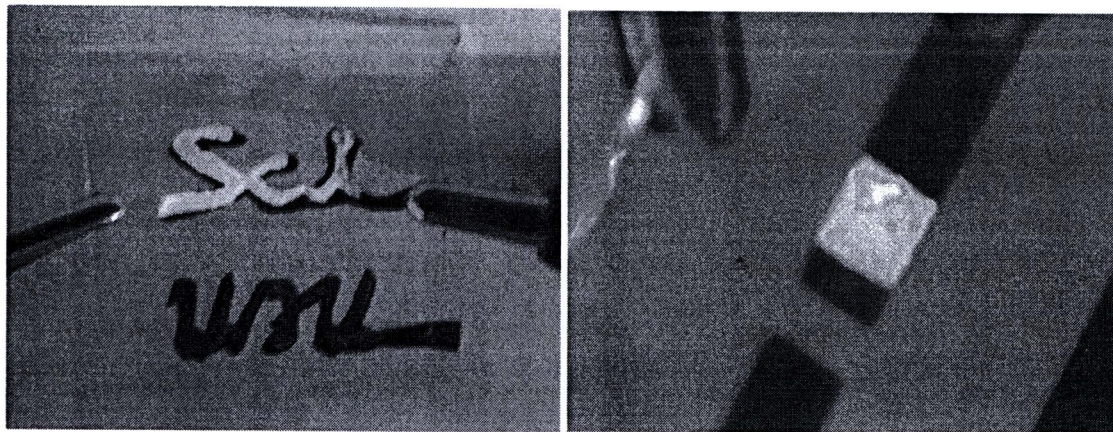


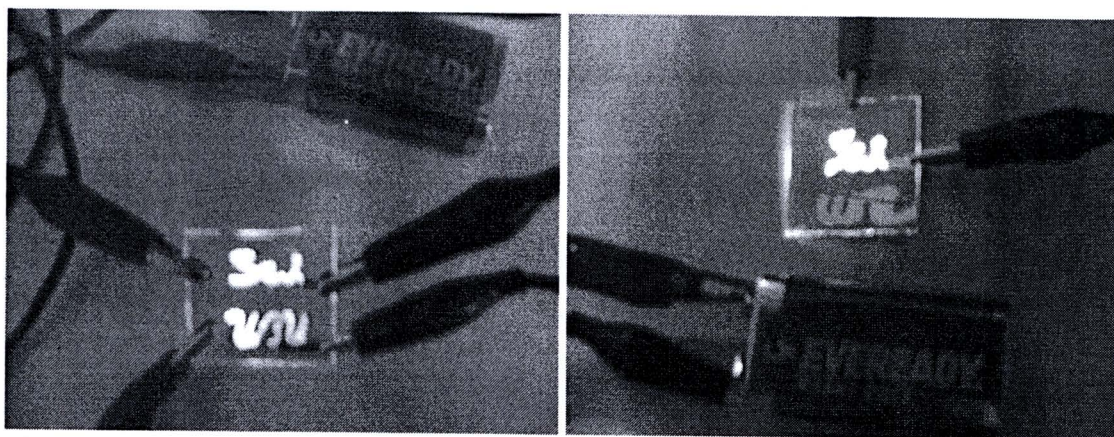
รูปที่ 23 กราฟแสดงระดับพลังงานของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลเป้าหมาย 5, 8, 9 และ 12 เป็นชั้นสารเรืองแสง

โมเลกุลสารอินทรีย์ N,N'-di-[(1-naphthalenyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) เป็นสารส่งผ่านประจุบวก โมเลกุลสารอินทรีย์ 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) เป็นตัวกั้นประจุบวก สารประกอบ Alq₃ เป็นสารส่งผ่านอิเล็กตรอน ลิเทียมฟลูออไรด์ (Lithium fluoride) ทำหน้าที่ฉีดยอิเล็กตรอนจากขั้วไฟฟ้าแคโทดอะลูมิเนียมเข้าสู่ชั้นสารอินทรีย์ โลหะอะลูมิเนียมเคลือบด้วยอัตราเร็ว 5-10 อังสตรอมต่อวินาที ผ่านหน้ากาก (mask) ขนาดความกว้าง 2 mm ความหนาของฟิล์มบางขณะเคลือบ วัดจากเครื่องวัดความหนาแบบควอตซ์ออสซิลเลเตอร์มิเตอร์ TM-350 MAXTEK

การศึกษาประสิทธิภาพของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ โดยวัดสมบัติไฟฟ้าและสมบัติเชิงแสง *I-V-L* ณ อุณหภูมิห้อง ใช้เครื่องซอร์ซมิเตอร์ Keithley 2400 เป็นแหล่งจ่ายศักย์ไฟฟ้า (*V*) และวัดความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (*I*) วัดความสว่างของแสง (*L*) โดยโฟโตไดโอด Newport 818-UV/CM และเครื่องเพาเวอร์มิเตอร์ Newport 1835C วัดการเรืองแสงแบบอิเล็กโตรลูมินิสเซนซ์ (EL) โดยมีลิซิทาแนลสเปกโตรมิเตอร์ Ocean Optics USB4000-FL ฟิล์มบางโมเลกุลสารเรืองแสงบนกระจกควอตซ์เตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศ และศึกษาโฟโตฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์มบาง (solid state photoluminescence) โมเลกุลสารเรืองแสง โดยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ Perkin Elmer LS50B

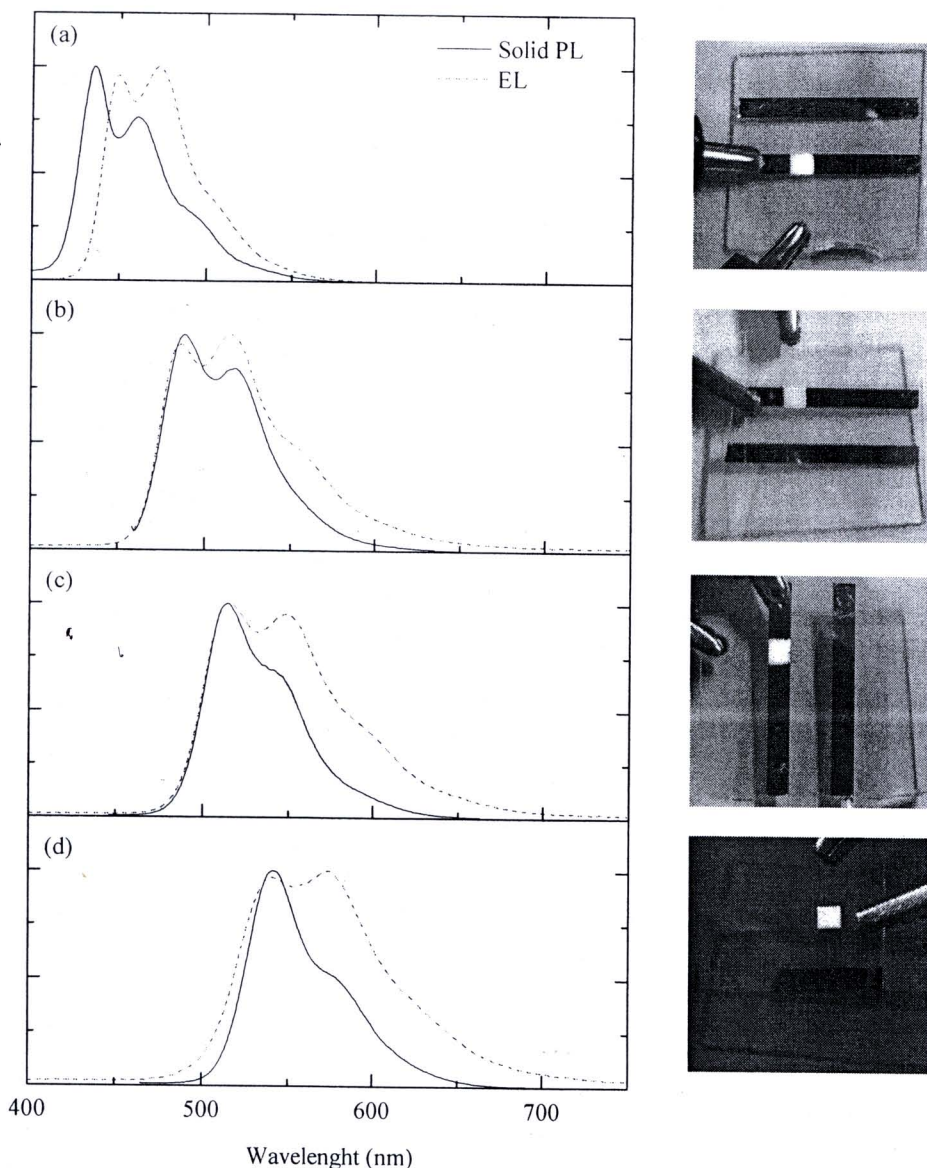
ทำการสร้างต้นแบบไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์สีน้ำเงินและสีเขียวที่แสดงข้อความ SciUBU ดังแสดงในรูปที่ 24 โดยมีขั้นตอนตามลำดับดังต่อไปนี้ ขั้นแรกทำความสะอาดกระจกเคลือบอิเล็กโทรด ITO ขนาด 25 mm x 25 mm ตามวิธีการที่กล่าวไว้ข้างต้น จากนั้นทำการกัดชั้นบางของอิเล็กโทรด ITO บนกระจก ให้มีข้อความว่า SciUBU กลับด้าน โดยใช้สารละลายกรดผสมระหว่างไนตริกเข้มข้นและไฮโดรคลอริกเข้มข้น แล้วทำความสะอาดอีกครั้งหนึ่ง ระเหยโมเลกุลสารอินทรีย์และโลหะอะลูมิเนียม ภายใต้สุญญากาศประมาณ 5×10^{-5} mbar โดยใช้เครื่องเทอร์มอลอีวาโปเรเตอร์ (Thermal evaporator ES280, ANS Technology) ตัวอย่างของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ต้นแบบที่เตรียมได้





รูปที่ 24 ตัวอย่างต้นแบบไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์สีน้ำเงินและสีเขียว แสดงข้อความ Sci UBU

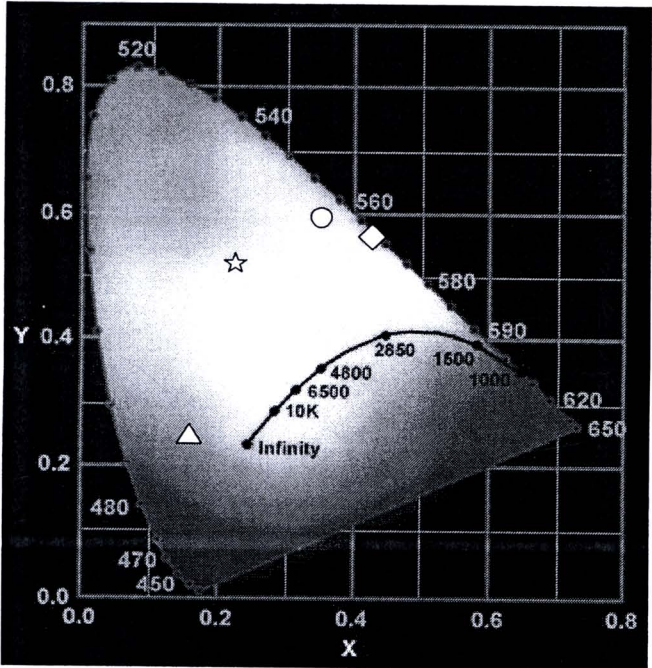
สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนส์ของฟิล์มบาง (solid state photoluminescence) โมเลกุลสารเรืองแสง และสเปกตรัมอิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์ (electroluminescence) ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFTn ที่มีโมเลกุลสารเป้าหมาย 5, 8, 9 และ 12 เป็นสารเรืองแสง แสดงดังรูปที่ 25 พบว่าสเปกตรัมเกิดการเลื่อนไปทิศทางที่มีความยาวคลื่นสูงขึ้น หรือเรียกว่าการเกิด red-shift เมื่อจำนวนหมู่ไซโอฟินในโมเลกุลสารอินทรีย์เรืองแสงเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดคอนจูเกชันของพันธะไพภายในโมเลกุลของสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่อมีจำนวนหมู่ไซโอฟินเพิ่มขึ้น รูปที่ 26 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (J) และความสว่างของแสง (L) เทียบกับศักย์ไฟฟ้า (V) ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุล 5, 8, 9 และ 12 เป็นสารเรืองแสง และประสิทธิภาพของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์สรุปดังตารางที่ 3 ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT1 ให้แสงสีน้ำเงิน มีพิกัดโคออร์ดิเนต (CIE chromaticity coordinates) CIE (0.16, 0.25) เรืองแสงสูงสุดที่ความคลื่น 444 nm และ 478 nm ซึ่งตรงกับสเปกตรัมการเรืองแสงของฟิล์มบางโมเลกุล 5 (รูปที่ 25 (a)) พบว่าสเปกตรัมอิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์มีลักษณะเป็นบ่ามีศูนย์กลางที่ช่วงความคลื่น 500 nm เกิดจากการเรืองแสงของเอ็กซิมเพลกซ์ (exciplex emission) ซึ่งมักพบในการเรืองแสงแบบอิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์ ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT2 เรืองแสงสีเขียวแกมน้ำเงิน มีพิกัดโคออร์ดิเนต CIE (0.24, 0.51) อิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมมีลักษณะเหมือนของสเปกตรัมการเรืองแสงของฟิล์มบางโมเลกุล 8 ยกเว้นมีบ่า (shoulder) ของสเปกตรัมที่เกิดจากการคายแสงของเอ็กซิมเพลกซ์ที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 550 nm ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT3 เรืองแสงสีเขียวแกมเหลือง มีพิกัดโคออร์ดิเนต CIE (0.35, 0.59) และไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT4 เรืองแสงสีเหลือง มีพิกัดโคออร์ดิเนต CIE (0.43, 0.54) มีพีคการคายแสงของเอ็กซิมเพลกซ์ที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 600 nm และ 630 nm สำหรับไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT3 และ CFT4 ตามลำดับ (รูปที่ 26)



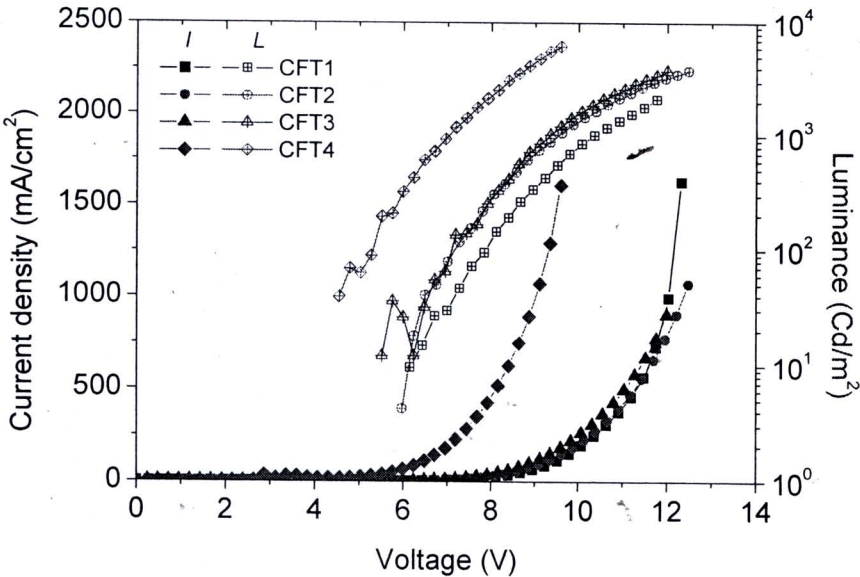
รูปที่ 25 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนส์ฟิล์มบางของโมเลกุลสารเรืองแสง และอิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์ ที่ศักย์ไฟฟ้า 10 V ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ (a) 5 (b) 8 (c) 9 และ (d) 12

ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT1 และ CFT2 ซึ่งมีโมเลกุลเป้าหมาย 5 และ 8 เป็นสารเรืองแสงตามลำดับ จะเริ่มสว่าง วัดที่ความสว่าง 1 cd/m^2 (เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้า V_{onset} ประมาณ 6 V) ส่วนไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT3 และ CFT4 มีค่า V_{onset} ประมาณ 5 V และ 4 V ตามลำดับ ไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT3 และ CFT4 ซึ่งมีโมเลกุล 9 และ 12 ตามลำดับ เป็นสารเรืองแสง สามารถเรืองแสงแบบอิเล็กโตรลูมิเนสเซนส์ได้ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำ เพราะว่าเมื่อเปรียบเทียบระดับพลังงานของชั้น HOMO โมเลกุล 9 (5.22 eV) และ 12 (5.15 eV) มีค่าใกล้เคียงกับโมเลกุล NPB (5.20 eV) มากกว่าโมเลกุล 5 (5.35 eV) และ 8 (5.33 eV) (ดูรูปที่ 20) ทำให้การส่งผ่านประจุบวกจากโมเลกุล NPB มายังโมเลกุลสารเรืองแสง 9 และ 12 สามารถเกิดได้ง่ายกว่า เมื่อเปรียบเทียบความสว่างของไดโอดเรืองแสง

สารอินทรีย์เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าขนาด 9 V พบว่าไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ **CFT4** จะให้แสงสว่างมากที่สุด เท่ากับ 4488 cd/m² รองลงมาคือ **CFT3** (783 cd/m²), **CFT2** (699 cd/m²) และ **CFT1** (354 cd/m²)



รูปที่ 26 แสดง CIE chromaticity coordinates ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFT1 (△); CFT2 (☆); CFT3 (○) และ CFT4 (◇)



รูปที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (I) และ (b) ความสว่างของแสง (L) เทียบกับศักย์ไฟฟ้า (V) ของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ **CFTn**

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพของไดโอดเรืองแสงสารอินทรีย์ CFTn

Device	EL	λ_{em} (nm)	CIE(x, y)	V_{onset} (V) ^a	L_{max} (cd/m ²) ^b	สีการเรืองแสง
CFT1	5	444, 478	(0.16, 0.25)	6	354	น้ำเงิน
CFT2	8	516, 486	(0.23, 0.51)	6	699	เขียวแกมน้ำเงิน
CFT3	9	548, 513	(0.35, 0.59)	5	783	เขียวแกมเหลือง
CFT4	12	574, 541	(0.43, 0.54)	4	4488	เหลือง

^aโครงสร้าง: ITO/NPB(20 nm)/EL(20 nm)/BCP(5 nm)/Alq3(10 nm)/LiF(1.5 nm)/Al (200 nm); ^bวัดที่ความสว่าง 1 cd/m²; ^cวัดที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 9 โวลต์

