

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 ทฤษฎีพื้นฐานของสารอินทรีย์

สารอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานคือ H, C ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

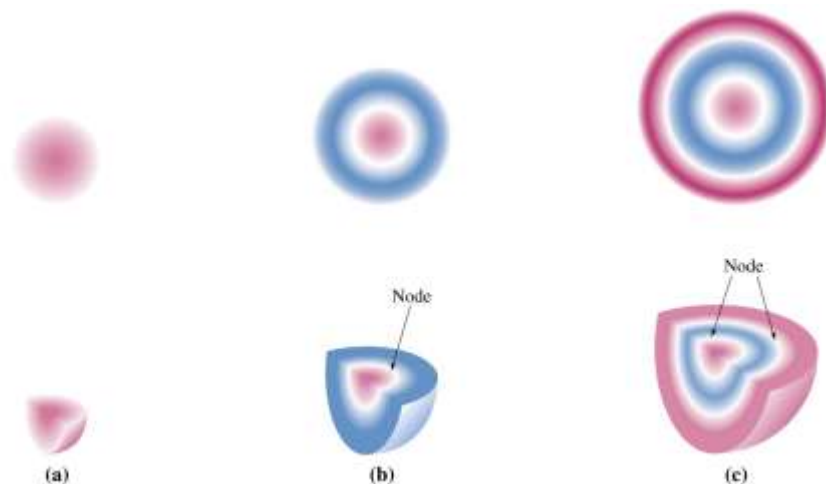
##### 2.1.1 พันธะของสารอินทรีย์

##### 2.1.1.1 ออร์บิทัลอะตอม (atomic orbital)

ออร์บิทัลอะตอม คือบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นฟังก์ชันคลื่น [3]

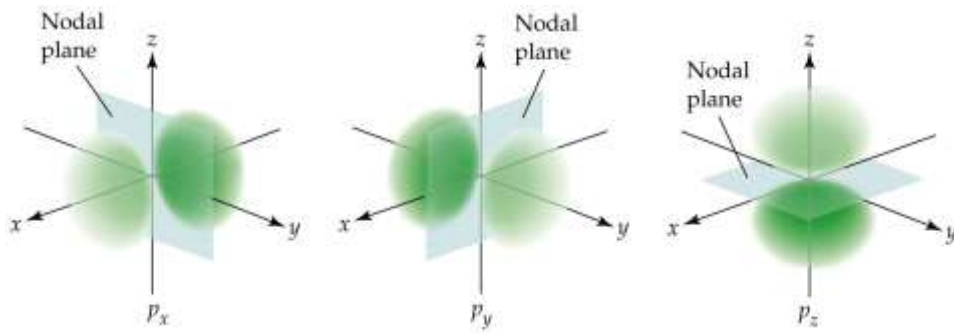
1. s-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งการกระจายของอิเล็กตรอนจะไม่ขึ้นกับทิศทางเนื่องจากมีเลขควอนตัมเชิงมุม (angular momentum quantum number) เท่ากับศูนย์

ในอะตอมที่มี s-ออร์บิทัล มากกว่าหนึ่งออร์บิทัล เช่นมีทั้ง 1s, 2s, 3s, ... ภายในทรงกลมบริเวณระหว่าง 1s กับ 2s หรือ 2s กับ 3s โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบริเวณนี้จะมีค่าเท่ากับศูนย์เรียกบริเวณนี้ว่าโนด (node) แสดงดังรูปที่ 2.1



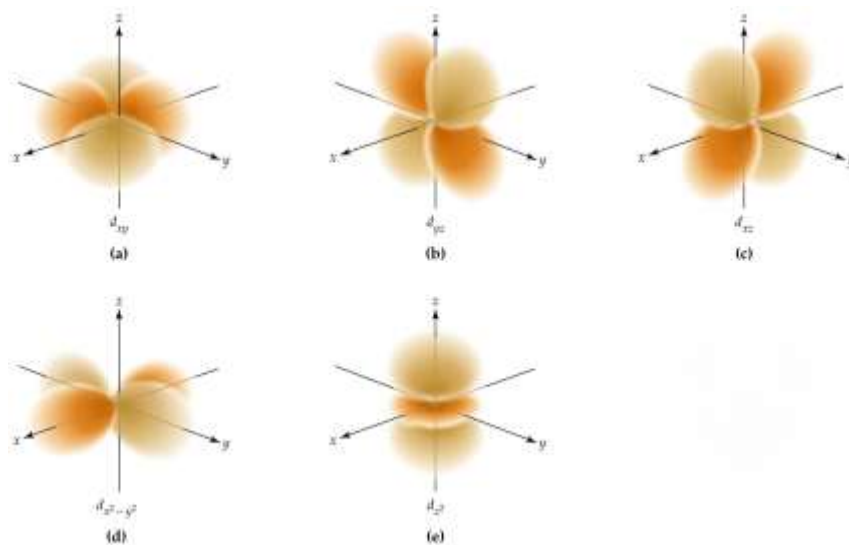
รูปที่ 2.1 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม

2. p-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม  $l = 1$  โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (magnetic quantum number)  $m_l = +1, 0, -1$  โดย p-ออร์บิทัล มีลักษณะเป็นเหมือนห่วง (loop) 2 ห่วงต่อกันและมีการกระจาย 3 ลักษณะคือ  $p_x, p_y, p_z$  แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ออร์บิทัล 2p ที่ถูกแบ่งโดยระนาบัพ คล้ายกับลูกตุ้ม โดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน

3. d-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม  $l = 2$  โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (magnetic quantum number)  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$  โดย d-ออร์บิทัล มีการกระจาย 5 ลักษณะคือ  $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, p_{x^2-y^2}, p_{z^2}$  แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย

### 2.1.1.2 ออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular Orbital)

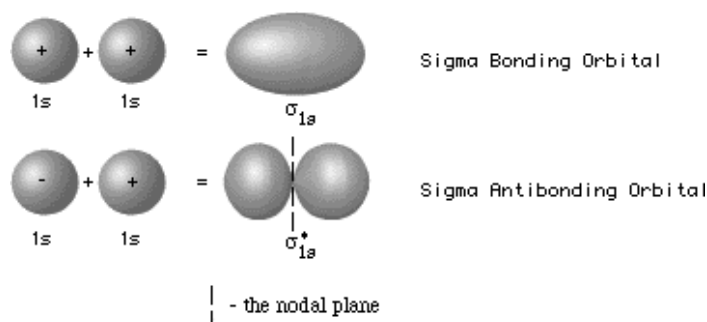
ตามทฤษฎีแล้วโมเลกุลเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมทำให้เกิดการซ้อนทับ หรือการผลักรันระหว่างออร์บิทัลอะตอม ซึ่งลักษณะการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมจะมี 2 ลักษณะ

1. ออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbital) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมากบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง และทำให้เกิดเป็นพันธะระหว่างอะตอม

2. ออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (antibonding molecular orbital) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงข้ามกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่นอกบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง

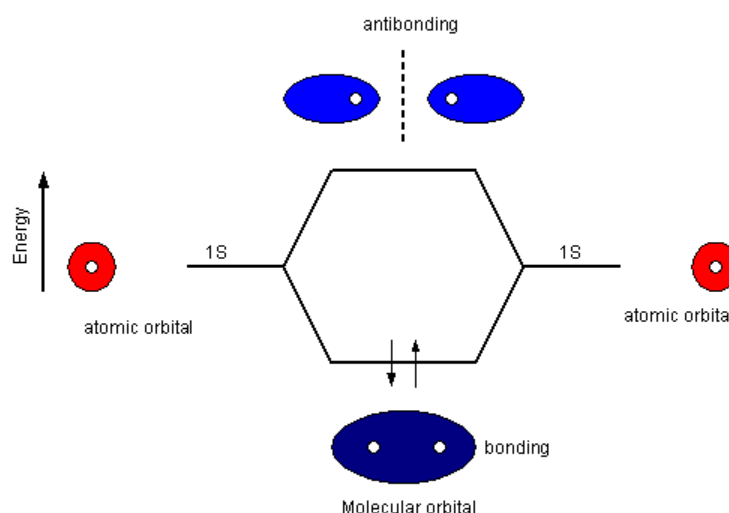
พันธะที่เกิดการซ้อนทับของออร์บิทัลโมเลกุล จะมี 2 ลักษณะคือ

1. พันธะซิกมา ( $\sigma$ -bond) เกิดจากการซ้อนทับลักษณะปลายชนปลาย หรือ หัวชนหัว (Head to head) โดยมีลักษณะการซ้อนทับและการผลักรัน ดังรูปที่ 2.4



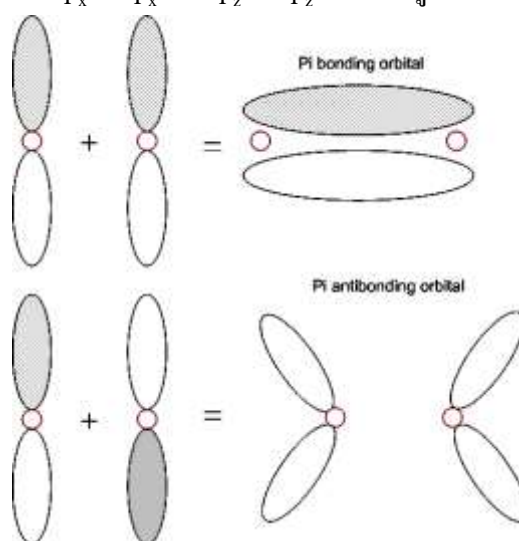
รูปที่ 2.4 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา

การรวมกันของออร์บิทัล s จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาเท่านั้นและระดับพลังงานของออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะและต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอมด้วยแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา

2. พันธะพาย ( $\pi$ -bond) เกิดจากการซ้อนทับด้านข้าง (side to side) ซึ่งเป็นการซ้อนทับและการผลักรัน ระหว่างออร์บิทัล  $p_x$  กับ  $p_x$  หรือ  $p_z$  กับ  $p_z$  แสดงดังรูปที่ 2.6

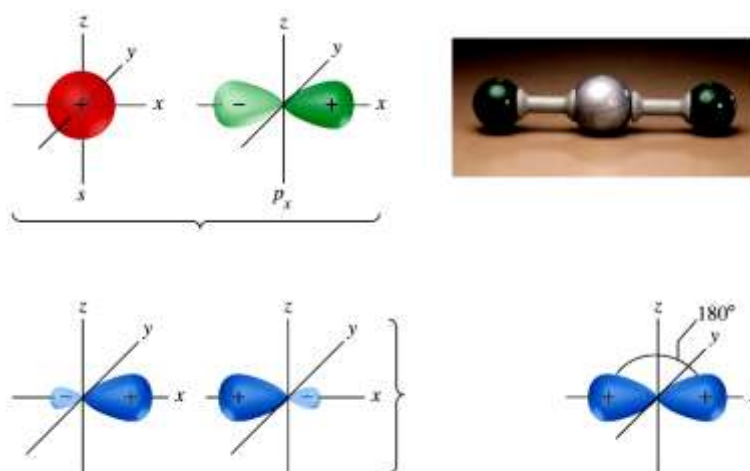


รูปที่ 2.6 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย

### 2.1.1.3 ไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital)

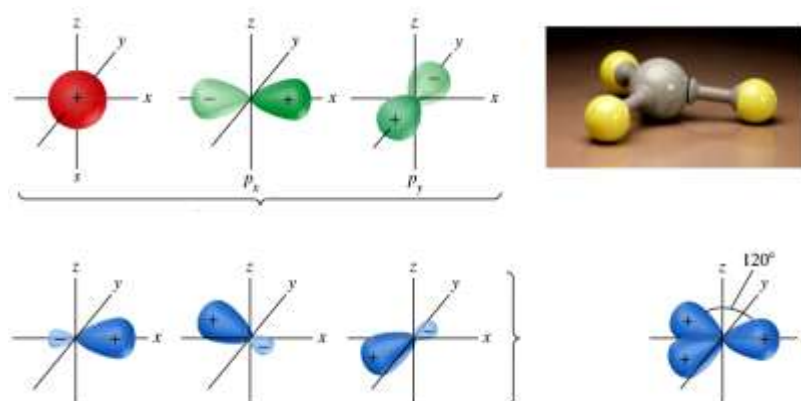
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่างชนิดกันเช่น ออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p

1.  $sp$  ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 1 ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเชิงเส้น (linear bonding arrangement) แสดงดังรูปที่ 2.7



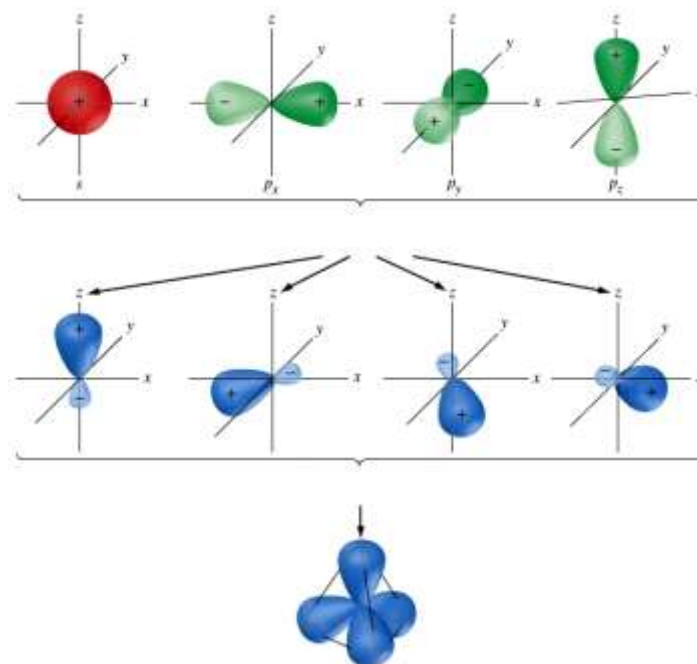
รูปที่ 2.7 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด

2.  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 2 ออร์บิทัลมีการจัดเรียงตัวแบบไตรโกนอล (trigonal arrangement) แต่ละด้านจะทำมุมกัน  $120^\circ$  แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8  $sp^2$  ออร์บิทัลแบบไฮบริด

3.  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 3 ออร์บิทัลมีการจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านจะทำมุมกัน  $109.5^\circ$  แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9  $sp^3$  ออร์บิทัลแบบไฮบริด

การเกิดไฮบริดไเซชันในพันธะต่างๆจะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

1. พันธะเดี่ยว (single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา

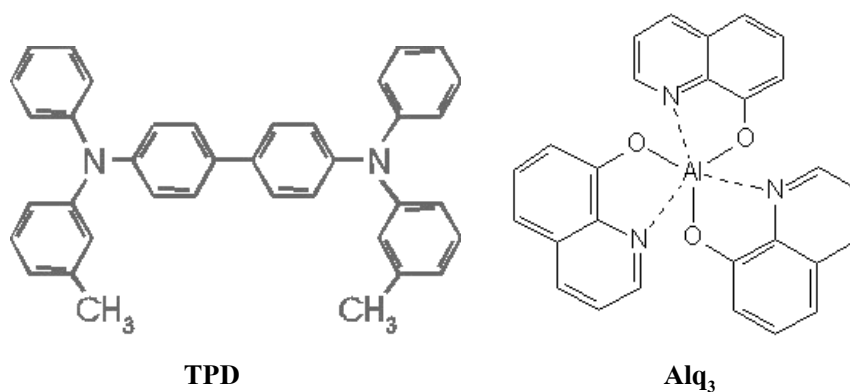
2. พันธะคู่ (double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 1 คู่

3. พันธะสาม (triple bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 2 คู่

## 2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (organic semiconductor)

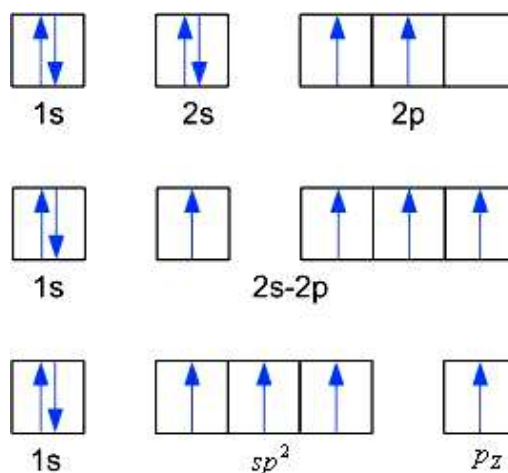
สารอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานคือ H, C, O, N ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะเมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden bandgap) จึงเรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบคอนจูเกต (conjugate system) ดังรูปที่ 2.10



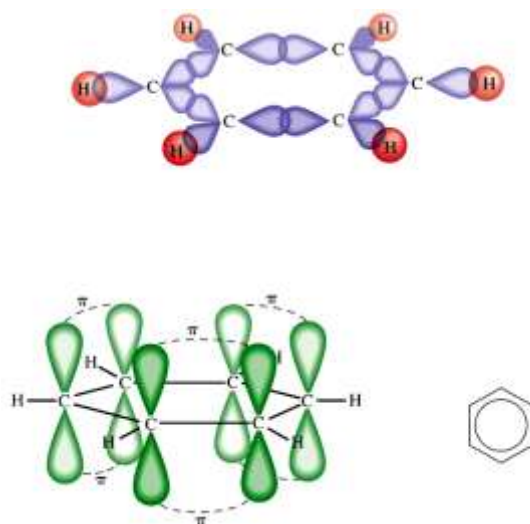
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล เมื่อพิจารณาพันธะของอะตอมคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 คู่ พันธะพาย 1 คู่ ส่วนพันธะที่เหลือจะเป็นพันธะซิกมาทั้งหมดเนื่องจากเป็นพันธะเดี่ยวดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด  $sp^2$  ออร์บิทัล ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่

พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในวงของเบนซีน (benzene,  $C_6H_6$ ) อะตอมของคาร์บอนเป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล มีพันธะเป็นแบบคู่สลับเดียว ในแนวระนาบของวงเบนซีนจะมีระนาบของพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอน และ อะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน และภายในวงของเบนซีนส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายที่เกิดจากพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 3 คู่ ดังรูปที่ 2.12

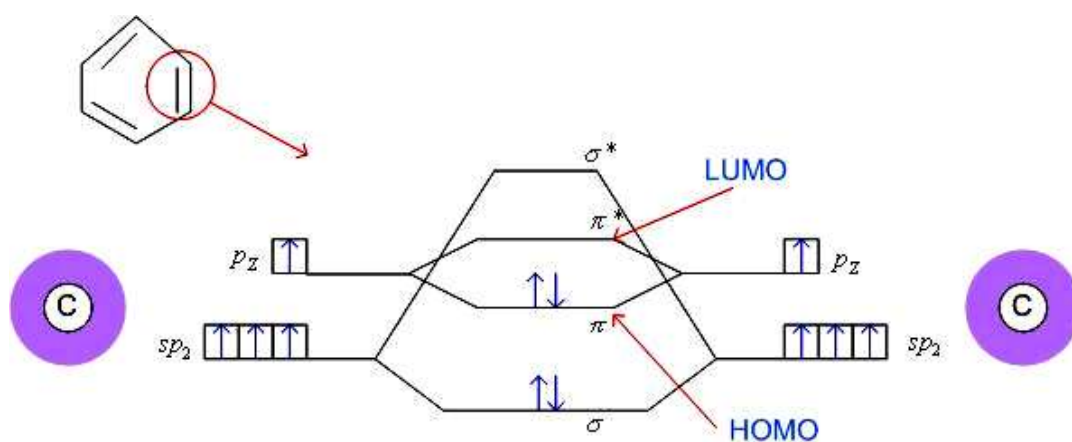


รูปที่ 2.12 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน

เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัล แล้วจะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอน ส่วนที่เป็น  $sp^2$  จะเป็นพันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้าง มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมาก เนื่องจากต้องใช้พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา

ส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีค่าไม่มากนักเนื่องจากพันธะพาย เป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล  $p$  ดังนั้นอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เสมือนเป็นการเคลื่อนประจุ

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital theory) ระดับพลังงาน ของอิเล็กตรอนใน  $p_z$  ออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง ( $\pi$  bonding molecular orbital) จะเป็นระดับที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า highest occupied molecular orbital (HOMO) และ ที่ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ด้านการสร้างพันธะ ( $\pi^*$  antibonding molecular orbital) จะเป็นระดับที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ระหว่างระดับ HOMO และ LUMO เสมือนเป็นช่องว่างแถบพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานชั้น HOMO เปรียบเสมือนแถบวาเลนซ์ (valence band) ส่วนระดับพลังงานชั้น LUMO เปรียบเสมือนแถบนำ (conduction band) จึงเรียกสารที่มีสมบัติดังกล่าวว่า สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ [4] ดังรูปที่ 2.13



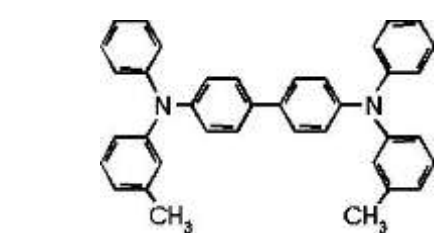
รูปที่ 2.13 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน

### 2.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก (small molecule)

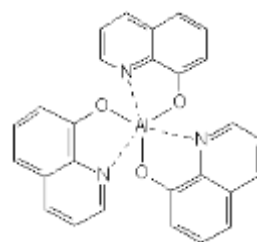
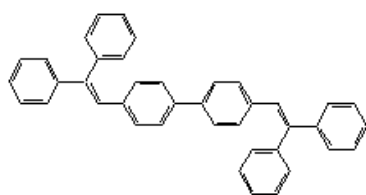
เป็นสารประกอบออร์แกนิกส์ที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเป็นโครงข่ายจับตัวกันเป็นโมเลกุล สารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วย จับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัด ดังรูปที่ 2.14 สารแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปตามหน้าที่ดังนี้

1. วัสดุนำพาอิเล็กตรอน (electron transport material) มีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนได้ดีและประพุดิตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น
2. วัสดุนำพาโฮล (hole transport material) มีความสามารถในการขนส่งโฮลได้ดีและประพุดิตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี
3. วัสดุเปล่งแสง (emission material) เป็นวัสดุที่เปล่งแสงในช่วงของแสงสีที่ตาสามารถมองเห็นได้
4. วัสดุเจือ (dopant material) เมื่อทำการเจือสารเหล่านี้ลงในวัสดุเปล่งแสง ทำให้แสงสีที่ออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

สารบางชนิดสามารถทำหน้าที่ได้หลายแบบ เช่น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ Alq<sub>3</sub> มีสมบัติที่เป็น วัสดุนำพาอิเล็กตรอน และ วัสดุเปล่งแสง



(ก) TPD

(ข) Alq<sub>3</sub>

(ค) DPVBi

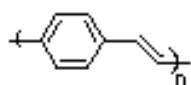


(ง) CuPc

รูปที่ 2.14 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (ก) TPD (ข) Alq<sub>3</sub> (ค) DPVBi (ง) CuPc

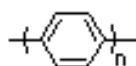
### 2.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer)

คอนจูเกตพอลิเมอร์คือ สารที่มีหน่วยของมอนอเมอร์ (monomer) ซ้ำๆกัน เรียงต่อกันไป โดยมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเรียงต่อกันออกไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ (polymer) เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ดังรูปที่ 2.15



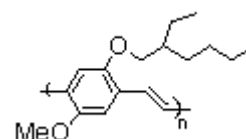
PPV

ให้แสงสีเหลืองและเขียว



PPP

ให้แสงสีน้ำเงิน



MEHPPV

ให้แสงสีแดง

รูปที่ 2.15 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์