

อภิธาน์นทาการ

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์



สำนักหอสมุด

การศึกษาการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ในสารละลายด้วย
วิธีสเปกโทรสโกปี: ผลของตัวทำละลาย, ความเข้มข้น และ อุณหภูมิ

Spectroscopic Study of the Dissociation of MEH-PPV Aggregates in
Solutions: Effects of Solvent, Concentration and Temperature

โดย

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
วันลงทะเบียน..... 8 JUL 2011
เลขทะเบียน..... 5675398 24
เลขเรียกหนังสือ..... 02

เรือโทหญิง ดร.นิภาภัทร เจริญไทย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ทุนวิจัยรายได้คณะวิทยาศาสตร์ งบประมาณประจำปี 2550

คำนำ

รายงานโครงการวิจัยฉบับนี้ เป็นการศึกษาการแตกตัวของของสาร poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy) phenylenevinylene] (MEH-PPV) Aggregates ในสารละลายด้วยวิธีสเปกโตรสโกปี โดยใช้เทคนิค ยูวี-วิสิเบิล และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี โดยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมของการแตกตัวคือ ผลของตัวทำละลาย ความเข้มข้นของโพลิเมอร์ และอุณหภูมิ ซึ่งผลการศึกษาที่ได้จะสามารถใช้เป็นความรู้พื้นฐานเพื่อนำไปสู่ความสามารถในการควบคุมสมบัติทางแสงได้

ผู้เรียบเรียงได้พยายามเรียบเรียงโครงการฉบับนี้ขึ้นด้วยความตั้งใจเป็นอย่างมาก โดยได้พยายามใช้ภาษาที่อ่านแล้วสามารถเข้าใจได้ง่าย หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้เรียบเรียงก็ขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย และยินดีที่จะได้รับการแนะนำจากผู้อ่านเพื่อนำมาปรับปรุงการเขียนรายงานโครงการวิจัยให้ดีขึ้นในโอกาสต่อไป

นิภาภัทร เจริญไทย

1 พฤศจิกายน 2550

มหาวิทยาลัยพระนคร

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การศึกษาการแตกตัวของของสารpoly[2-methoxy-5-(2' ethylhexoxy) phenylenevinylene] (MEH-PPV) Aggregates ในสารละลายด้วยวิธีสเปกโทรสโกปี: ผลของตัวทำละลาย, ความเข้มข้น และ อุณหภูมิ นี้ ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากงบประมาณรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ปีงบประมาณ 2550 นอกจากนี้ยังได้รับการสนับสนุนการให้ใช้เครื่องมืออูวี-วิสิเบิล, ฟลูออเรสเซนซ์ และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี จากศูนย์เครื่องมือกลาง และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร เป็นอย่างดียิ่งขอขอบคุณผู้ร่วมวิจัย ดร.รักษชาติ ไตรผล ที่ได้ให้คำแนะนำ ปรีกษา และเสนอแนะความรู้ต่างๆ เกี่ยวกับโครงการวิจัย ทำให้โครงการวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นิภาภัทร เจริญไทย

พฤศจิกายน 2550



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการแตกตัวและการเข้าจับกันของ poly-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายคู่ผสม จากการศึกษาโดยใช้วิธีวัดสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงของสารละลายที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า MEH-PPV ในตัวทำละลายแต่ละชนิดมีพฤติกรรมการแตกตัวและการเข้าจับตัวกันที่แตกต่างกัน ซึ่งพฤติกรรมเหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปในลักษณะที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและความเป็นขั้วของตัวทำละลายที่ใช้ การเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้เกิดการแยกออกจากกันของ MEH-PPV aggregates ซึ่งสังเกตได้จากการลดลงของของความเข้มของพีการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่ตำแหน่ง 550 nm และ 590 nm ตามลำดับ การใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นขั้วสูงเช่น บิวทานอล จะส่งผลทำให้สายโซ่โมเลกุลเดี่ยวเกิดการหดตัวอย่างมาก ซึ่งการหดตัวนี้จะขัดขวางการเข้าซ้อนทับกันของสายโซ่หลักทำให้เกิด aggregates ได้ยาก เมื่อทำการลดความเป็นขั้วของตัวทำละลายแอลกอฮอล์อย่างเป็นระบบ จะสังเกตพบการเข้าซ้อนทับกันเกิดเป็น aggregates ได้ง่ายขึ้นคาดว่าเกิดจากการคลายตัวของสายโซ่โมเลกุลเดี่ยวที่มากขึ้นนั่นเอง การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวทำละลายก็มีผลต่อการเกิด aggregates เช่นกัน โดยที่ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับไซโคลเฮกเซนสามารถเกิด aggregates ได้ค่อนข้างง่ายกว่าเมื่อเทียบกับระบบของตัวทำละลายผสมระหว่างไพรีดีนกับไซโคลเฮกเซน คาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากลักษณะรูปร่างของสายโซ่โมเลกุลเดี่ยวที่แตกต่างกัน เช่นเดียวกัน ส่วนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายไม่มีผลต่อพฤติกรรมการแตกตัวและการเข้าจับกันของ aggregates มากนัก

Abstracts

This research investigates the dissociation and aggregation behaviors of poly-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV) in various solvents such as alcohols and mixed solvents. The measurements of UV/vis absorption and emission spectra of the solutions as a function of temperature found that the dissociation and aggregation behaviors of MEH-PPV depend on solvents. These behaviors vary according to the structures and polarity of solvents. Increasing the temperature causes the dissociation of MEH-PPV aggregates, which is indicated by the decrease of absorbance and emission intensity at 550 nm and 590 nm, respectively. Using high polar alcohol solvents, butanol, causes the collapse of isolated chains. The aggregation is difficult to take place because the collapse coil prohibits the stacking of MEH-PPV backbone. When polarity of alcohol solvents is systematically reduced, the aggregates appear to occur easier. This is probably due to the extension of isolated chains. The structures of solvent also affect the aggregation. In system of mixed toluene and cyclohexane, the aggregation is found to occur easier compared to the system of mixed pyridine and cyclohexane. It is also expected to be due to the different conformation of isolated chain. The variation of concentration slightly affects the dissociation and aggregation behaviors.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
คำนำ	ก
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
คำอธิบายตัวย่อ	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การดำเนินการวิจัย	18
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	19
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	36
บรรณานุกรม	37



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงการเกิดคอนจูเกชันของ π ออร์บิทัลในสายโซ่โพลิเมอร์	1
1.2 แสดงโครงสร้างของคอนจูเกตโพลิเมอร์	2
1.3 (a) แสดงโครงสร้างของ OLED (b) แสดงตัวอย่างจอ OLED	3
1.4 แสดงส่วนประกอบของ OLED	4
1.5 แสดงลักษณะโครงสร้างของ MEH-PPV แบบต่างๆ	5
1.6 ตัวอย่างของ uv-vis spectra และ emission spectra ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับไซโคลเฮกเซน	7
1.7 แผนภาพแสดงการเกิด aggregation ของคอนจูเกตโพลิเมอร์ในสารละลาย	8
1.8 แสดงระดับพลังงานซึ่งสอดคล้องกับการเลื่อนของความยาวคลื่น	9
1.9 แสดงการจัดเรียงระดับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานและการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน formaldehyde	10
1.10 แผนภาพแสดงระดับพลังงานการสั่นของอิเล็กตรอนและการหมุนของโมเลกุล	11
1.11 สเปกตรารการดูดกลืนแสงของ dimethylpolyenes	12
1.12 การเปรียบเทียบ $\pi \rightarrow \pi^*$ energy gap ในการเพิ่มความยาวของการเกิดคอนจูเกชัน	12
1.13 แสดงการฉายแสงผ่านสารตัวอย่าง	13
1.14 แผนผัง Perrin-Jablonski	15
1.15 แสดงการฉายแสงผ่านสารตัวอย่างของเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี	17
3.1 สเปกตรารการดูดกลืนแสงและสเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายออกทานอล	20
3.2 สเปกตรารการดูดกลืนแสงและสเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายเฮกซานอล	22
3.3 สเปกตรารการดูดกลืนแสงและสเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายบิวทานอล	24
3.4 สเปกตรารการดูดกลืนแสงและสเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างคลอโรฟอร์มและไซโคลเฮกเซน และในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนและไซโคลเฮกเซน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL	27

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5 สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง คลอโรฟอร์มและไซโคลเฮกเซนและโทลูอินและไซโคลเฮกเซน เมื่อลดอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL	28
3.6 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างไพรีดีนและไซโคลเฮกเซน เมื่อเพิ่มลดอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL	30
3.7 สเปกตรากการกระตุ้นแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายโทลูอิน	32
3.8 สเปกตรากการกระตุ้นแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายไพรีดีน	33
3.9 สเปกตรากการกระตุ้นแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายโทลูอินเมื่อเพิ่มความเข้มข้น	34
3.10 สเปกตรากการกระตุ้นแสงและสเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายไพรีดีนเมื่อเพิ่มความเข้มข้น	35

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงค่า Density, Dielectric constant, จุดเดือด, จุดหลอมเหลว และความสามารถในการละลาย	19



คำอธิบายตัวย่อ

HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MEH-PPV	Poly-2-methoxy-5-(2' ethylhexoxy) phenylene-vinylene
BEH-PF	Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorine
PF-co-Ant	Poly(fluorene-co-anthracene)
nm	nanometre
λ_{max}	ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงได้สูงสุด
v/v %	เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
°C	องศาเซลเซียส

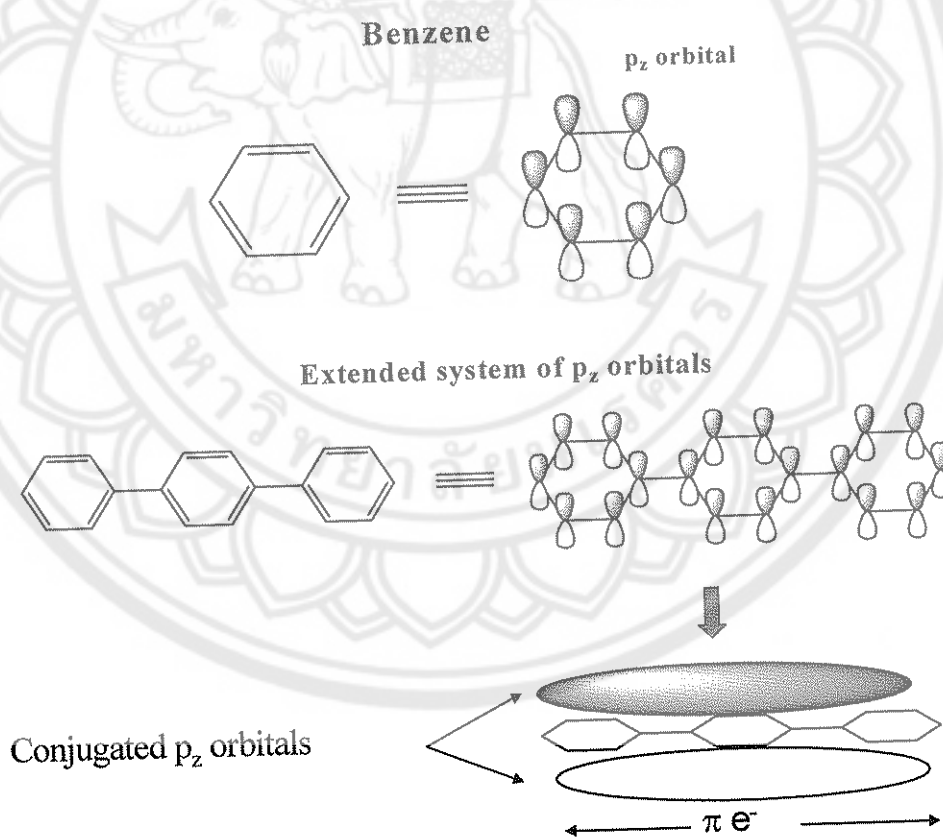


บทที่ 1

บทนำ

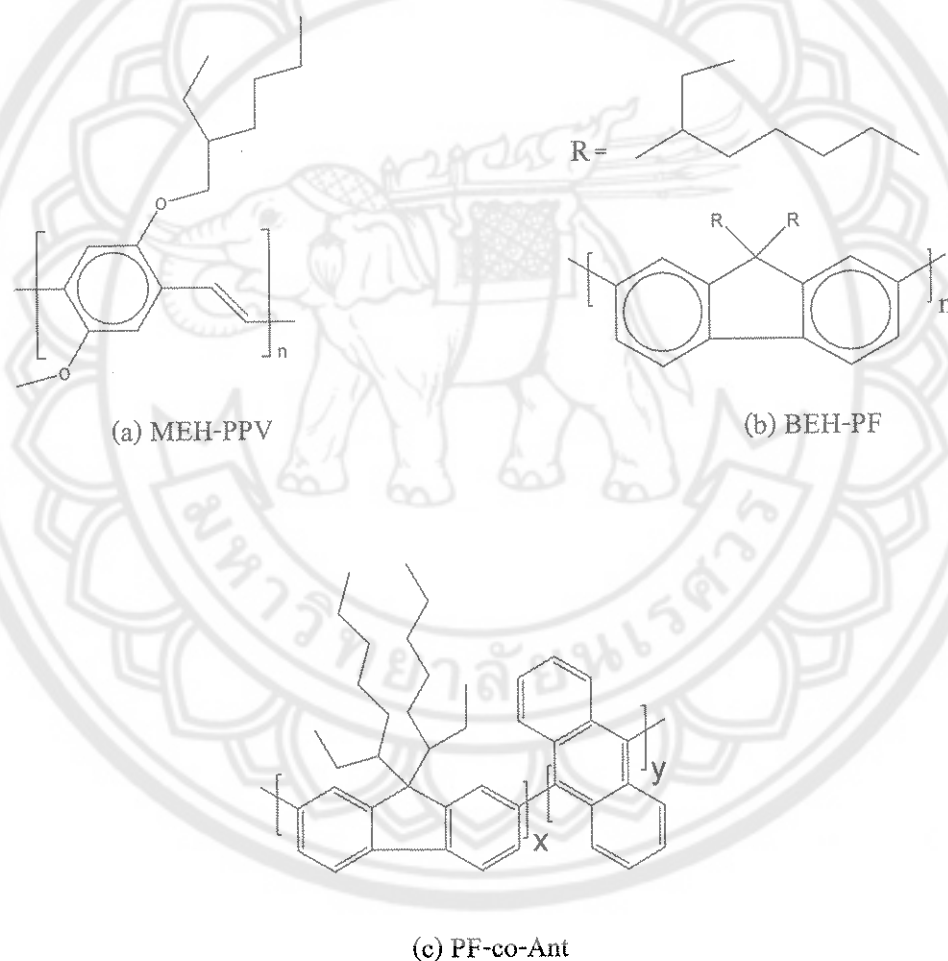
1.1 คอนจูเกตโพลิเมอร์ (Conjugated Polymers)

คอนจูเกตโพลิเมอร์ (conjugated polymers) เป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานแสงได้ (electroluminescence) โดยสมบัติการเรืองแสงของโพลิเมอร์เหล่านี้ จะขึ้นอยู่กับชนิดของโพลิเมอร์และการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน โครงสร้างของสารคอนจูเกตโพลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำได้ คือ สายโซ่โพลิเมอร์จะมีลักษณะเป็นวงแหวนเบนซีนที่ถูกลำมาต่อกันหลายๆ วง มีลักษณะเป็นพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว เกิดการจัดเรียง π ออร์บิทัลอยู่ในระนาบเดียวกันส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจากตำแหน่งหนึ่งไปสู่อีกตำแหน่งหนึ่งภายในโมเลกุลได้ นั่นคือเกิดการคอนจูเกชัน (conjugation) ซึ่งทำให้สารเหล่านี้มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงการเกิดคอนจูเกชันของ π ออร์บิทัลในสายโซ่โพลิเมอร์

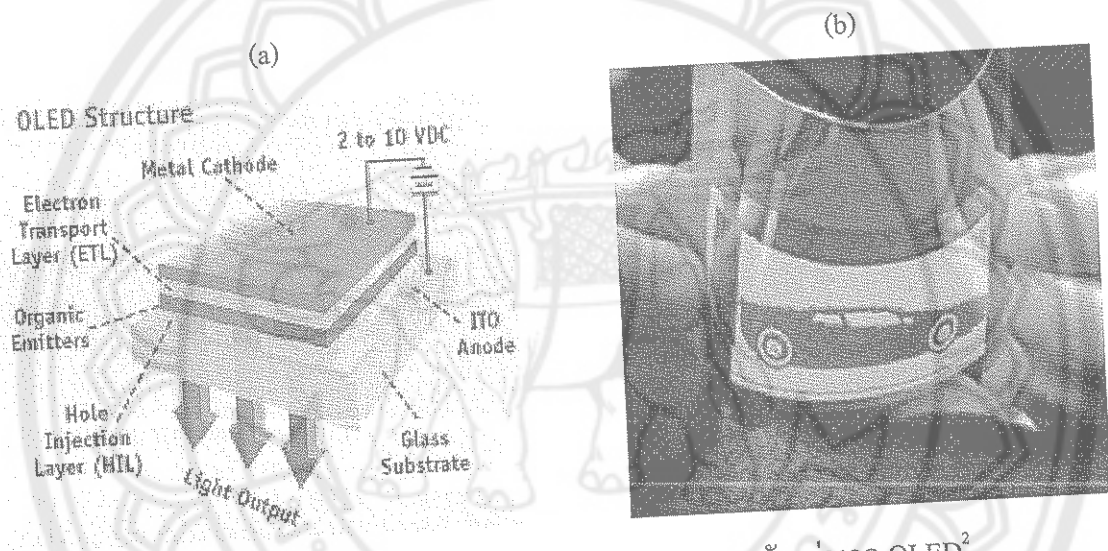
จากคุณสมบัติที่คอนจูเกตโพลิเมอร์สามารถเรืองแสงได้และเป็นสารกึ่งตัวนำ ทำให้สารเหล่านี้มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีต่างๆของอนาคต เช่น การนำไปใช้ทำเป็นเส้นลวดโมเลกุลในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็ก (molecular electronics) และนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเปล่งแสงในเทคโนโลยี Organic Light Emitting Diode (OLED) ซึ่งขณะนี้กำลังเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวางทั้งในวงการวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรมการผลิตจอภาพแบบแบน (flat panel display) คอนจูเกตโพลิเมอร์ที่กำลังเป็นที่นิยมนำมาศึกษาสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี OLED มีหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น Poly-2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)phenylenevinylene (MEH-PPV) ซึ่งสามารถเปล่งแสงสีแดง, Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene (BEH-PF) เปล่งแสงสีน้ำเงิน และ Poly(flourene-co-anthracene) (PF-co-Ant) เปล่งแสงสีเขียว โครงสร้างของโพลิเมอร์เหล่านี้แสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของคอนจูเกตโพลิเมอร์ (a) Poly-2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)phenylenevinylene (MEH-PPV), (b) Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene (BEH-PF) และ (c) Poly(flourene-co-anthracene) (PF-co-Ant)

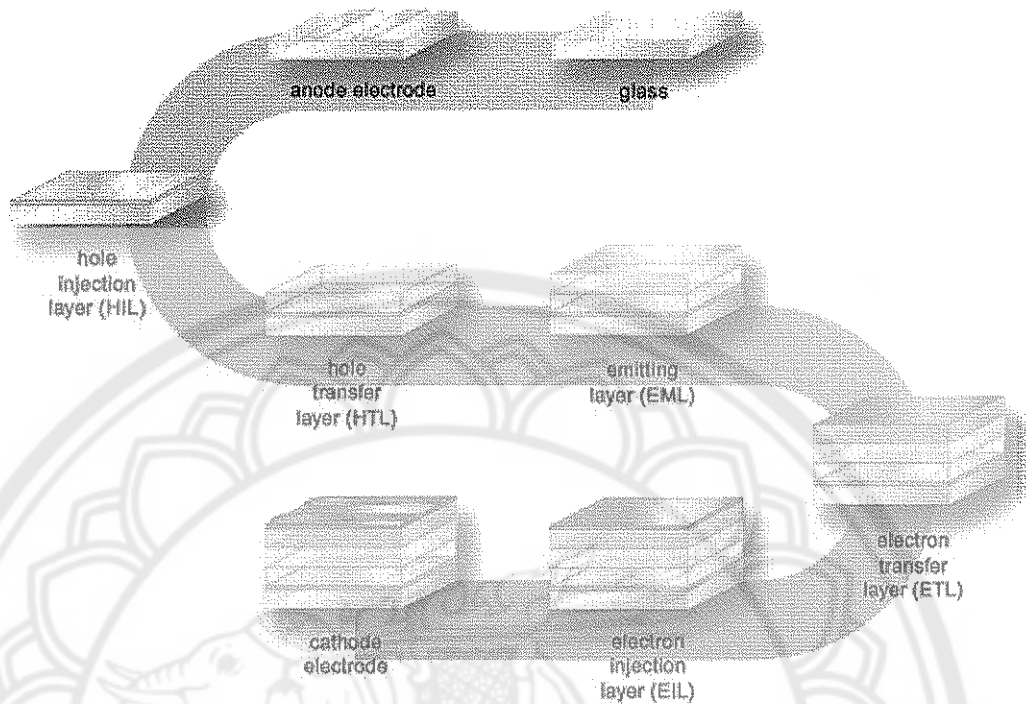
1.2 เทคโนโลยีอุปกรณ์เปล่งแสงอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diode: OLED)

OLED (Organic Light Emitting Diode) หรืออุปกรณ์เปล่งแสงอินทรีย์ มีคุณสมบัติพิเศษทางเทคโนโลยี คือ สามารถเรืองแสงได้ด้วยตัวเองโดยไม่ต้องใช้ไฟส่องด้านหลัง แต่จะอาศัยสารอินทรีย์เลียนแบบการให้แสงตามธรรมชาติแทน ซึ่งมีการค้นพบสารกึ่งตัวนำบางชนิด ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานแสงได้ เรียกสารเหล่านี้ว่า อิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (electroluminescence) ซึ่งเป็นสารโพลิเมอร์ที่ให้สีต่างๆดังที่กล่าวมาข้างต้น เมื่อนำมาประกอบกันและให้พลังงานไฟฟ้าจะเปล่งแสงประกอบกันเป็นภาพและสีตามต้องการ ดังรูปที่ 1.3(a) เมื่อนำโพลิเมอร์เหล่านี้ไปเคลือบบนพื้นผิวต่างๆ เช่น โลหะหรือแก้ว จะทำให้พื้นผิวนั้นสามารถแสดงภาพออกมาได้ จึงได้จอภาพที่บาง แบน เบา ให้สีคมชัด และยืดหยุ่นได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.3(b)



รูปที่ 1.3 (a) แสดงโครงสร้างของ OLED (b) แสดงตัวอย่างจอ OLED²

ในปัจจุบันได้มีการนำเอาเทคโนโลยี OLED มาใช้แล้วในจอภาพของคอมพิวเตอร์โน้ตบุ๊ก คือ จอทีเอฟที (Thin Film Transistor: TFT) โดยทีเอฟที คือ ชุดของ OLED ที่มีทรานซิสเตอร์ตัวเล็กๆ ควบคุมในแต่ละจุด โดยจะบอกว่าสีไหนจะส่องสว่างเท่าไร โดยทีเอฟทีจะรับคำสั่งมาและส่งต่อตลอดเวลา ทำให้ได้ภาพเคลื่อนไหวที่ชัดเจน โดยส่วนประกอบของ OLED เริ่มจากฐานชั้นล่างเป็นแก้ว ชั้นต่อไปเรียกว่า ไอทีโอ (Indium Thin Oxide) เป็นชั้นนำไฟฟ้าที่ยอมให้แสงผ่านได้ ชั้นถัดไปเป็นชั้นที่ช่วยให้โฮล (hole) หรือประจุลบวิ่งได้ดีขึ้น เรียกว่า ชั้นขนส่งโฮล ตามด้วยชั้นสำหรับปล่อยแสง และชั้นที่ช่วยให้อิเล็กตรอนวิ่งได้ดีเชื่อมด้านบน โดยมีขั้วโลหะวางอยู่ข้างบนอีกชั้น ดังรูปที่ 1.4 ซึ่งจุดเด่นของ OLED คือ สามารถทำบนแผ่นวัสดุที่โค้งงอได้ เช่น พลาสติก ที่สำคัญ OLED ไม่มีสารพิษเป็นส่วนประกอบและเป็นสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายง่าย³



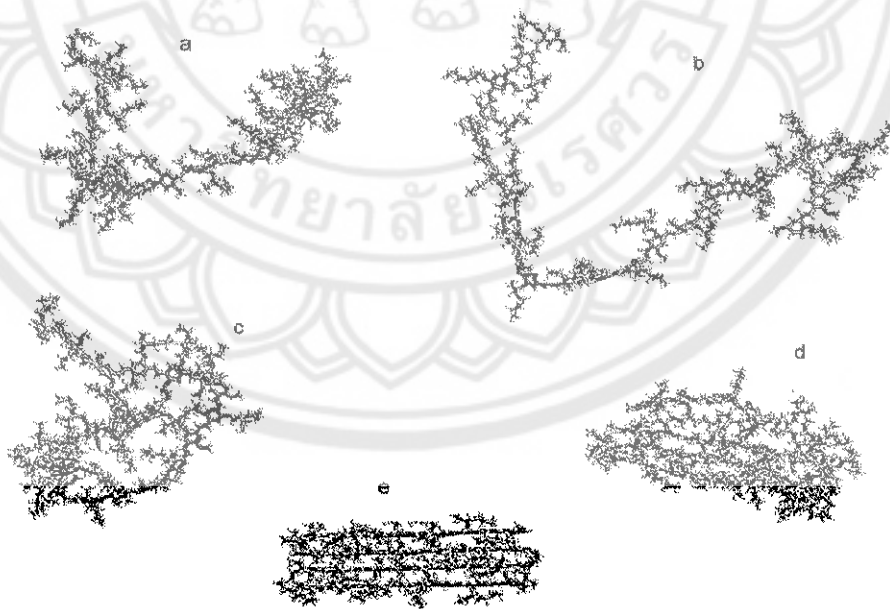
รูปที่ 1.4 แสดงส่วนประกอบของ OLED⁴

1.3 ความสำคัญและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารจำพวกคอนจูเกตโพลิเมอร์เป็นสารที่มีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง เช่น สามารถเรืองแสงได้เป็นอย่างดี เมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสงและกระแสไฟฟ้า (photo and electroluminescence)⁵⁻⁸ นอกจากนี้การเกิดคอนจูเกชันภายในสายโซ่หลัก ยังมีผลทำให้คอนจูเกตโพลิเมอร์สามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อนำไปต่อกับขั้วอิเล็กโทรดที่เหมาะสม⁹ จากคุณลักษณะต่างๆ เหล่านี้ทำให้สารคอนจูเกตโพลิเมอร์มีศักยภาพอย่างมากในการนำไปพัฒนา เพื่อใช้ในเทคโนโลยีต่างๆ สำหรับอนาคต เช่น อาจจะสามารถนำไปใช้เป็นเส้นลวดโมเลกุล (molecular wires) สำหรับเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ระดับโมเลกุล (molecular electronics)⁹ ความสามารถในการเรืองแสงของสารเหล่านี้ในสนามไฟฟ้า ยังทำให้สามารถประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีอีกหลายอย่าง เช่น ใช้เป็นสารเรืองแสงในเทคโนโลยี OLED⁶⁻⁸ นอกจากนี้ความสามารถในการเรืองแสงที่แตกต่างกันเมื่อโพลิเมอร์เข้าจับกับสารชนิดต่างๆ ยังทำให้สามารถที่จะพัฒนาไปเป็น chemical sensors⁶⁻¹⁰ จากสมบัติที่น่าสนใจเหล่านี้ ทำให้คอนจูเกตโพลิเมอร์ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์อย่างแพร่หลาย

ในการนำคอนจูเกตโพลิเมอร์เหล่านี้ไปประยุกต์ใช้ จำเป็นที่จะต้องทำโพลิเมอร์ให้อยู่ในสภาพต่างๆ ขึ้นอยู่กับลักษณะของการใช้งาน เช่น ในกรณีของการใช้โพลิเมอร์ในการทำพิกเซลของ OLED ต้องทำการเตรียมโพลิเมอร์ให้อยู่ในลักษณะของฟิล์มบาง ในการนำไปใช้เป็นเส้นลวดโมเลกุลจำเป็นที่จะต้องจับโพลิเมอร์ให้อยู่บนพื้นผิวของของแข็งในลักษณะของโมเลกุลเดี่ยวที่แยกกัน หรือมีโครงสร้างที่เกิดจากการเกาะกันหลายๆ โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ตามที่ต้องการ ส่วนการจะพัฒนาโพลิเมอร์ไปเป็น chemical sensors อาจต้องเตรียมโพลิเมอร์ให้อยู่ในสถานะของสารละลาย

จากการศึกษาของนักวิจัยหลายกลุ่มพบว่า คอนจูเกตโพลิเมอร์จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน เมื่ออยู่ในสถานะแวดล้อมที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับโครงสร้างภายใน^{5,6} เช่น สมบัติการดูดกลืนและคายแสงของโพลิเมอร์โมเลกุลเดี่ยวในสารละลายจะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการปรับความแรงของแรงกระทำระหว่างโพลิเมอร์และตัวทำละลาย^{5,11-13} ดังรูปที่ 1.5 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวอย่าง MEH-PPV แบบต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย ในตัวทำละลายที่ละลายโพลิเมอร์จะอยู่ในลักษณะที่ขยายตัว ดังแสดงในรูป 1.5(a) และ 1.5(b) ซึ่งการจัดเรียงตัวแบบนี้จะช่วยให้สามารถเกิดการคอนจูเกชันได้ง่ายภายในโมเลกุล นั่นคือทำให้มีความยาวของการเกิดคอนจูเกชัน (conjugation length) ที่ค่อนข้างยาว ในขณะที่เมื่อทำการลดความสามารถในการละลายของโพลิเมอร์ลง^{5,13} จะส่งผลทำให้สายโซ่โพลิเมอร์เกิดการหดตัวลง ดังแสดงในรูปที่ 1.5(c), 1.5(d) และ 1.5(e) ตามลำดับ ซึ่งการหดตัวจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์มีผลลดความสามารถในการเกิดการคอนจูเกชัน นั่นคือมีความยาวของการเกิดคอนจูเกชันที่ค่อนข้างสั้น พฤติกรรมลักษณะนี้อาจมีประโยชน์ในการใช้ควบคุมคุณสมบัติของโพลิเมอร์ให้เป็นไปตามที่ต้องการได้



รูปที่ 1.5 แสดงลักษณะ โครงสร้างของ MEH-PPV แบบต่างๆ

(a, b) extended coil (c, d, e) collapsed coil¹¹

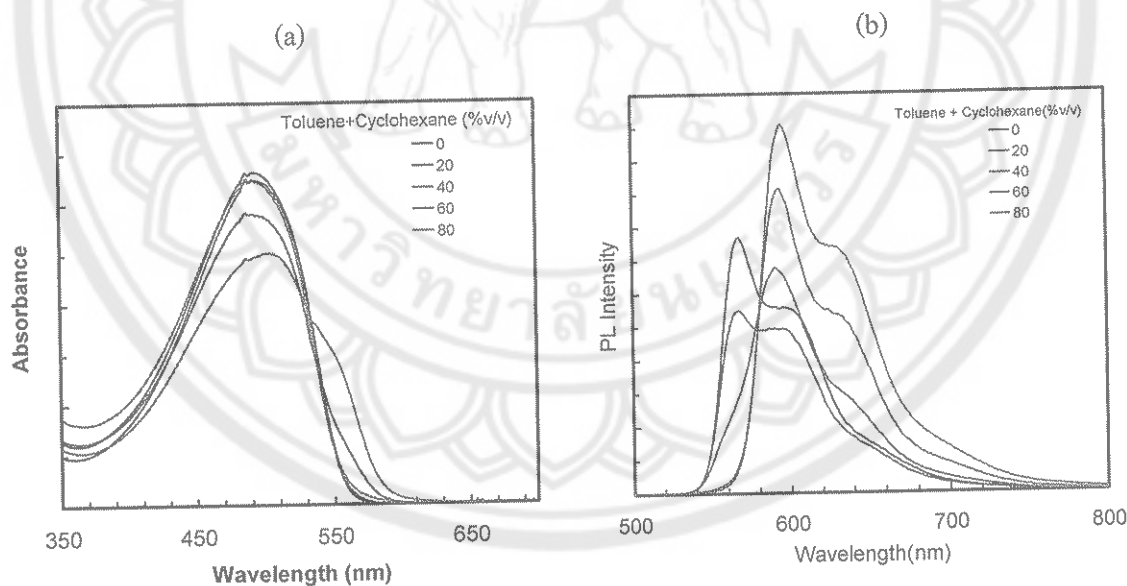
นอกจากนี้ยังมีพฤติกรรมบางอย่างที่อาจเป็นข้อเสียสำหรับการประยุกต์ใช้ จากโครงสร้างทางโมเลกุลของคอนจูเกตโพลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยพันธะ π (π bond) เป็นจำนวนมาก ทำให้เกิดแรงดึงดูดอ่อนๆ ระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์ขึ้นที่เรียกว่า π - π interaction ซึ่งมีผลทำให้คอนจูเกตโพลิเมอร์ชอบที่จะเข้ายึดเกาะกันเกิดเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้น โดยถ้าการเข้าเกาะกันเกิดขึ้นในลักษณะที่ทำให้เกิดการซ้อนทับกันระหว่าง π ออร์บิทัลของหลายๆ โมเลกุล จะทำให้สามารถเกิดการเคลื่อนที่ไปมาของ π อิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลได้ ส่งผลทำให้เกิดอิเล็กโทรนิคส์พีซีซีใหม่ขึ้น ซึ่งมีสมบัติการเรืองแสงที่แตกต่างจากสมบัติของสายโซ่โพลิเมอร์โมเลกุลเดี่ยว นั่นคือเกิดการคายแสงที่ระดับพลังงานต่ำลง (red shift) นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพของการคายแสง (quantum yield) ยังลดลงอีกด้วย¹⁴⁻¹⁶ การเข้าเกาะกันของโพลิเมอร์ในลักษณะนี้เรียกว่า aggregation ซึ่งการเข้าซ้อนทับกันของสายโซ่โพลิเมอร์นี้ถือเป็นปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งของการประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยี OLED เพราะจะต้องทำการเตรียมโพลิเมอร์ให้อยู่ในฟิล์มบางและทำให้เกิดการซ้อนทับกันอย่างมาก ซึ่งมีผลทำให้การคายแสงลดลง

จากที่กล่าวมา จะเห็นว่าการศึกษารายละเอียดพื้นฐานต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติทางแสงของคอนจูเกตโพลิเมอร์ นอกจากจะมีความสำคัญในการสร้างองค์ความรู้ใหม่โดยตรงแล้ว ยังมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดอีกด้วย ในกรณีนี้จะทำการศึกษาพฤติกรรมอย่างหนึ่งของคอนจูเกตโพลิเมอร์ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมการดูดกลืนและการคายแสง นั่นคือศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมการแยกออกจากกันของ MEH-PPV aggregates ในสารละลาย จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าการเกิด aggregates นั้น จะส่งผลทำให้เกิด red-shift ขึ้นและเกิดการลดลงของประสิทธิภาพการคายแสง ดังนั้นการศึกษาในส่วนนี้อาจนำไปสู่ความสามารถที่จะลดการเกิด aggregation ได้ หรือ สามารถควบคุมปริมาณของ aggregate ที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นองค์ความรู้ที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาเทคโนโลยี OLED ให้มีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงสุด

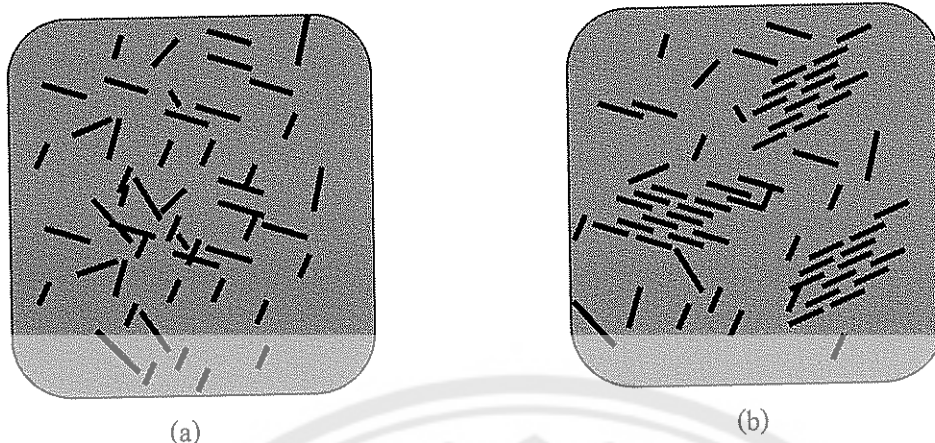
จากคุณสมบัติของคอนจูเกตโพลิเมอร์ จะเห็นว่ามีการนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีทางอิเล็กทรอนิกส์มากมาย ซึ่งการนำโพลิเมอร์เหล่านี้ไปใช้ จำเป็นที่จะต้องทำให้โพลิเมอร์อยู่ในสภาพฟิล์มบาง หรือจะต้องทำให้โพลิเมอร์อยู่บนพื้นผิวของของแข็งก่อน ในลักษณะโมเลกุลเดี่ยวที่แยกกันหรือมีโครงสร้างที่เกิดจากการเกาะกันหลายๆ โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น การที่จะสามารถควบคุมลักษณะการจัดเรียงตัวของโพลิเมอร์ให้อยู่ตามแบบที่ต้องการได้ จะต้องเข้าใจถึงสมบัติพื้นฐานของการเรืองแสงและการคายแสงที่สภาวะต่างๆ ของคอนจูเกตโพลิเมอร์ในระบบสารละลาย ซึ่งโพลิเมอร์จะมีลักษณะการจัดเรียงตัวได้หลายแบบเกิดเป็นโครงสร้างแบบต่างๆ ในแต่ละสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาจากนักวิจัยหลายกลุ่มพบว่า สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของโพลิเมอร์เหล่านี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ซึ่งก็เป็นผลมาจากการเกิด π - π communication ภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลและความยาวของการเกิดคอนจูเกชัน ดังนั้นในการที่จะพัฒนาโพลิเมอร์เพื่อที่จะนำไปใช้จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ที่จะต้องเรียนรู้พฤติกรรมการจัดเรียงตัวของโพลิเมอร์ในระบบสารละลายให้ละเอียด รวมทั้ง

เข้าใจถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเข้าจับกันของโพลิเมอร์ที่เกิดเป็นโครงสร้างต่างๆ เพื่อที่จะทำให้สามารถควบคุมลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ทั้งในระบบสารละลายและบนพื้นผิวของแข็งได้ ดังนั้นในการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางแสงของลักษณะการจัดเรียงตัวของคอนจูเกตโพลิเมอร์จึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก

การเหนี่ยวนำให้เกิด aggregation ของคอนจูเกตโพลิเมอร์ในสารละลาย สามารถทำได้โดยการเติมตัวทำละลายที่ไม่ดีลงไปในสารละลายของโพลิเมอร์ในตัวทำละลายที่ดี^{15,16} ซึ่งการลดลงของความสามารถในการละลายและแรงดึงดูดแบบ π - π interaction ระหว่างคอนจูเกตโพลิเมอร์จะทำหน้าที่เป็นแรงกระทำสำคัญที่ทำให้เกิดการเข้าจับกันของโมเลกุล การจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลิเมอร์ภายใน aggregate โกลัซึกันมาก (คล้ายกับการจัดเรียงตัวภายในฟิล์มบาง) ทำให้เกิดการ delocalization ของ π อิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะมีผลทำให้เกิด red shift peak ขึ้นในสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสง รูปที่ 1.6 แสดงลักษณะของการเกิด red shift peak เมื่อเกิด aggregation ในสารละลาย ส่วนรูปที่ 1.7 เป็นแผนภาพแสดงลักษณะของการเกิด aggregation โดยเริ่มต้นนั้นสายโซ่โพลิเมอร์จะสามารถกระจายอยู่ในสารละลายอย่างอิสระในตัวทำละลายที่ดี เช่น โทลูอีนและคลอโรฟอร์ม ดังแสดงในรูป 1.7a เมื่อทำการเติมตัวทำละลายที่ไม่ดีไซโคลเฮกเซนเข้าไปในระบบ ทำให้เกิด aggregation ดังแสดงในรูป 1.7b ขนาดและปริมาณของ aggregates ที่เกิดขึ้นจะสอดคล้องความเข้มของ red shift peak ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 ตัวอย่างของ (a) uv-vis spectra และ (b) emission spectra ของสารละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างตัวทำละลายที่ดีโทลูอีนกับตัวทำละลายที่ไม่ดีไซโคลเฮกเซน เมื่อเติมไซโคลเฮกเซนลงไปปริมาณมากพอ จะสังเกตเห็น red shift peak ในสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสง



รูปที่ 1.7 แผนภาพแสดงการเกิด (a) aggregation ของคอนจูเกต โพลีเมอร์ในสารละลาย
(b) เมื่อทำการเติมตัวทำละลายที่ไม่ดีเข้าไปในระบบ

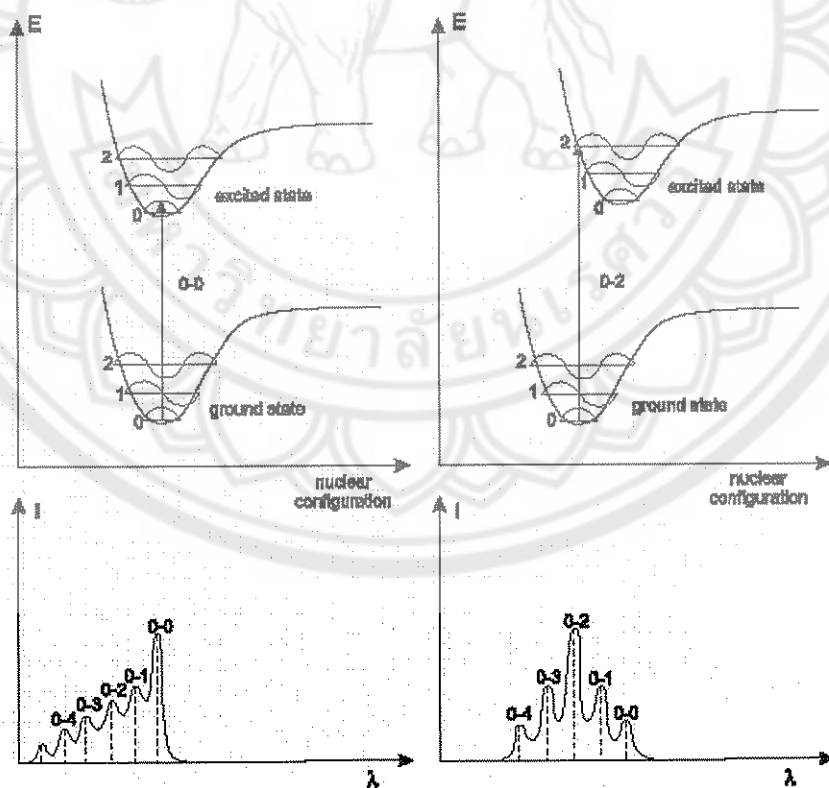
นอกจากนี้การศึกษาเบื้องต้นยังพบว่าการละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายที่ไม่ดีในกลุ่มของสารแอลกอฮอล์ยังมีผลทำให้เกิดการ aggregation ขึ้นในสารละลายได้ในลักษณะคล้ายกัน ซึ่ง MEH-PPV aggregate ที่เกิดขึ้นนี้ สามารถทำให้แยกออกจากกันได้เมื่อทำการเพิ่มพลังงานของระบบด้วยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น เนื่องจากการที่ MEH-PPV ที่อยู่ในสถานะสายโซ่เดี่ยวและแบบ aggregates มีสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่แตกต่างกันดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้นจึงทำให้สามารถติดตามพฤติกรรมของการแยกออกจากกันของ aggregates โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีได้ ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษการแตกตัวของสารละลาย MEH-PPV ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ซึ่งการศึกษการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรเหล่านี้โดยละเอียด จะทำให้สามารถเข้าใจถึงพฤติกรรมการเข้าจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลีเมอร์เพื่อเกิดเป็น aggregates อย่างไรก็ตามยังต้องมีการศึกษาในอีกหลายแง่มุมเพื่อให้เกิดความเข้าใจที่ชัดเจนเกี่ยวกับพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงนี้ ในงานวิจัยนี้จะได้ทำการศึกษการแตกตัวของ aggregates ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ในลักษณะนี้ โดยทำการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่างๆ เช่น ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ อุณหภูมิ และ ความเข้มข้นของโพลีเมอร์

การเลือกใช้ตัวทำละลายในกลุ่มแอลกอฮอล์ในการศึกษานี้มีข้อดีอยู่หลายประการคือ สามารถที่จะเปลี่ยนแปลงความเป็นขั้วของตัวทำละลายได้อย่างเป็นระบบ โดยการเปลี่ยนแปลงขนาดของสายโซ่โมเลกุล นั่นคือการเพิ่มความยาวของสายโซ่แอลกอฮอล์จะมีผลทำให้ความมีขั้วน้อยลง ซึ่งความเป็นขั้วก็จะส่งผลโดยตรงต่อลักษณะรูปร่างของสายโซ่ MEH-PPV และ การจัดเรียงตัวของโมเลกุลภายใน aggregates โดยการเพิ่มความขั้วของตัวทำละลายจะทำให้เกิดการหดตัวของสายโซ่โพลีเมอร์ (ดูรูปที่ 1.5) และ ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลได้ยากขึ้น ปัจจัยระดับโมเลกุลเหล่านี้คาดว่าจะมีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมแตกตัวของ MEH-PPV aggregates นอกจากนี้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ยังมีจุดเดือด

ค่อนข้างสูง ทำให้เหมาะสมสำหรับการศึกษาผลของอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพลิเมอร์ ก็คาดว่าจะมีผลต่อพฤติกรรมของการแยกออกจากกันของ MEH-PPV aggregates เช่นเดียวกัน

1.4 หลักการและเทคนิคในการวิเคราะห์

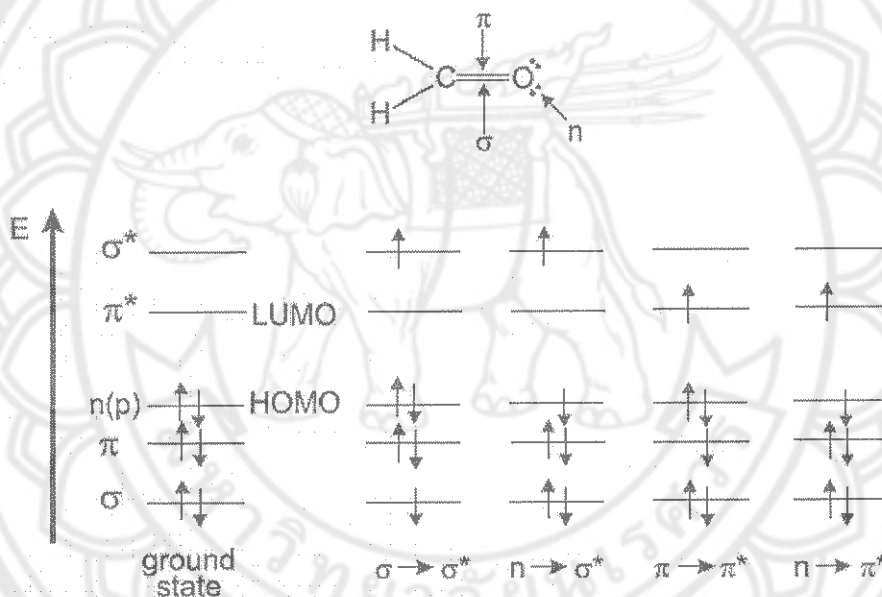
ในการศึกษาผลของลักษณะการจัดเรียงตัว โมเลกุลที่มีต่อสมบัติการดูดกลืนและคายแสงของสารคอนจูเกตโพลิเมอร์ MEH-PPV ในสารละลาย จะใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล สเปกโตรสโคปี และเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี โดยอาศัยข้อมูลจากสเปกตรัมของสาร เทคนิคทางสเปกโตรสโคปีมาจากพื้นฐานที่โมเลกุลแต่ละชนิดสามารถดูดกลืนรังสีและถูกกระตุ้นได้ สเปกตรัมจึงมีลักษณะที่ต่างกัน คืออาจเป็นเส้น เป็นแถบแคบๆ หรือเป็นแถบกว้าง การเข้าสู่สถานะกระตุ้นของโมเลกุลเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น เกิดจากการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล เกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) การกระตุ้นแต่ละรูปแบบจะใช้พลังงานต่างกัน ดังนั้นลักษณะของสเปกตรัม จะสามารถบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 1.8 ฟังก์ชันเป็นลักษณะของสเปกตรัมที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของความยาวพันธะในสถานะกระตุ้น แต่ฟังก์ชันเป็นลักษณะของสเปกตรัมที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะในสถานะกระตุ้น



รูปที่ 1.8 แสดงระดับพลังงานซึ่งสอดคล้องกับการเลื่อนของความยาวคลื่น¹⁷

1.4.1 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet and Visible Spectroscopy)

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 nm ส่วนใหญ่ได้แก่ พวกลสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี เมื่อให้ลำแสงที่อยู่ในช่วงยูวี-วิสิเบิล เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่อง ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสาร แสงบางส่วนจะถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนผ่านทะลุออกไป แต่ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม หรือเกรตติง จะเห็นว่าสเปกตรากลายไปส่วนหนึ่ง เรียกส่วนที่หายไปว่า absorption spectrum พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) จากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state)¹⁶ ดังแสดงในรูปที่ 1.9 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน formaldehyde

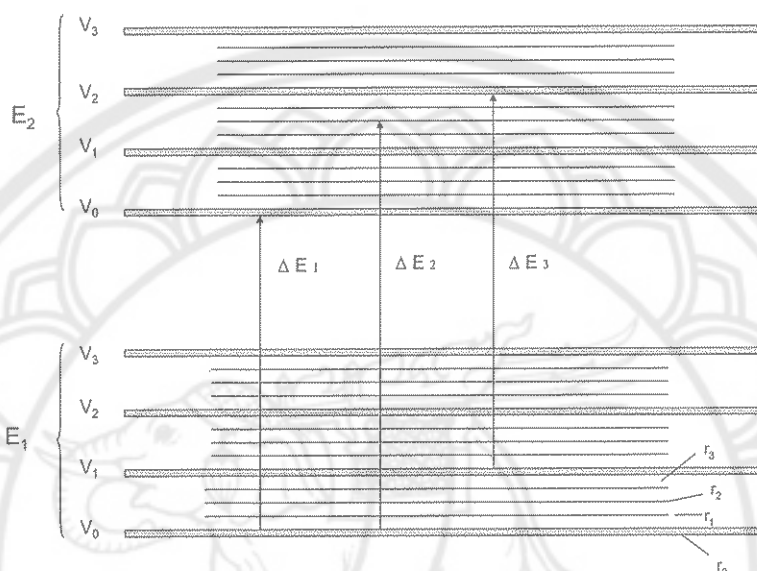


รูปที่ 1.9 แสดงการจัดเรียงระดับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงาน และการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน formaldehyde¹⁷

ค่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นแต่ละแบบ สามารถเรียงลำดับการเปลี่ยนแปลงจากน้อยไปมากได้ ดังนี้ $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

สารอินทรีย์ทุกชนิดจะสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ แต่การดูดกลืนรังสีจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อพลังงานของรังสีที่ได้รับ มีค่าเท่ากับพลังงานที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในโมเลกุลนั้น การดูดกลืนรังสีนี้เรียกว่าการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) และทำให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่งไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าเดิม (higher electronic excite state) การเร้าอิเล็กตรอนที่สำคัญ

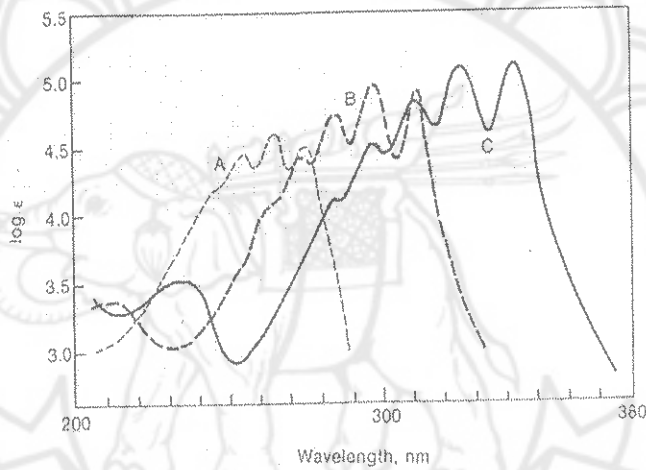
ที่สุดได้แก่การย้ายอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของโมเลกุล (molecular orbital) ที่มีพลังงานต่ำและมีอิเล็กตรอนอยู่ไปสู่ออร์บิทัลของโมเลกุลที่ว่างและมีพลังงานสูงขึ้น จากการทำโมเลกุลต่างๆ ไม่อยู่หนึ่งทำให้แต่ละอะตอมที่ประกอบเป็นโมเลกุลจะสั่นและหมุนอยู่ตลอดเวลา ระดับพลังงานที่เกิดจากการสั่นและการหมุน (vibrational and rotational energy levels) จะขึ้นไปตามกฎของควอนตัม การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนทุกครั้งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นและการหมุนเสมอ¹⁹



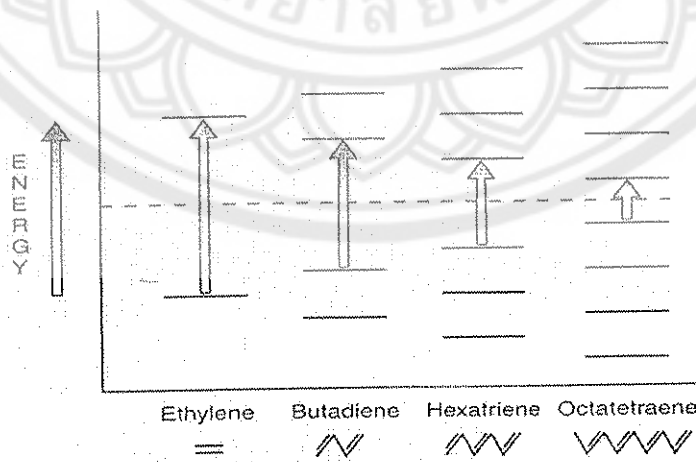
รูปที่ 1.10 แผนภาพแสดงระดับพลังงานการสั่นของอิเล็กตรอนและการหมุนของโมเลกุล โดยที่ E คือ ระดับพลังงานแบบอิเล็กโทริกส์, v คือ ระดับพลังงานของการสั่น และ r คือ ระดับพลังงานของการหมุน

สารอินทรีย์ที่มี unsaturated functional group เช่น C=O, C=C, -N=N- และ -NO₂ เป็นต้น สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ เรียกว่า โครโมฟอร์ (chromophore) แต่ถ้าโครโมฟอร์เกิดการเคลื่อนที่ของ π อิเล็กตรอนได้อย่างอิสระภายในโมเลกุลหรือจับกับโครโมฟอร์ชนิดอื่น จะทำให้เกิดสเปกตรการดูดกลืนแสงขึ้นใหม่ เปลี่ยนไปทางความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ส่วนกลุ่มของอะตอมที่ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลหรือดูดกลืนแสงได้เพียงเล็กน้อยเช่น -OH, -NH₂, -Cl, และ -Br เป็นต้นเรียกว่า ออกโซโครม (auxochrome) ซึ่งจะมีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ที่ออกโซโครมไปเกาะอยู่เปลี่ยนแปลงไป โดยอาจทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือลดลง หรืออาจทำให้การดูดกลืนแสงดีขึ้นหรือลดลง การที่สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปในทางที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นเรียกว่า bathochromic shift (red shift) และถ้าสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปในทางที่ความยาวคลื่นลดลงเรียกว่า hypsochromic shift (blue shift) สำหรับความเข้มของการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นเรียกว่า hyperchromic effect แต่ถ้าความเข้มของการดูดกลืนแสงลดลงเรียกว่า hypochromic effect นอกจากนี้

ยังมีอีกหลักการหนึ่งที่เกี่ยวข้องว่ามีความสำคัญและมีประโยชน์ต่อเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี คือ ผลของการเกิดคอนจูเกชัน ซึ่งจะทำให้เกิด bathochromic shift (red shift) คือ โครโมฟอร์ที่มากอนจูเกตกัน ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นมากขึ้น และถ้าโมเลกุลที่มีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่มากขึ้นจะทำให้ความยาวของการเกิดคอนจูเกชันเพิ่มขึ้นด้วย ดังตัวอย่างเช่น dimethylpolyenes ที่มีจำนวน $n = 3, 4$ และ 5 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1.10 เมื่อค่า n เพิ่มขึ้นความยาวของการเกิดคอนจูเกชันจะเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นมากขึ้น ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายโดยใช้ molecular orbital theory ได้ว่าเมื่อความยาวของการเกิดคอนจูเกชันเพิ่มขึ้นจะทำให้ HOMO-LUMO energy gap เข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนใช้พลังงานในการเกิด HOMO-LUMO transition ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 สเปกตรการดูดกลืนแสงของ dimethylpolyenes, $\text{H}_3\text{C} \left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n \text{CH}_3$
 (a) $n=3$; (b) $n=4$; (c) $n=5$ ²⁰



รูปที่ 1.12 การเปรียบเทียบ $\pi \rightarrow \pi^*$ energy gap ในการเพิ่มความยาวของการเกิดคอนจูเกชัน²⁰

นอกจากตำแหน่งของสเปกตราก็ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดคอนจูเกชันภายในโมเลกุลแล้ว ความเข้มของสเปกตรายังให้ข้อมูลเกี่ยวกับความเข้มข้นของสารที่ใช้ในการวัด ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) กับความเข้มข้น (c) เป็นไปตามกฎของ Beer-Lambert ดังแสดงในสมการที่ (1.1 และ 1.2)

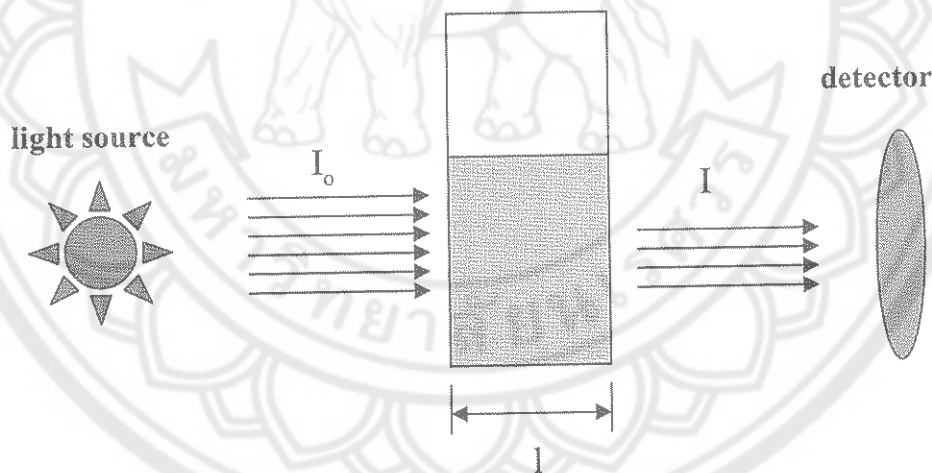
$$A(\lambda) = \log I_\lambda / I_\lambda^0 = -\log T(\lambda) \quad (1.1)$$

$$T(\lambda) = I_\lambda^0 / I_\lambda$$

โดยที่ $A(\lambda)$ คือ absorbance, $T(\lambda)$ คือ transmittance, I_λ^0 คือ แสงที่ให้เข้าไป และ I_λ คือ แสงที่ส่องผ่านออกมา

$$A(\lambda) = \log I_\lambda / I_\lambda^0 = \varepsilon(\lambda) lc \quad (1.2)$$

โดยที่ $\varepsilon(\lambda)$ คือค่า molar absorption coefficient ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของสารนั้นๆ ($\text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), l คือ ความหนาของเซลล์ตัวอย่าง (cm) และ c คือ ความเข้มข้น (molL^{-1})



รูปที่ 1.13 แสดงการฉายแสงผ่านสารตัวอย่าง

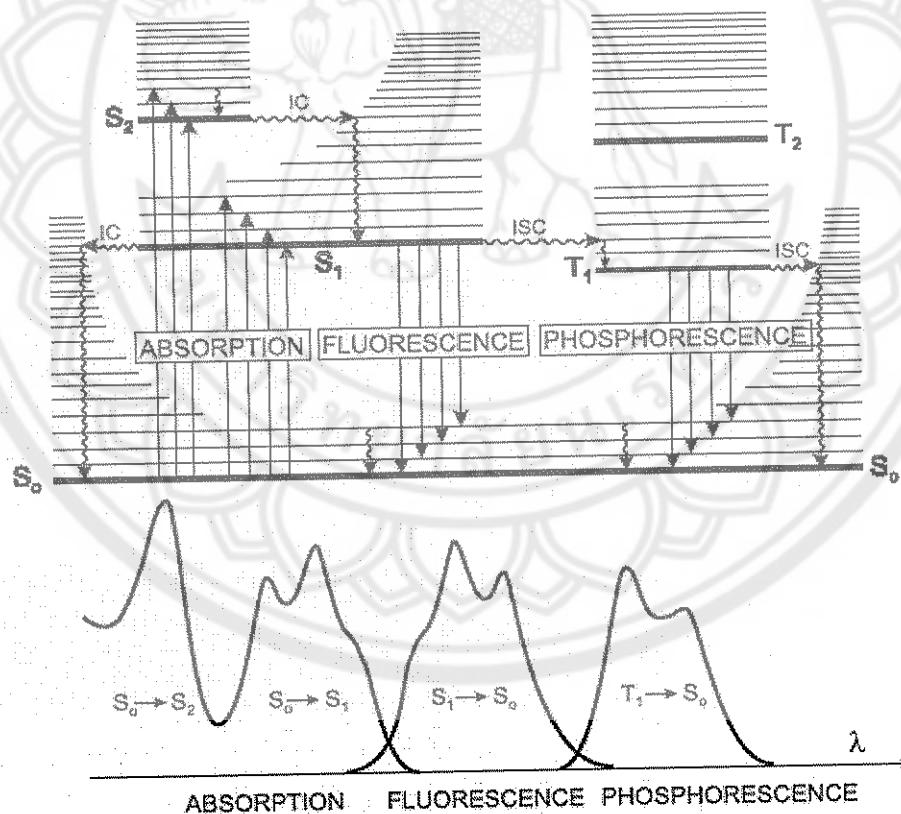
เมื่อนำสารตัวอย่างใส่ในเซลล์ที่ทำจากควอตซ์ แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังเครื่องวัดแสง เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) และค่าความยาวคลื่น

1.4.2 เทคนิคในการวิเคราะห์

ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี ที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยทั่วไปจะประกอบด้วยส่วนต่างๆ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง (light source), โมโนโครเมเตอร์ (monochromator), ส่วนที่วางสารตัวอย่างเพื่อวัด (cell compartment), เครื่องวัดแสง (radiation detector) และเครื่องขยาย-แยกสัญญาณและประมวลผล (signal processors and data read out) สำหรับแหล่งกำเนิดแสงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่ หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดควิที่เรียกความดันต่ำ และหลอดทั้งสแตน โดยที่หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดควิที่เรียกเป็นแหล่งกำเนิดแสงต่อเนื่องที่ดี ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 160-360 nm และสำหรับหลอดทั้งสแตน จะประกอบด้วยหลอดทั้งสแตนอยู่ในหลอดสุญญากาศ ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ช่วงยูวีใกล้ ช่วงแสงที่มองเห็นได้ จนถึงช่วงอินฟราเรดใกล้ (near IR) สำหรับโมโนโครเมเตอร์เป็นชิ้นส่วนสำคัญในการกำหนดคุณภาพของเครื่อง เพราะเป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งประกอบด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆ ให้เป็นแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ ในช่วงแสงที่มองเห็นได้อาจใช้ปริซึมแก้ว ส่วนในช่วงยูวีจำเป็นต้องใช้ปริซึมที่ทำด้วยควอตซ์ สำหรับเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบกับ แล้วให้นำไปใส่ไว้ที่วางสารตัวอย่างเพื่อเตรียมวัด ซึ่งส่วนนี้จะมีฝาปิดเพื่อกั้นแสงจากภายนอก และถูกกั้นออกจากส่วนที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์และระบบแสง เครื่องที่ใช้สำหรับวัดแสงนั้นมีด้วยกันหลายแบบ ซึ่งแต่ละแบบอาจแตกต่างกันบ้างที่ความกว้างของช่วงคลื่นแสงที่สามารถตรวจสอบได้ ความเร็วของการตอบสนองต่อแสง สภาพไวของการรับแสง เป็นต้น และสำหรับเครื่องขยาย-แยกสัญญาณและประมวลผลสัญญาณที่ได้จากเครื่องวัด จะนำไปเข้ากระบวนการของระบบอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ขยายสัญญาณให้มากขึ้น หรืออาจเปลี่ยนสัญญาณ D.C. เป็น A.C. หรือ A.C. เป็น D.C. อาจมีการกรองสัญญาณที่ไม่ต้องการออกไป หรือนำสัญญาณที่ได้ไปแยกออก เป็นต้น สำหรับอุปกรณ์บันทึกสัญญาณหลังจากที่ลำแสงความยาวคลื่นเดียวผ่านสารที่ต้องการวัดการดูดกลืนแล้ว จะไปตกกระทบที่อุปกรณ์รับสัญญาณ ซึ่งจะให้ข้อมูลการดูดกลืนแสงออกมา นอกจากนี้ยังอาจแบ่งเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปีออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ได้ 2 ประเภท คือ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยว และสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทลำแสงคู่ สำหรับแบบลำแสงเดี่ยว เมื่อลำแสงออกจากแหล่งกำเนิดแสง จะผ่านเลนส์ โมโนโครเมเตอร์ สารตัวอย่าง แล้วเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ ตลอดเส้นทางของลำแสงนี้มีลำแสงเพียงลำแสงเดียว สำหรับแบบลำแสงคู่ เมื่อลำแสงเดี่ยวผ่านโมโนโครเมเตอร์ จะถูกอุปกรณ์ตัดลำแสงแยกออกเป็นลำแสงสองลำแสงที่มีความเข้มข้นเท่ากันตลอด เมื่อลำแสงทั้งสองนี้ไปตกกระทบโฟโตทิว (phototube) ความแตกต่างของความเข้มจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณต่อไป¹⁸

1.4.3 หลักการฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy)

การเปล่งแสง (luminescence) ของโมเลกุลมีหลายชนิด ซึ่งขึ้นอยู่กับแหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ไปสู่สถานะกระตุ้น (excited state) ได้ เช่น เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการเรืองแสงปรากฏการณ์นี้เรียกว่า photoluminescence ซึ่งกระบวนการนี้เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation and de-excitation process) โดยมีโฟตอนเข้าไปเกี่ยวข้อง คือมีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมา ซึ่งกระบวนการนี้ยังสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ การวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) โดยทั้งสองกระบวนการนี้แตกต่างกันที่กระบวนการกลับสู่สถานะพื้น นอกจากนี้ถ้าโมเลกุลของสารใช้พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีแล้วเกิดการเรืองแสงจะเรียกว่า chemical luminescence หรือ chemiluminescence และถ้าโมเลกุลได้รับพลังงานจากอนุภาคที่มีพลังงานสูงไปเป็นโมเลกุลที่สถานะกระตุ้นแล้วเกิดการเรืองแสงจะเรียกว่า radio luminescence การจะเข้าใจถึงการเกิดกระบวนการกระตุ้นเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีให้ชัดเจน สามารถศึกษาได้จากแผนภาพแสดงระดับพลังงาน Perrin-Jablonski diagram¹⁷ ดังแสดงในรูปที่ 1.13

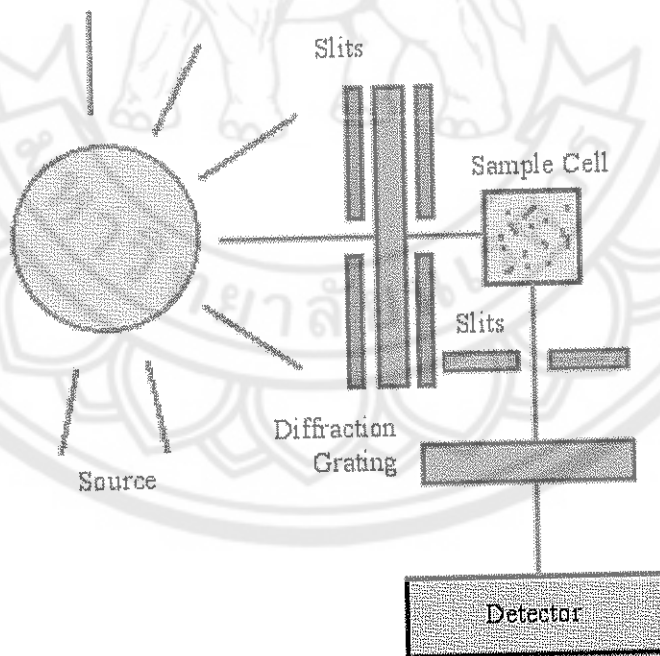


รูปที่ 1.14 แผนผัง Perrin-Jablonski แสดงการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเมื่อสารเกิดการดูดกลืนและคายแสง สเปกตรากการดูดกลืนและคายแสงที่สอดคล้องกับกระบวนการต่างๆ ได้แสดงไว้ได้แผนผัง นอกจากนี้ยังแสดงการวิธีการกลับสู่สภาวะพื้นแบบอื่นๆ ด้วย

เมื่อโมเลกุลซึ่งอยู่ที่สถานะพื้น (ground state; singlet, S_0) ดูดกลืนโฟตอนเข้าไป มีผลทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน จากสถานะพื้น (S_0) ไปยังสถานะกระตุ้น ซึ่งอาจจะเข้าไปอยู่ในสถานะกระตุ้น S_2 หรือ S_1 (excited singlet state) ก็ได้ ขึ้นอยู่กับพลังงานของการกระตุ้น (excitation energy) นอกจากนี้ในแต่ละสถานะกระตุ้นยังประกอบไปด้วยระดับพลังงานของการสั่นย่อยๆ อีก ดังนั้นโมเลกุลจึงสามารถเข้าไปอยู่ในระดับพลังงานของการสั่นเหล่านี้ได้ด้วย โมเลกุลที่อยู่สถานะกระตุ้นต้องมีกลไกต่างๆ ที่จะลดพลังงาน (de-excitation) ที่มากเกินไป เพื่อกลับลงมาสู่สถานะพื้น ซึ่งกระบวนการต่างๆ ที่เป็นไปได้ แสดงไว้ในรูปที่ 1.13 ถ้าโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นอยู่ในสารละลาย นั่นคือมีโมเลกุลอื่นๆ ประปนอยู่ โมเลกุลที่มีพลังงานมากจะสูญเสียพลังงานโดยการชนกับโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียงทำให้โมเลกุลที่สถานะกระตุ้นจะกลับสู่ระดับพลังงานการสั่นที่มีค่าต่ำที่สุดของ S_2 หรือ S_1 ขบวนการนี้เรียกว่า vibrational relaxation โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น S_2 ยังสามารถเกิดการลดระดับพลังงานไปยัง S_1 ซึ่งเกิดขึ้นได้ค่อนข้างง่าย เรียกขบวนการนี้ว่า internal conversion (IC) จากนั้นโมเลกุลสามารถสูญเสียพลังงานโดยการชนกับโมเลกุลข้างเคียง จนกระทั่งโมเลกุลไปอยู่ที่ระดับพลังงานการสั่นต่ำสุดของ S_1 จากจุดนี้สามารถเกิดเหตุการณ์ต่อไปได้อีกหลายแบบ คือ โมเลกุลกลับสู่สถานะพื้นโดยการชนกับโมเลกุลข้างเคียงเกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของความร้อน แต่ถ้าโมเลกุลกลับสู่สถานะพื้นโดยการคายโฟตอนออกไป เรียกขบวนการนี้ว่า fluorescence หรือถ้าโมเลกุลเปลี่ยนระดับพลังงานจาก singlet state (S_1) ไปยัง triplet state (T₁) เรียกว่า intersystem crossing (ISC) ซึ่งขบวนการนี้ทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางการหมุน (spin) ของอิเล็กตรอน จากนั้นเกิด vibrational relaxation ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่ระดับต่ำสุดของ T₁ สำหรับสารบางชนิดจะเกิดการเปลี่ยนจาก triplet state ไปยังสถานะพื้นโดยการคายโฟตอนออกไป ขบวนการนี้เรียกว่า phosphorescence ตัวอย่างสเปกตรากการดูดกลืนและคายแสงที่สอดคล้องกับขบวนการแบบต่างๆ ได้แสดงไว้ได้แผนผังพลังงาน เนื่องจากการวาวแสงและการเรืองแสงแตกต่างกันที่ขบวนการกลับมาสู่สถานะพื้น ทำให้มีผลอย่างมากต่อเวลาที่ใช้ในการกลับสู่สถานะพื้น (life time) โดย fluorescence เป็นขบวนการที่เกิดรวดเร็วมาก ใช้เวลาประมาณ $10^{-9} - 10^{-7}$ วินาที ส่วน phosphorescence สามารถเห็นการเรืองแสงของสารตัวอย่างได้หลังจากทำให้เกิดสถานะกระตุ้น ซึ่งใช้เวลาในการเกิดที่ช้ากว่ามาก ประมาณ $10^3 - 10$ วินาที

1.4.4 เทคนิคในการวิเคราะห์¹⁸

ส่วนประกอบของเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโคปี ประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง (light source) เนื่องจากเทคนิคนี้ต้องการแสงที่มีความเข้มสูง เพราะสภาพไวของเทคนิคนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มแสง ดังนั้นหลอดกำเนิดแสงที่นิยมใช้กันคือ Xenon-arc lamp และ Mercury-arc lamp สำหรับฟิลเตอร์และโมนโครเมเตอร์ (filter and monochromator) โดยทั่วไปจะใช้ชุดฟิลเตอร์ หรือใช้ interference filter เพื่อตัดแสงบางส่วนที่ไม่ต้องการออก หรืออาจใช้เกรตติง (grating) ซึ่งสามารถเลือกใช้ความยาวคลื่นที่ต้องการได้ ในเทคนิคนี้จะมีสองโมนโครเมเตอร์ คือ excitation monochromator และ emission monochromator เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (sample cell หรือ cuvette) เป็นเซลล์สี่เหลี่ยมด้านเท่า ทำด้วยควอตซ์ใสทั้ง 4 ด้าน ส่วนเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์ (detector) เนื่องจากความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่จะวัดโดยทั่วไปมีความเข้มต่ำ จำเป็นต้องมีการขยายสัญญาณที่วัดได้ด้วยหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์หรืออาจใช้ไดโอดอาร์เรย์ดีเทคเตอร์ (diode array detector) ส่วนเครื่องบันทึกสัญญาณและเครื่องประมวลผล (signal processors and data read out) สัญญาณที่ได้จากเครื่องวัดจะผ่านเข้ากระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ดิจิตัลมิเตอร์ ปริ้นเตอร์ หรือ ไมโครโปรเซสเซอร์ เป็นต้น จากนั้นจึงทำการแสดงผลออกมาดังแสดงในรูปที่ 1.14



รูปที่ 1.15 แสดงการฉายแสงผ่านสารตัวอย่างของเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี

บทที่ 2

การดำเนินการวิจัย

เตรียมโพลิเมอร์ในระบบตัวทำละลายชนิดต่างๆ เพื่อทำการศึกษาการแตกตัวของโพลิเมอร์ MEH-PPV Aggregates ในสารละลาย โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะที่ทำการวัด โดยการนำ MEH-PPV มาละลายในตัวทำละลาย 3 กลุ่ม คือ กลุ่มแรกละลายในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆที่มีความเป็นขั้วที่ต่างกัน ได้แก่ บิวทานอล, เฮกซานอล และ ออกทานอล ให้มีความเข้มข้นประมาณ 0.3 mg/mL เตรียมโดยใช้วิธีการชั่งน้ำหนักโดยใช้เครื่องชั่ง 5 ตำแหน่ง เทียบกับความหนาแน่นของตัวทำละลาย นำไปโซนิเคต (sonicate) โดยใช้เครื่อง Sonicator (Ultrasonic Steri - Cleaner) นานประมาณ 5-10 นาที และทำการเจือจางสารละลายให้มีความเข้มข้น 0.01 และ 0.025 mg/mL ส่วนกลุ่มที่สองละลายโดยทำการผสมตัวทำละลายที่ดี (good solvent) ได้แก่ คลอโรฟอร์ม, โทลูอีน และไพรีดีน กับตัวทำละลายที่ไม่ดี (poor solvent) คือ ไชโคลเฮกเซน โดยผสมกันในอัตราส่วนโดยปริมาตรต่อปริมาตร 80:20 ให้มีความเข้มข้น 0.002 mg/mL และกลุ่มที่สามจะทำการละลายโพลิเมอร์ MEH-PPV ลงในตัวทำละลาย โทลูอีนและไพรีดีนที่ความเข้มข้นต่างๆ ตั้งแต่ 0.001 mg/mL ถึง ความเข้มข้น 0.3 mg/mL

นำสารตัวอย่างที่เตรียมได้มาทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่อง UV-visible spectrometer diode array (Analytikjena Specord 100) โดยเลือกวัดในช่วง 200 - 900 nm และทำการวัดค่าการคายแสง (emission spectra) โดยใช้เครื่อง luminescence spectrometer (Perkin Elmer Luminescence LS55) โดยใช้พลังงานการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น (excitation wavelength) ที่ 400 และ 500 nm โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะที่ทำการวัดเพื่อศึกษาพฤติกรรมของการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ที่เข้ามาจับตัวกันในสารละลายต่างๆ โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่อุณหภูมิตั้งแต่ 10-95 °C จากนั้นทำการลดอุณหภูมิจาก 80-10 °C โดยอุณหภูมิที่ทำการวัดจะขึ้นอยู่กับจุดเดือดของตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งจะทำการวัดอุณหภูมิจากสารละลายโดยตรงโดยใช้เทอร์โมมิเตอร์แบบดิจิทัล

บทที่ 3

ผลการทดลอง และวิจารณ์การทดลอง

ในการวิจัยครั้งนี้ ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV aggregates โดยเลือกใช้ตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆที่มีความเป็นขั้วที่ต่างกัน ได้แก่ บิวทานอล, เฮกซานอล และออกทานอล และตัวทำละลายผสมระหว่าง คลอโรฟอร์ม, โทลูอิน และ ไพริดีน กับ 80%ไซโคลเฮกเซน ซึ่งจากการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าในตัวทำละลายแอลกอฮอล์ชนิดต่างเหล่านี้จะมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลิเมอร์และเกิดการเข้ามาจับตัวกันเกิด aggregation ได้ต่างกันทำให้สมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงแตกต่างกัน²¹ และยังพบอีกว่าในระบบของตัวทำละลายผสมทุกระบบที่เลือกใช้ในการวิจัยนั้นที่อัตราส่วนนี้ตัวทำละลายผสมเหล่านี้จะเกิดการเข้าจับกันของ MEH-PPV เรียบร้อยแล้ว²² ทำให้มีสมบัติการดูดกลืนและการคายแสงแตกต่างกันไปเช่นกัน จึงทำให้สามารถตรวจสอบการเข้ามาจับกันและการแตกตัวออกจากกันของโมเลกุลของโพลิเมอร์ได้จากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง นั่นคือ การเกิด red shift และการลดลงของ quantum yield สมบัติทางกายภาพพื้นฐานของตัวทำละลายเหล่านี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงค่า Density, Dielectric constant, จุดเดือด, จุดหลอมเหลว และความสามารถในการละลาย²³

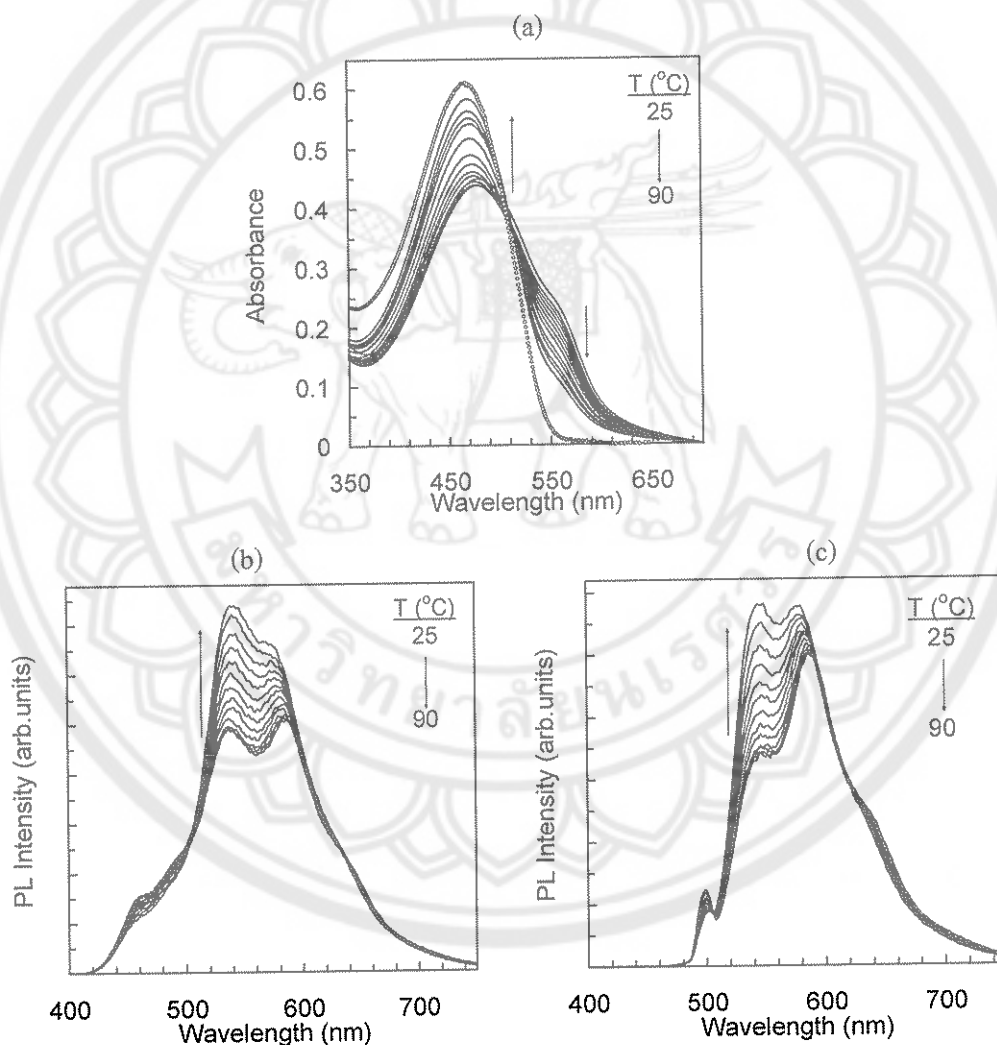
ชนิดของตัวทำละลาย	Density (g/mL)	Dielectric constant	จุดเดือด (°c)	จุดหลอมเหลว (°c)	ความสามารถในการละลาย
คลอโรฟอร์ม	1.50	4.8	61.7	-63.6	+++++++
โทลูอิน	0.87	2.4	110.6	-95.0	+++++
ไพรีดีน	0.98	13.3	115.2	-41.6	+++++
ไซโคลเฮกเซน	0.78	2.0	80.7	6.5	+
บิวทานอล	0.81	17.8	117.7	-88.6	+++
เฮกซานอล	0.81	13.3	157.0	-44.6	+++++
ออกทานอล	0.83	10.3	195.2	-15.0	+++++++

หมายเหตุ เครื่องหมาย + มาก หมายถึงละลายได้ดี

โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงและการคายแสงของสารละลายในระบบต่างๆข้างต้น โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะที่ทำการวัดเพื่อศึกษาพฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ดังนี้

3.1 พฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์

จากคุณสมบัติความเป็นขั้วและค่าความสามารถในการละลาย MEH-PPV ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ในตารางที่ 3.1 พบว่าความเป็นขั้วและความสามารถในการละลายจะลดลงจาก ออกทานอล เฮกซานอล มาถึงบิวทานอล ดังนั้นสายโซ่โมเลกุลของ MEH-PPV ในตัวทำละลายเหล่านี้จึงมีรูปร่างที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 1.5 และน่าจะส่งผลให้เกิดการเข้าจับกันแบบ aggregates ซึ่งการเกิด aggregate นั้นสามารถดูได้จากตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นในสเปกตรารการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 550 nm และตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นในสเปกตรารการคายแสงที่ประมาณ 585 nm และเมื่อต้องการศึกษาการแตกตัวของ aggregate ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถทำการศึกษาได้โดยทำการเพิ่มอุณหภูมิให้กับระบบขณะทำการ โดยจะพบว่ารูปร่างสเปกตราของการดูดกลืนแสงและการคายแสงจะเปลี่ยนแปลงไป



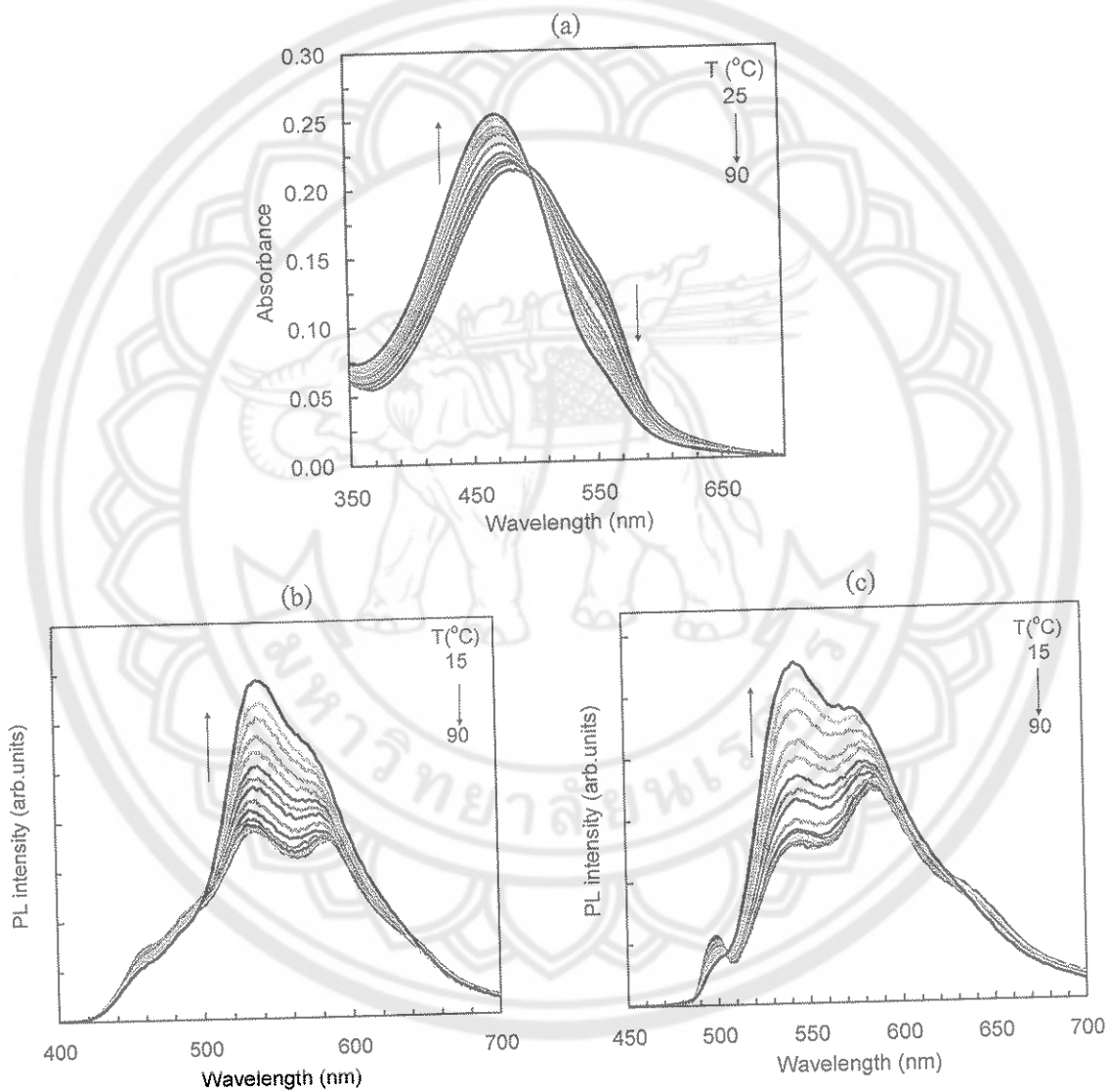
รูปที่ 3.1 (a) สเปกตรารการดูดกลืนแสง และ (b,c) สเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลาย ออกทานอล โดยใช้พลังงานการกระตุ้นแสงที่มีความยาวคลื่น (b) 400 nm และ (c) 500 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.025 mg/mL

รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสงของ MEH-PPV ในออกทานอล พบว่าเมื่อทำการวัดสเปกตรากการดูดกลืนแสง สเปกตราที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างจากสเปกตราของโมเลกุลเดี่ยว คือ พบไหล่ของพีคที่ตำแหน่ง 560 nm ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงโดยโครโมฟอร์ของ aggregate เนื่องจากในการเกิด aggregate โมเลกุลของ MEH-PPV หลากๆ โมเลกุลจะเข้ามาเกาะกันแล้วเกิดการซ้อนทับกัน ทำให้เกิด π - π communication ระหว่างโมเลกุล เป็นผลให้ความยาวของการคอนจูเกตมีความยาวเพิ่มขึ้น ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปในทิศทางพลังงานต่ำ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 25-90 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 25 °C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 480 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆลดลง คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 70 °C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 470 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพีคไหล่ที่ตำแหน่งประมาณ 560 nm ค่อยๆลดลง ขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 470 nm ค่อยๆเพิ่มขึ้น

ต่อมาได้ทำการวัดการคายแสงของออกทานอล เพื่อเป็นการยืนยันการเกิด aggregate ว่ามีโครโมฟอร์อีกชนิดหนึ่งในสารละลาย โดยให้ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 และ 500 nm พบว่ามีลักษณะของสเปกตรากการคายแสงที่ไม่เหมือนกัน ซึ่งสเปกตราที่ตำแหน่งความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 และ 500 nm สามารถแยกความแตกต่างของโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลที่เกิด aggregate ออกจากกันอย่างชัดเจน กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 25 °C ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 nm ปรากฏพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ 440 และ 540 nm ซึ่งต่ำกว่าพีคของการเกิด aggregate ที่ 590 nm แต่ที่ความยาวคลื่นของการกระตุ้น 500 nm ปรากฏพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ 550 nm พีคของการเกิด aggregate ที่ 590 และ 640 nm ซึ่งมีระดับความสูงที่แตกต่างกันมาก เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าพีคที่ตำแหน่งของโมเลกุลเดี่ยวและพีคของการเกิด aggregate ค่อยๆเพิ่มขึ้นเหมือนกัน เพียงแต่พีคของโมเลกุลเดี่ยวเพิ่มขึ้นได้สูงกว่า ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันของ aggregate เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ แต่พีคที่ปรากฏนั้นแตกต่างจากการศึกษาทั้งใน คลอโรฟอร์ม, โทลูอิน และไพรีดีน²² ทำให้ทราบว่าตำแหน่งของสองพีคนี้เกิดจากการคายแสงของโครโมฟอร์อีกชนิดหนึ่งเพิ่มเติมมาจากโครโมฟอร์ที่พบในตัวทำละลายที่ดี ซึ่งโครโมฟอร์ชนิดนี้อาจจะเกิดจากการซ้อนทับกันของ π ออร์บิทัลภายในโมเลกุลของโพลิเมอร์ เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างแน่นระหว่างในตัวทำละลายที่ไม่ดีเหล่านี้ สเปกตรากการคายแสงที่ได้มาจากการใช้พลังงานแสงกระตุ้นมีค่าแตกต่างกันในแต่ละอุณหภูมิที่เห็นได้ชัดเจน คือ มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของโครโมฟอร์ทั้งสองชนิดเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งประกอบด้วยลักษณะ สเปกตรากการคายแสงของทั้งสองโครโมฟอร์ร่วมกัน

เพื่อเป็นการยืนยันผลการทดลองที่ผ่านมาจึงได้ทำการศึกษาในสารละลายเฮกซานอลต่อ โดยทำการวัดสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสงของเฮกซานอล ดังแสดงในรูปที่ 3.2 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 25-90 °C พีคที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับในสารละลายออกทานอล แต่ความสามารถในการละลายของออกทานอลจะมากกว่า ซึ่งสังเกตได้จากพีคไหล่ของสเปกตรากการดูดกลืนแสงของเฮก

ซานอลมีระดับความสูง ซึ่งหมายถึงการเกิด aggregate มากกว่าของออกทานอล จากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิ 25 °C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 490 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆลดลง คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 90 °C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 470 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าฟิคไทล์ที่ตำแหน่งประมาณ 550 nm ค่อยๆลดลงด้วย และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 470 nm ค่อยๆเพิ่มขึ้น แสดงว่าเกิดการแยกออกจากกันของ โมเลกุลเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ



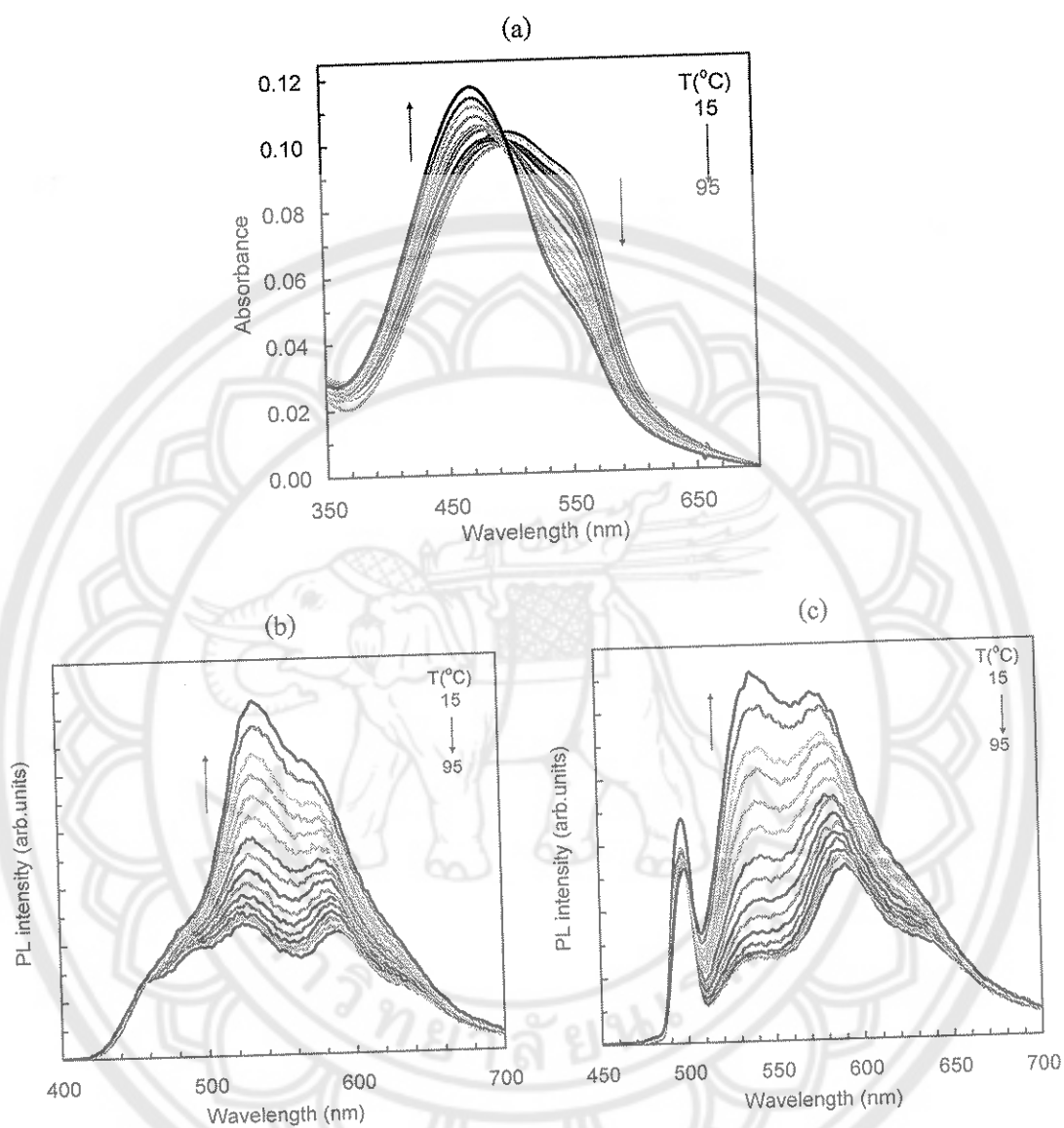
รูปที่ 3.2 (a) สเปกตรารการดูดกลืนแสง และ (b,c) สเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายเฮกซานอล โดยใช้พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น (b) 400 nm และ (c) 500 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.025 mg/mL

สำหรับการวัดการคายแสง เมื่อให้ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 และ 500 nm มีลักษณะของสเปกตราก็แตกต่างกันเช่นเดียวกับผลการทดลองที่ได้ในสารละลายออกทานอล ซึ่งสเปกตราก็ตำแหน่งความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 และ 500 nm เกิดความแตกต่างของโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลที่เกิด aggregate ออกจากกันอย่างชัดเจน กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 15 °C ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 nm ปรากฏฟลักของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นตั้งแต่ช่วง 440-550 nm ซึ่งสูงกว่าฟลักของการเกิด aggregate ที่ 580 nm แต่ที่ความยาวคลื่นของการกระตุ้น 500 nm ปรากฏฟลักของโมเลกุลเดี่ยวจะขึ้นที่ 540 nm ฟลักของการเกิด aggregate ที่ 590 และ 640 nm ซึ่งแตกต่างจากการกระตุ้นที่ 400 nm คือ ที่ระดับความสูงของฟลักของการเกิด aggregate สูงกว่าฟลักของโมเลกุลเดี่ยว เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นพบว่าฟลักที่ตำแหน่งของโมเลกุลเดี่ยวและฟลักของการเกิด aggregate ค่อยๆเพิ่มขึ้นเหมือนกัน แต่ฟลักของโมเลกุลเดี่ยวเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 90 °C จะสูงกว่าฟลักของการเกิด aggregate ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น

จากนั้นได้ทำการเพิ่มความเป็นขั้วของตัวทำละลายแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นอีกโดยทำการศึกษาในตัวทำละลายบิวทานอลที่ละลาย MEH-PPV ได้ค่อนข้างยาก ซึ่งสเปกตรากการดูดกลืนแสงและการคายแสงแสดงดังในรูปที่ 3.3 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 15-95 °C ฟลักที่ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับการทดลองในสารละลายออกทานอลและเฮกซานอล แต่เมื่อเทียบความสามารถในการละลายของออกทานอล, เฮกซานอล และบิวทานอล พบว่าในบิวทานอลมีความสามารถในการละลายได้น้อยที่สุด ซึ่งสังเกตได้จากฟลักไหล่ของสเปกตรากการดูดกลืนแสงของบิวทานอลที่สูงกว่า แสดงว่าในบิวทานอลเกิด aggregate ได้มากกว่าด้วย จากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าที่อุณหภูมิ 15 °C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 510 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดจะค่อยๆลดลง คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 95 °C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 470 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าฟลักไหล่ที่ตำแหน่งประมาณ 550 nm ค่อยๆลดลงด้วย และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 470 nm ค่อยๆเพิ่มขึ้น แสดงว่าเกิดการแยกออกจากกันของ โมเลกุลเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ

สำหรับการวัดค่าการคายแสง เมื่อให้ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 และ 500 nm จะพบว่ามีลักษณะของสเปกตราก็ไม่เหมือนกัน ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในสารละลายออกทานอลและเฮกซานอล กล่าวคือ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิ 15 °C ความยาวคลื่นของการกระตุ้นที่ 400 nm ปรากฏฟลักของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นตั้งแต่ช่วง 440-530 nm ซึ่งสูงใกล้เคียงกับฟลักของการเกิด aggregate ในช่วง 590-640 nm ส่วนที่ความยาวคลื่นของการกระตุ้น 500 nm ปรากฏฟลักของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ 540 nm ฟลักของการเกิด aggregate ที่ 590 และ 640 nm ซึ่งแตกต่างจากการกระตุ้นที่ 400 nm คือ ที่ระดับความสูงของฟลักของการเกิด aggregate สูงกว่าฟลักของโมเลกุลเดี่ยวอย่างเห็นได้ชัด เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นพบว่าฟลักที่ตำแหน่งของโมเลกุลเดี่ยวและฟลักของการเกิด aggregate ค่อยๆเพิ่มขึ้น

เหมือนกัน แต่สำหรับพีคของโมเลกุลเดี่ยวเมื่อเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 95 °C จะสูงกว่าพีคของการเกิด aggregate ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 3.3 (a) สเปกตรากการดูดกลืนแสง และ (b,c) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลาย บิวทานอล โดยใช้พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น (b) 400 nm และ (c) 500 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น 0.01 mg/mL

๑ ๐๖
๖๖๒๖๕
๒๕๕๐

5635398



จากผลการทดลองที่ได้บ่งบอกว่าในตัวทำละลายแอลกอฮอล์แต่ละชนิด MEH-PPV และผลสัมฤทธิ์ของการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่แตกต่างกัน และตำแหน่งของพีคยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่กระตุ้นด้วย โดยสเปกตรากายแสงที่ได้มาจากการใช้พลังงานแสงกระตุ้นที่ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุด มีค่าแตกต่างกันในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งลักษณะของสเปกตรากายแสงเมื่อใช้พลังงานแสงกระตุ้นที่ความยาวคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบว่าตำแหน่งของสองพีคนี้เกิดจากการคายแสงของโครโมฟอร์อีกชนิดหนึ่งเพิ่มเติมมาจากโครโมฟอร์ที่พบในตัวทำละลายที่ดี ซึ่งโครโมฟอร์ชนิดนี้อาจจะเกิดจากการซ้อนทับกันของ π ออร์บิทัล ภายในโมเลกุลของโพลิเมอร์ เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างแน่นในตัวทำละลายที่ไม่ดีเหล่านี้ แสดงว่าประกอบด้วยลักษณะสเปกตรากายแสงของทั้งสองโครโมฟอร์รวมกันอยู่ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ สามารถสรุปว่า ค่าตำแหน่งของการดูดกลืนแสงสูงสุดจะลดลงต่ำกว่ากลุ่มของตัวทำละลายที่ดี มีผลทำให้ความยาวของการเกิดคอนจูเกชันลดลง ทำให้ HOMO-LUMO energy gap เพิ่มขึ้น ตำแหน่งของการดูดกลืนแสงสูงสุดจึงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับความยาวของการเกิดคอนจูเกชันที่ยาวกว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ นอกจากนี้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดก็เพิ่มขึ้นด้วยที่อุณหภูมิสูง การลดลงของค่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดจะสอดคล้องกับการขยายกว้างขึ้นของค่าช่องพลังงาน ซึ่งก็บ่งบอกถึงการลดลงของความยาวของการเกิดคอนจูเกชันภายในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์ MEH-PPV และในการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้พีคเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงสุดลดลง แสดงว่าเกิด blue shift ขึ้น นอกจากนี้จากการทดลองทำให้ทราบอีกว่ามีโครโมฟอร์อยู่ 2 ชนิด ซึ่งมีพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและคายแสงที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โครโมฟอร์อีกชนิดหนึ่งที่พบในที่นี้อาจเกิดจากการซ้อนทับกันของบางส่วนของสายโซ่หลักของโพลิเมอร์อันเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างแน่นภายในตัวทำละลายที่ละลายโพลิเมอร์ได้ค่อนข้างยาก

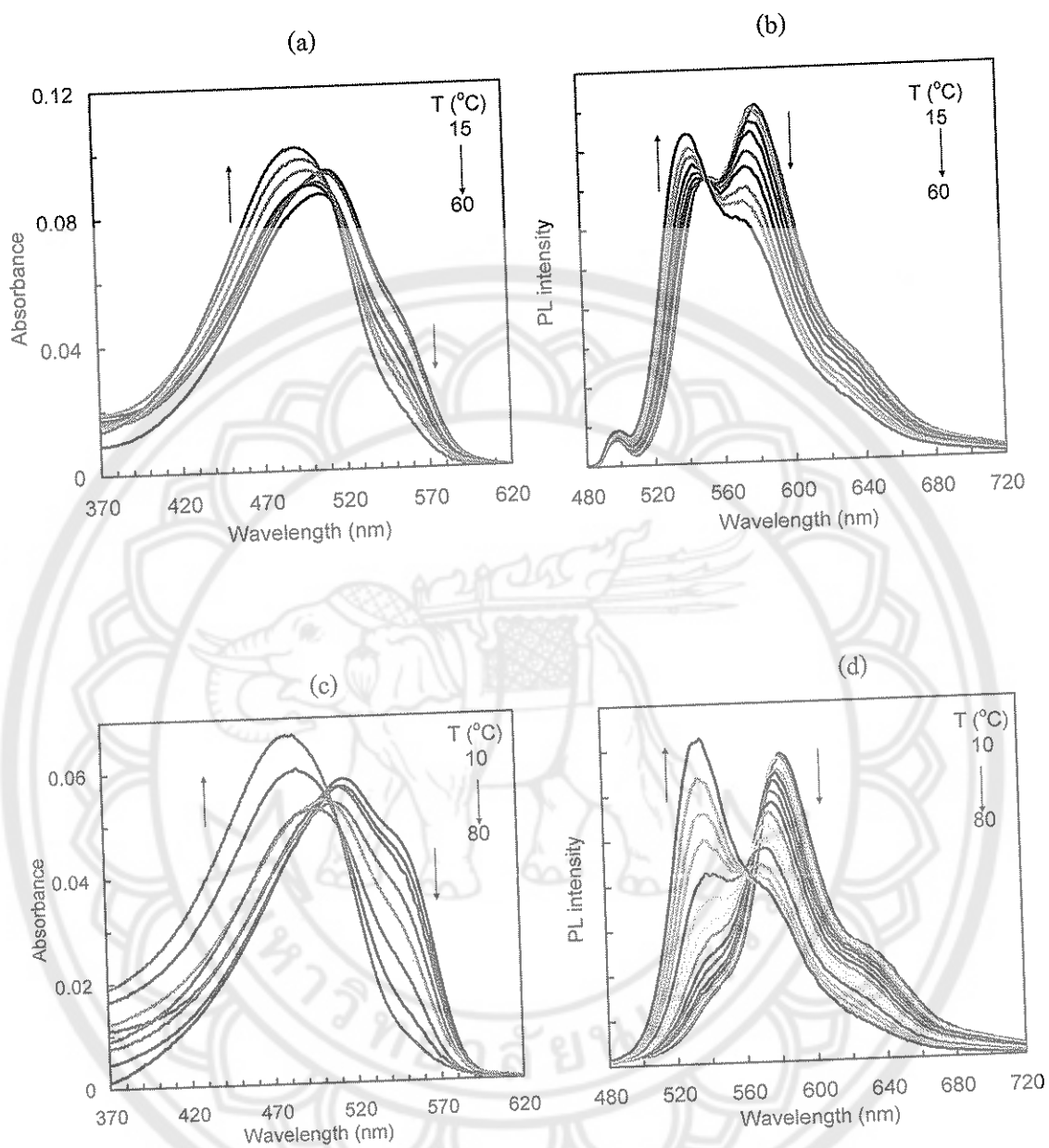
3.2 พฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ในตัวทำละลายผสม

จากการทดลองที่ผ่านมาของคณะผู้วิจัย²² พบว่าเมื่อละลาย MEH-PPV ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม, โทลูอินและไพรีดีน สายโซ่โพลิเมอร์จะมีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 1.5 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถทำการเหนี่ยวนำสายโซ่โพลิเมอร์ให้เข้ามาจับกันแบบ aggregate ได้เมื่อเติมตัวทำละลายที่ไม่ดีคือไซโคลเฮกเซน 80% เข้าไปในทุกระบบ ซึ่งการเกิด aggregate นั้นสามารถดูได้จากตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นในสเปกตรากายแสงที่ประมาณ 550 nm และตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้นในสเปกตรากายแสงที่ประมาณ 585 nm ดังนั้นในส่วนนี้จะทำการศึกษาพฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ในตัวทำละลายผสมเหล่านี้ โดยทำการเพิ่มอุณหภูมิขณะทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงและค่าการคายแสง แล้วดูการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสเปกตรากายแสงและสเปกตรากายแสงเช่นเดียวกัน

JUL 2011

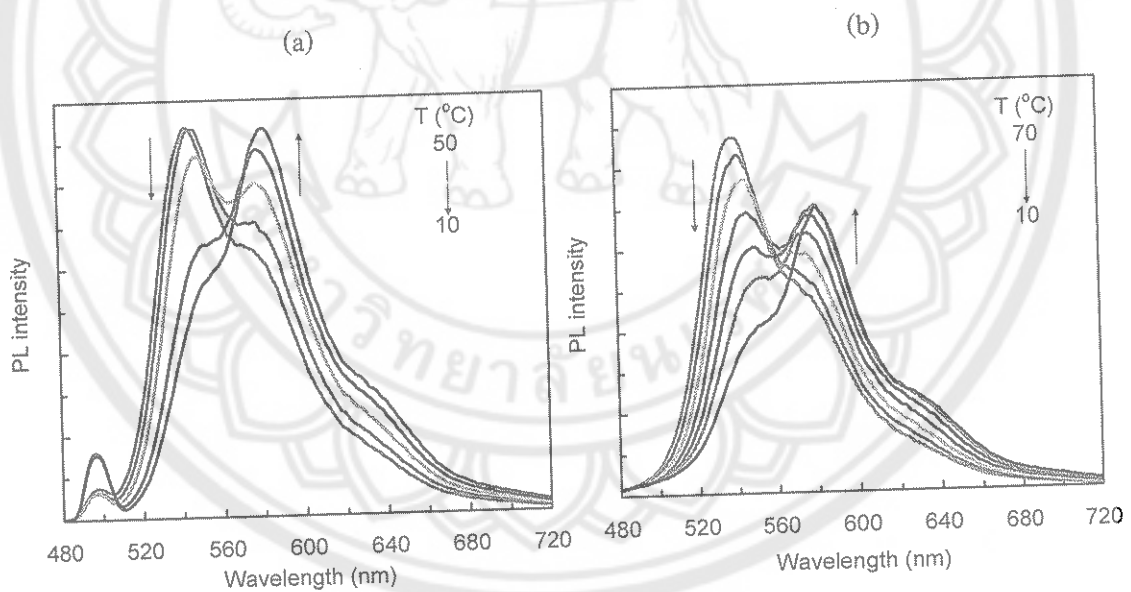
รูปที่ 3.4 แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงและสเปกตรากการคายแสงของสารละลายผสมระหว่างคลอโรฟอร์มกับไซโคลเฮกเซน และ โทลูอินกับไซโคลเฮกเซน ที่ได้ทำการวัดเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิที่ละ 5°C ซึ่งในสารละลายผสมคลอโรฟอร์มได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก $15-60^{\circ}\text{C}$ พบว่าที่อุณหภูมิ 15°C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 520 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 60°C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 490 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพีคใหญ่ที่ตำแหน่งประมาณ 560 nm ค่อยๆลดลง ซึ่งบ่งบอกถึงการแยกออกจากกันของโมเลกุลเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ สำหรับการวัดสเปกตรากการคายแสง ลักษณะของสเปกตราที่ได้ประกอบด้วยพีคหลักและไหล่ ซึ่งเกิดจากการกลับสู่สถานะพื้นในระดับพลังงานของการสั่นที่แตกต่างกัน เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าที่อุณหภูมิ 15°C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 540 nm แต่ความสูงของพีคที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่าความสูงของพีคการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 590 nm นอกจากนี้ยังมีพีคของการเกิด aggregate อีกที่ตำแหน่ง 640 nm เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 590 และ 640 nm ค่อยๆ ลดลง ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งเป็นพีคของโมเลกุลเดี่ยวค่อยๆเพิ่มขึ้น นั่นแสดงว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ

สำหรับสารละลายผสมระหว่างโทลูอินกับไซโคลเฮกเซนที่ได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก $10-80^{\circ}\text{C}$ พบพฤติกรรมในการเปลี่ยนแปลงมีลักษณะเช่นเดียวกับในสารละลายผสมคลอโรฟอร์ม คือ ที่อุณหภูมิ 10°C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 520 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆลดลง คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 80°C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 480 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพีคใหญ่ที่ตำแหน่งประมาณ 550 nm ค่อยๆลดลง และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งก็ชี้ให้เห็นถึงการแยกออกจากกันของโมเลกุลเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ สำหรับการวัดสเปกตรากการคายแสงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าที่อุณหภูมิ 10°C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 540 nm แต่ความสูงของพีคที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่าความสูงของพีคการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 590 nm มาก นอกจากนี้ยังมีพีคของการเกิด aggregate อีกที่ตำแหน่ง 640 nm ซึ่งเมื่อเทียบกับในสารละลายผสมคลอโรฟอร์ม พบว่าอัตราส่วนของโมเลกุลเดี่ยวกับโมเลกุลที่เกิด aggregate ในสารละลายผสมโทลูอินที่ค่าสูงกว่า แสดงว่าในโทลูอินสามารถเกิด aggregate ได้ง่ายในคลอโรฟอร์ม แต่เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 590 และ 640 nm ค่อยๆลดลง ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งเป็นพีคของโมเลกุลเดี่ยวค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งพีคของโมเลกุลเดี่ยวที่เพิ่มขึ้นนั้นจะสูงกว่าพีคการเกิด aggregate ที่อุณหภูมิ 10°C ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งเมื่อเทียบกับในคลอโรฟอร์มแล้วโมเลกุลในโทลูอินจะสามารถแยกออกจากกันได้ง่ายกว่า



รูปที่ 3.4 (ซ้าย) สเปกตรากการดูดกลืนแสง และ (ขวา) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง (a,b) คลอโรฟอร์มและไซโคลเฮกเซน และ (c,d) โทลูอินและไซโคลเฮกเซน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL

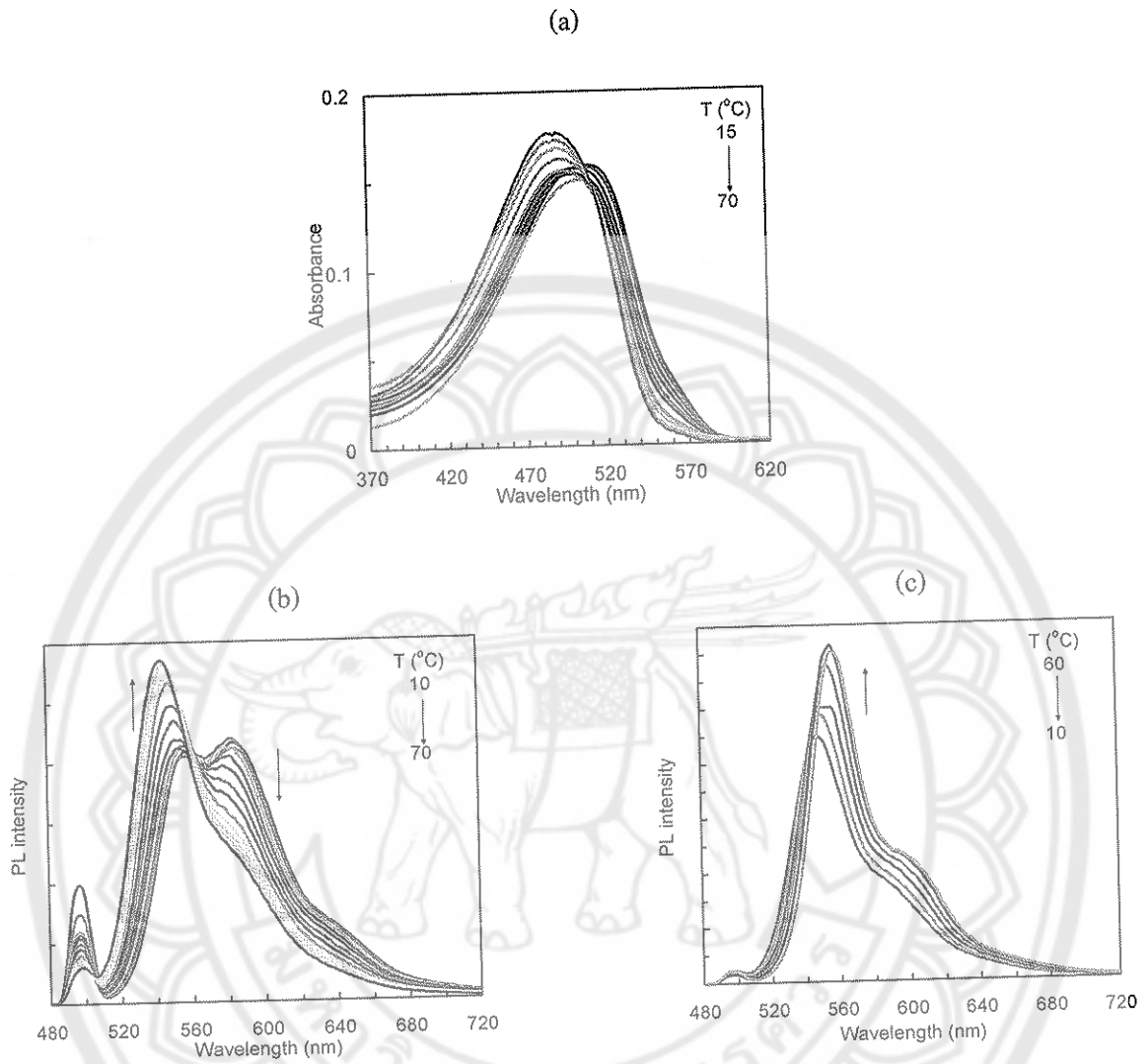
หลังจากนั้นได้ทำการลดอุณหภูมิของสารละลาย ซึ่งก็พบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการคายแสงในลักษณะคล้ายกันกับเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ แสดงว่าปรากฏการณ์นี้สามารถผันกลับได้เมื่อทำการลดอุณหภูมิลง โดยได้ทำการวัดการคายแสงของสารละลายผสมคลอโรฟอร์มจากการลดอุณหภูมิลงจาก 50-10 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่าที่อุณหภูมิ 50 °C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 540 nm มีความสูงของพีคมากกว่าความสูงของการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 590 nm เมื่อค่อยๆ ลดอุณหภูมิลง พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งเป็นพีคของโมเลกุลเดี่ยวค่อยๆ ลดลง ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 590 และ 640 nm ค่อยๆ เพิ่มขึ้นด้วย นั่นแสดงว่าโมเลกุลเกิด aggregate เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงเรื่อยๆ สำหรับสารละลายผสมโทลูอีนได้ทำการวัดการคายแสงที่ได้จากการลดอุณหภูมิจาก 70-10 °C พบพฤติกรรมในการเปลี่ยนแปลงมีลักษณะเช่นเดียวกับในสารละลายผสมคลอโรฟอร์ม คือเมื่อทำการลดอุณหภูมิลง พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 540 nm มีความสูงของพีคที่เกิดมากกว่าความสูงของพีคการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 590 nm แต่เมื่อค่อยๆ ลดอุณหภูมิลง พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 590 และ 640 nm ค่อยๆ เพิ่มขึ้น พีคที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งเป็นพีคของโมเลกุลเดี่ยวค่อยๆ ลดลง ส่วนพีคของการเกิด aggregate ที่เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 10 °C นั้น ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการเข้ามาจับกันเมื่อทำการลดอุณหภูมิลงเรื่อยๆ



รูปที่ 3.5 สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่าง (a) คลอโรฟอร์มและไซโคลเฮกเซน และ (b) โทลูอีนและไซโคลเฮกเซน เมื่อลดอุณหภูมิจากที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL

นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษาในสารละลายไพริดีน ซึ่งเป็นตัวทำละลายมีขนาดใกล้เคียงกับโทลูอีน แต่มีความเป็นขั้วมากกว่าเล็กน้อย พบว่าการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรากับการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ มีลักษณะคล้ายกันกับในสารละลายคลอโรฟอร์มและโทลูอีน ดังแสดงในรูปที่ 3.6 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 15-70 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 10 °C สเปกตรามีตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 515 nm และเมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆลดลง คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 70 °C ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 490 nm นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพีคใหม่ที่ตำแหน่งประมาณ 560 nm ค่อยๆลดลงด้วย และค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งก็ชี้ให้เห็นถึงการแยกออกจากกันของโมเลกุล เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ สำหรับการวัดสเปกตรากายแสง เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าที่อุณหภูมิ 10 °C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งความสูงของพีคที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับความสูงของพีคการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 590 nm นอกจากนี้ยังมีพีคของการเกิด aggregate อีกที่ตำแหน่ง 640 nm แต่เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 590 และ 640 nm ค่อยๆลดลง พีคที่ตำแหน่ง 540 nm ซึ่งเป็นพีคของโมเลกุลเดี่ยว ค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งพีคของโมเลกุลเดี่ยวที่เพิ่มขึ้นนั้นจะสูงกว่าพีคการเกิด aggregate ที่อุณหภูมิ 10 °C ทำให้ทราบว่าโมเลกุลเกิดการแยกออกจากกันเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ หลังจากนั้นได้ทำการลดอุณหภูมิของสารละลาย ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงของการคายแสงในลักษณะที่แตกต่างกับเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังแตกต่างจากพฤติกรรมในสารละลายผสมคลอโรฟอร์มและสารละลายผสมโทลูอีนด้วย โดยเมื่อทำการวัดการคายแสงของสารละลายผสมไพริดีน จากการลดอุณหภูมิจาก 60-10 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 60 °C เกิดพีคของโมเลกุลเดี่ยวขึ้นที่ตำแหน่ง 550 nm และเกิดพีคของการเกิด aggregate ที่ตำแหน่ง 600 nm เพียงเล็กน้อย เมื่อค่อยๆลดอุณหภูมิลง พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 550 nm ค่อยๆเพิ่มขึ้น ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 600 nm ก็เพิ่มขึ้นเช่นกันแต่น้อยกว่า แสดงว่าโมเลกุลไม่สามารถเกิดการเข้ามาจับกันได้เหมือนเดิม ซึ่งก็แตกต่างจากที่ได้ทำการทดลองที่ผ่านมา ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่โมเลกุลแยกออกจากกัน แล้วหุดตัวในลักษณะของโมเลกุลเดี่ยว ทำให้ปรากฏการณ์นี้ไม่สามารถฟื้นกลับได้

การเปลี่ยนแปลงสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่พบในสารละลายของ MEH-PPV ในตัวทำละลายทั้งสามชนิดที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ สามารถสรุปได้ คือ ค่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดลดลงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ นอกจากนี้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดก็เพิ่มขึ้นด้วยที่อุณหภูมิสูง การลดลงของค่าตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดจะสอดคล้องกับการขยายกว้างขึ้นของค่าช่องพลังงาน (energy gap) ซึ่งก็บ่งบอกถึงการลดลงของความยาวของการเกิดคอนจูเกชันภายในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์ MEH-PPV และในการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้พีคเลื่อนตำแหน่งการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงสุดลดลง แสดงว่าเกิด blue shift ขึ้น



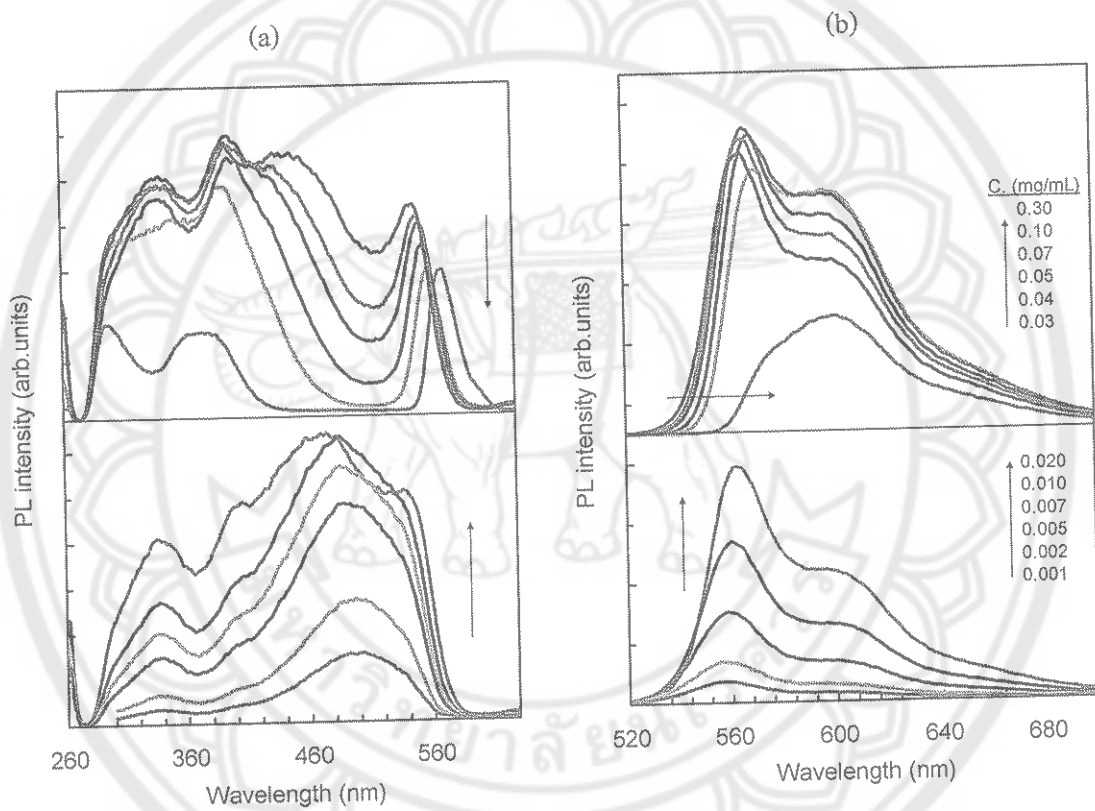
รูปที่ 3.6 (a) สเปกตรารการดูดกลืนแสง และ (b,c) สเปกตรารการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายผสมระหว่างไพรีดีนและไซโคลเฮกเซน เมื่อเพิ่มและลดอุณหภูมิที่ความเข้มข้น 0.002 mg/mL

3.3 ผลของความเข้มข้นต่อพฤติกรรมการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates

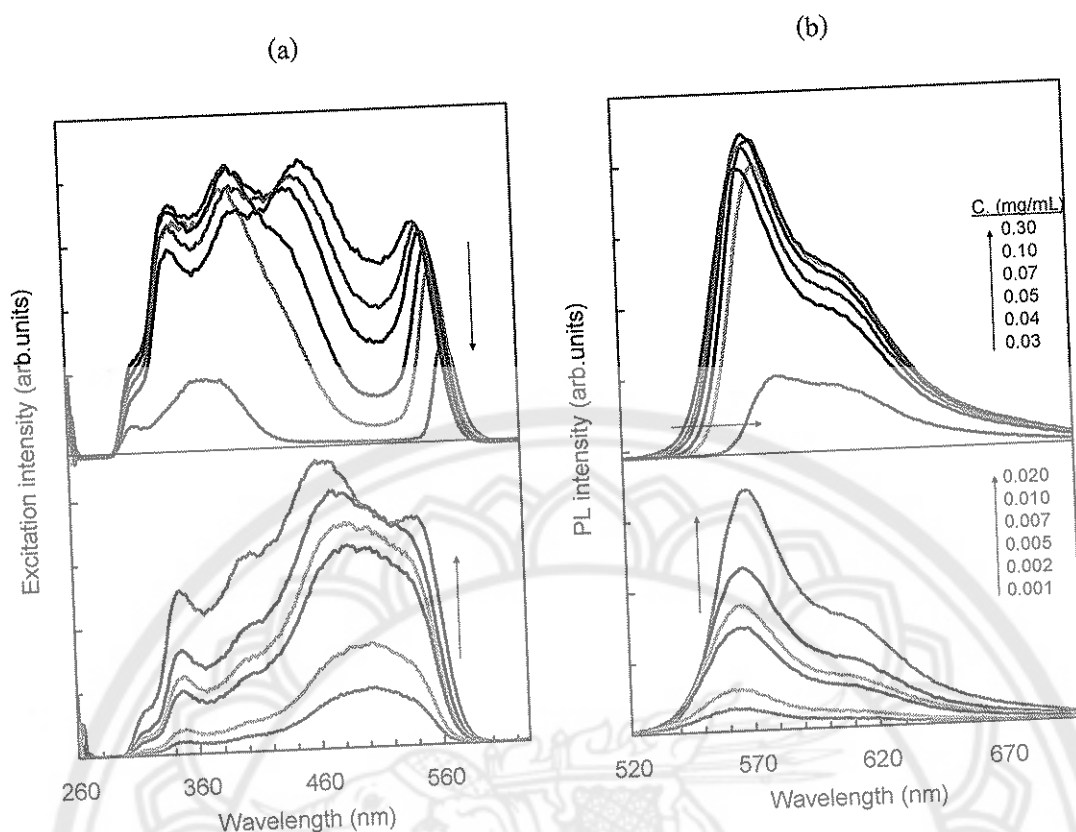
การที่จะดูพฤติกรรมการเข้ามาจับกันว่ามีการจับกันในตัวทำละลายชนิดไหนได้ดีกว่ากัน สามารถทำได้อีกวิธีหนึ่ง คือ การค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นขึ้น แล้วทำการศึกษาว่าที่ความเข้มข้นเท่าไร สารที่เราศึกษาจึงจะเริ่มเข้ามาจับกัน ซึ่งอาศัยคุณสมบัติที่ว่าสารของเราจะสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงเมื่อโมเลกุลเข้ามาจับกัน ฉะนั้นในการทดลองนี้จึงทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ตั้งแต่ความเข้มข้นต่ำจนความเข้มข้นสูง แล้ววัดสเปกตรากายแสงและการกระตุ้น สืบเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ในรูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรากายแสงและการกระตุ้นที่ความเข้มข้นต่างๆ ตั้งแต่ 0.001-0.3 mg/mL ในโทลูอีน พบว่าที่ความเข้มข้นต่ำๆสเปกตรากายแสงและการกระตุ้นมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรากายดูดกลืนแสงของโมเลกุลเดี่ยว และที่สเปกตรากายแสงก็พบสเปกตรากายของโมเลกุลเดี่ยวเช่นกัน แสดงว่าสารของเรามีแต่โมเลกุลเดี่ยวเท่านั้นที่ความเข้มข้นต่ำ เมื่อค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นขึ้นจาก 0.001-0.007 mg/mL พบว่าความเข้มข้นของการคายแสงและการกระตุ้นจะสูงขึ้น ซึ่งก็เป็นไปอย่างที่เราคาดไว้ว่า ความเข้มของการคายแสงและการกระตุ้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารมีปริมาณมากขึ้น แต่ถ้าสังเกตที่ความเข้มข้นต่ำจนถึง 0.01 mg/mL พบว่าสเปกตรากายแสงและการกระตุ้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นถึง 0.02 mg/mL รูปร่างของสเปกตรากายเริ่มเปลี่ยนไป และสเปกตรากายกระตุ้นเลื่อนไปยังตำแหน่ง red shift เมื่อได้ทำการเพิ่มความเข้มข้นขึ้นเรื่อยๆ ตำแหน่งของพีคสเปกตรากายกระตุ้นที่ 550-560 nm เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นที่ความเข้มข้น 0.03 mg/mL ซึ่งบ่งบอกถึงการที่สารของเราเริ่มมีแรงกระทำในการเข้ามาจับกันมากขึ้น สอดคล้องกับสเปกตรากายแสง จะสังเกตได้ว่าเกิด red shift และรูปร่างของสเปกตรากายก็เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยพีคที่ตำแหน่ง 550-560 nm เริ่มเห็นความเข้มของการคายแสงลดลง ในขณะที่ตำแหน่งประมาณ 590-600 nm เห็นความเข้มของการคายแสงเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงการ aggregate เกิดขึ้น ที่ความเข้มข้น 0.3 mg/mL พบว่า aggregate เกิดขึ้นมากสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรากายแสง

จากนั้นได้ทำการศึกษาในลักษณะเดียวกันทั้งในเตตระไฮโดรฟิวเรนและคลอโรฟอร์ม ซึ่งพบรูปร่างของสเปกตรามีลักษณะเดียวกันกับในโทลูอีน คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นถึง 0.02 mg/mL โพลีเมอร์จะเริ่มเข้ามาจับกัน สำหรับความแตกต่างนั้นจะพบเฉพาะที่ความเข้มข้นสูงเท่านั้น โดยในโทลูอีนพบการเกิด aggregate ที่ความเข้มข้นสูงค่อนข้างมากกว่าในตัวทำละลายชนิดอื่นๆ ส่วนในไพริดีนก็เกิดเหมือนกันดังแสดงในรูปที่ 3.8 แต่ถ้าเทียบความสูงที่ตำแหน่ง 550-590 nm ในโทลูอีนมี aggregate เกิดมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด และนอกจากนี้ยังพบว่าที่ความเข้มข้นต่ำๆสเปกตรากายกระตุ้นมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรากายดูดกลืนแสงของโมเลกุลเดี่ยว แต่ถ้าค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นขึ้นจาก 0.001-0.007 mg/mL พบว่าความเข้มของการคายแสงและการกระตุ้นจะสูงขึ้น ที่ความเข้มข้นต่ำจนถึง 0.01 mg/mL สเปกตรากายแสงและการกระตุ้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นถึง 0.02 mg/mL รูปร่างของสเปกตรากายเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง และสเปกตรากายกระตุ้นเลื่อนไปยังตำแหน่ง red shift เมื่อได้ทำ

การเพิ่มความเข้มข้นขึ้นเรื่อยๆ ไปที่ 0.03 mg/mL จะสังเกตเห็นได้ว่าเกิด red shift และรูปร่างของสเปกตราก็เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยพิกที่ตำแหน่ง 550-560 nm เริ่มเห็นความเข้มของการคายแสงลดลง ซึ่งบ่งบอกถึงการที่สารที่เราศึกษาเริ่มมีแรงกระทำในการเข้ามาจับกันมากขึ้น ในขณะที่ตำแหน่งประมาณ 590-600 nm ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิด aggregate สังเกตได้ชัดเจนขึ้น แต่ถ้าเทียบกับในโทลูอีน การเข้ามาจับตัวกันของโพลิเมอร์ในไพรีดีนจะยากกว่า สังเกตได้จากที่ความเข้มข้น 0.3 mg/mL ในไพรีดีนยังมีโมเลกุลเดี่ยวเหลืออยู่ แต่ในโทลูอีนแทบจะไม่มีเลย ซึ่งจากการทดลองนี้ทำให้ได้ข้อสรุปเหมือนที่ผ่านมามาว่าในไพรีดีนเกิดการเข้ามาจับกันได้ค่อนข้างน้อย

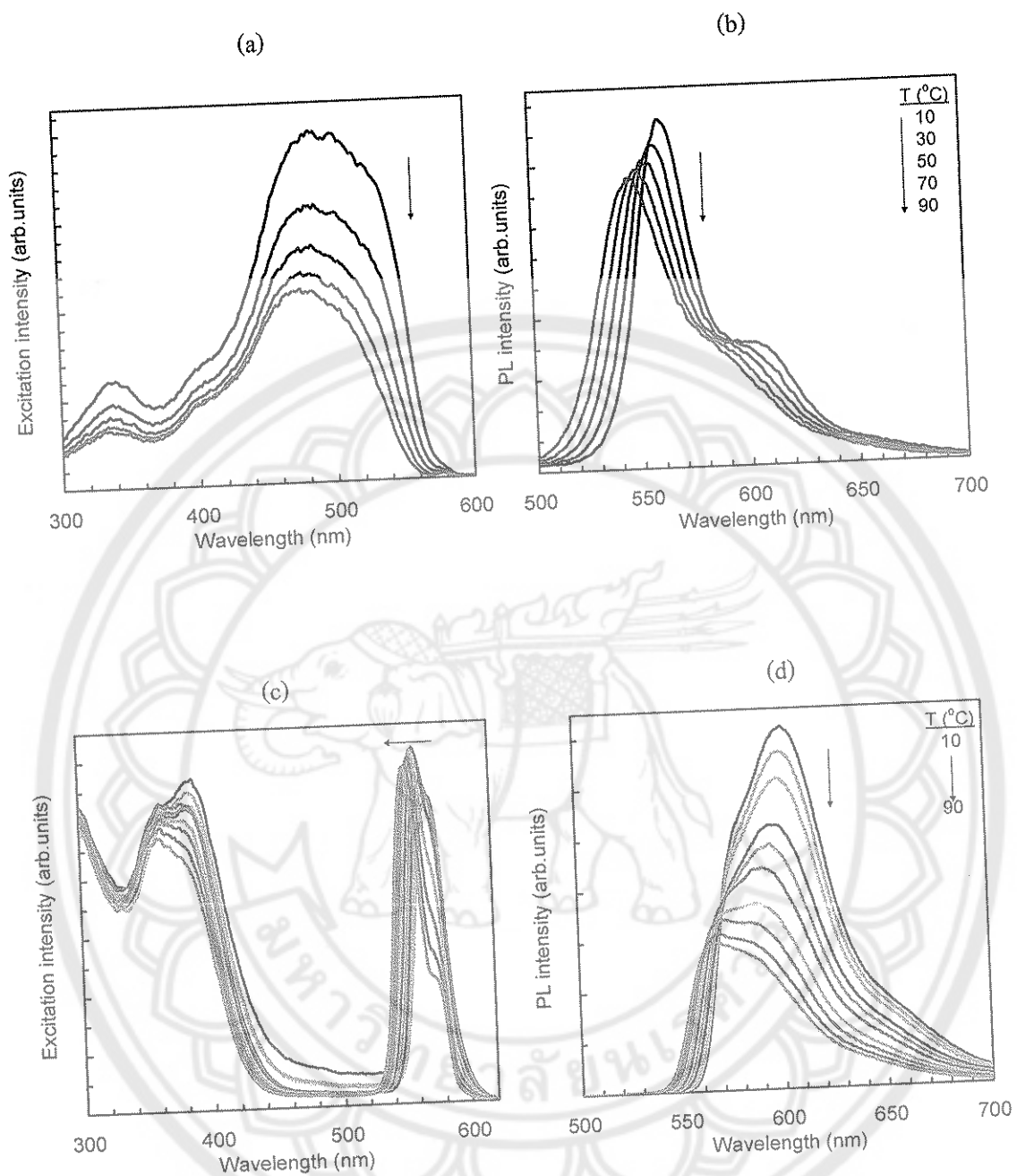


รูปที่ 3.7 (a) สเปกตรากการกระตุ้นแสง และ (b) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายโทลูอีนที่ความเข้มข้น 0.3-0.001 mg/mL โดยใช้ (a) พลังงานการคายแสงที่ความยาวคลื่น 575 nm และ (b) พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 400 nm

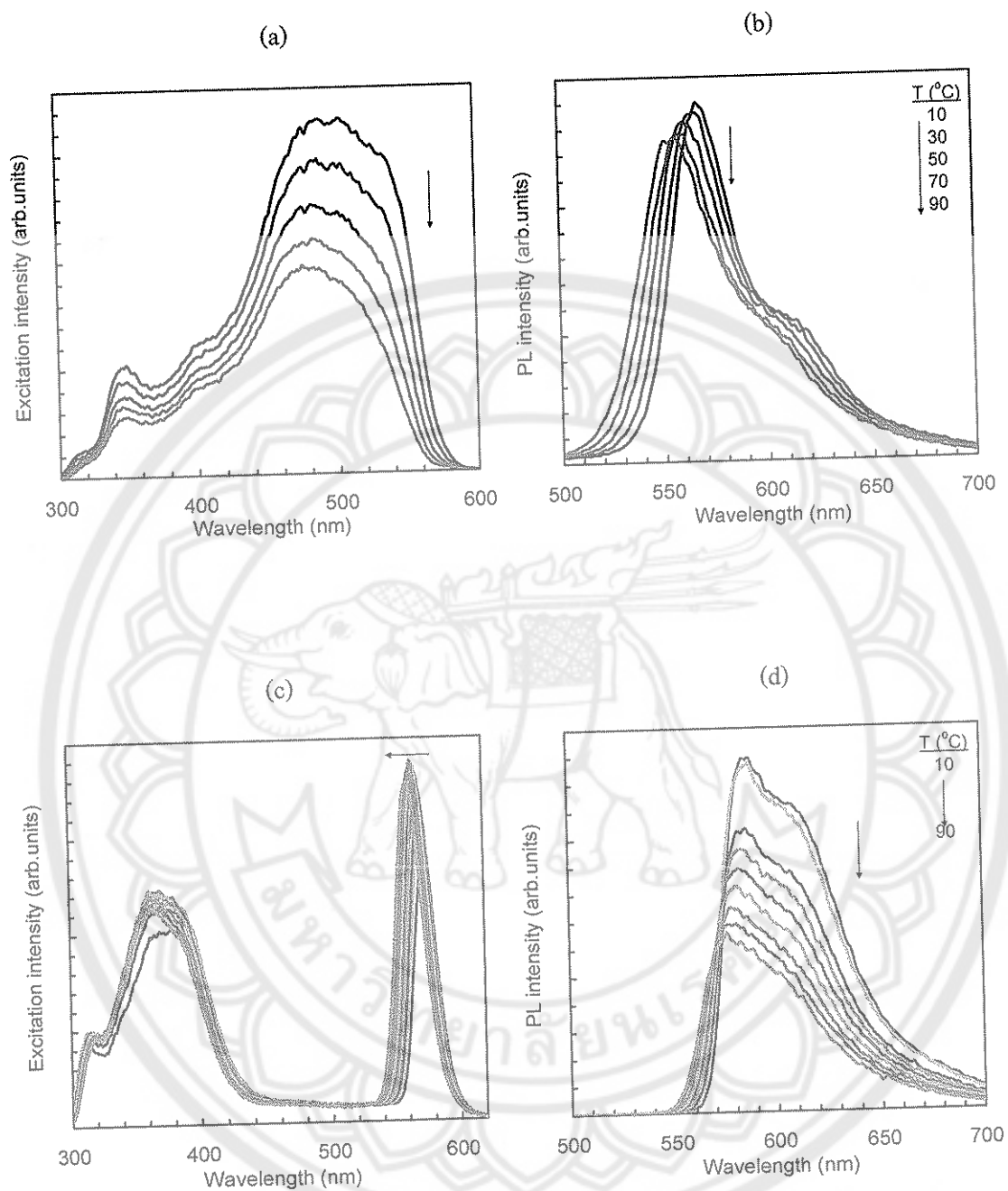


รูปที่ 3.8 (a) สเปกตรากการกระตุ้นแสง และ (b) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายไพริดีนที่ความเข้มข้น 0.3-0.001 mg/mL โดยใช้ (a) พลังงานการคายแสงที่ความยาวคลื่น 575 nm และ (b) พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 400 nm

เพื่อศึกษาว่าการเกิด aggregate ในสารละลายโทลูอีนและไพริดีนจับกันแข็งแรงแค่ไหน จึงได้ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยนำสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.005 และ 0.3 mg/mL ในโทลูอีน มาทดลองเพื่อเปรียบเทียบสเปกตราที่เปลี่ยนไป ดังแสดงในรูปที่ 3.9 สำหรับสเปกตราของโมเลกุลเดี่ยวที่มีความเข้มข้น 0.005 mg/mL การเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 10-90 °C มีผลทำให้สเปกตรากการกระตุ้นมีความเข้มของการกระตุ้นต่ำลง และเกิด blue shift ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรากการคายแสงที่มีการเลื่อนของพีคเกิดขึ้นทำให้เกิด blue shift เช่นกัน แต่ลักษณะรูปร่างที่ยอดของสเปกตราไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงมากนัก ส่วนที่ความเข้มข้น 0.3 mg/mL ซึ่งมี aggregate เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะพบการลดลงของความเข้มของการคายแสงสำหรับรูปร่างของสเปกตราที่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ 550-560 nm ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับที่ 600 nm จะมีความเข้มมากกว่าแสดงถึงการแตกออกของ aggregate ซึ่งในสเปกตรากการกระตุ้นก็เหมือนกัน คือ เกิด blue shift เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ส่วนในไพริดีนก็พบการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 (a,c) สเปกตรากการกระตุ้นแสง และ (b,d) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายโทลูอิน เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น (a,b) 0.005 mg/mL และ (c,d) 0.3 mg/mL โดยใช้ (a,c) พลังงานการคายแสงที่ความยาวคลื่น 575 nm และ (b,d) พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 400 nm



รูปที่ 3.10 (a,c) สเปกตรากการกระตุ้นแสง และ (b,d) สเปกตรากการคายแสง ของ MEH-PPV ในตัวทำละลายไพริดีน เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ความเข้มข้น (a,b) 0.005 mg/mL และ (c,d) 0.3 mg/mL โดยใช้ (a,c) พลังงานการคายแสงที่ความยาวคลื่น 575 nm และ (b,d) พลังงานการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 400 nm

สำหรับที่ความเข้มข้นต่ำๆ ในโทลูอินและไพริดีนจะมีลักษณะคล้ายๆ กันคือ เมื่อเพิ่มความอุณหภูมิถึงแม้ว่าระดับความสูงของความเข้มจะลดลงและเกิด blue shift แต่รูปร่าง สเปกตราที่อุณหภูมิต่ำๆ ไปจนอุณหภูมิสูง แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นเลย ส่วนที่ความเข้มข้นสูงๆ พบการลดลงของความเข้มของการคายแสงในไพริดีน แต่รูปร่างของสเปกตราไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งอาจจะเกิดจาก aggregate ที่มีน้อยอยู่แล้ว ทำให้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแล้วไม่เกิดการแยกออกจากกันและไม่มีผลต่อรูปร่างสเปกตรามากนัก ซึ่งจะสอดคล้องกับที่บอกว่าการเกิด aggregate ในไพริดีนเกิดขึ้นได้ยาก

จากการศึกษาในส่วนนี้สามารถสรุปได้ว่าความเข้มมีผลต่อพฤติกรรมการเข้ามาจับกัน โดยในโทลูอิน MEH-PPV สามารถเข้ามาจับกันได้ง่าย และที่เข้ามาจับกันได้ยากที่สุด คือ ในไพริดีน ซึ่งจากการศึกษาพบว่า ที่ความเข้มข้น 0.02 mg/mL รูปร่างของสเปกตราเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น และตำแหน่งของพีคที่เกิดยังเลื่อนไปทาง red shift เพื่อที่จะยืนยันการเกิด aggregate ในสารละลายจึงได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิทั้งในโทลูอินและไพริดีน โดยเลือกใช้ความเข้มข้นที่ต่ำที่สุดและความเข้มที่สูงที่สุดเพื่อให้เห็นถึงข้อแตกต่างที่ชัดเจน เมื่อเพิ่มอุณหภูมিরะดับความสูงของความเข้มจะลดลงและเกิด blue shift ขึ้น



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาครั้งนี้ได้ศึกษาการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ในสารละลาย ซึ่ง MEH-PPV aggregate ที่เกิดขึ้นนี้ สามารถทำให้แยกออกจากกันได้เมื่อทำการเพิ่มพลังงานของระบบด้วยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น เนื่องจากการที่ MEH-PPV ที่อยู่ในสถานะสายโซ่เดี่ยวและแบบ aggregates มีสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่แตกต่างกันดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังนั้นจึงทำให้สามารถติดตามพฤติกรรมของการแยกออกจากกันของ aggregates โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล และฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี โดยได้ทำการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงชนิดของตัวทำละลาย และความเข้มข้นของโพลิเมอร์ ซึ่งผลการศึกษาที่ได้จะสามารถใช้เป็นความรู้พื้นฐานเพื่อนำไปสู่ความสามารถในการควบคุมสมบัติทางแสงได้

จากผลการทดลองในตัวทำละลายแอลกอฮอล์แต่ละชนิดพบว่า MEH-PPV จะแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงและการคายแสงที่แตกต่างกันขึ้นกับความสามารถในการละลาย ซึ่งพบว่าแอลกอฮอล์ที่ละลาย MEH-PPV ได้ดีจะเกิด aggregate ได้น้อยกว่าในแอลกอฮอล์ที่ละลาย MEH-PPV ได้ค่อนข้างยาก และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงขึ้นพบว่า aggregate จะเกิดการแตกตัวออก ทำให้ตำแหน่งพีคของการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงสุดของโมเลกุลเดี่ยวเลื่อนไปทางความยาวคลื่นลดลงลง ซึ่งสอดคล้องกับการขยายกว้างขึ้นของค่าช่องพลังงาน HOMO-LUMO ซึ่งก็บ่งบอกถึงการลดลงของความยาวของการเกิดคอนจูเกชันภายในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์ MEH-PPV และในการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ แสดงว่าเกิด blue shift ขึ้น นอกจากนี้พบว่าตำแหน่งของพีคสเปกตรากายแสงขึ้นอยู่กันความยาวคลื่นของการกระตุ้น ทำให้ทราบว่า มีโครโมฟอร์อยู่ 2 ชนิดเกิดขึ้นในระบบ ซึ่งมีพฤติกรรมดูดกลืนแสงและคายแสงที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โครโมฟอร์อีกชนิดหนึ่งที่พบในที่นี้อาจเกิดจากการซ้อนทับกันของบางส่วนของสายโซ่หลักของโพลิเมอร์อันเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างแน่นภายในตัวทำละลายที่ละลายโพลิเมอร์ได้ค่อนข้างยาก

ส่วนในระบบตัวทำละลายผสมของ คลอโรฟอร์ม, โทลูอิน และไพรีดีน กับ ไซโคลเฮกเซน 80% นั้นก็พบการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเช่นเดียวกับในระบบของตัวทำละลายแอลกอฮอล์ นั่นคือ การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates โดยพีคตำแหน่งการดูดกลืนแสงและการคายแสงสูงสุดที่แสดงถึงพีคของโมเลกุลเดี่ยวเลื่อนไปที่ตำแหน่งลดลง แต่ค่าการดูดกลืนแสงและค่าการคายแสงเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อ MEH-PPV Aggregates แตกตัว จะทำให้เกิดการเลื่อนไปทาง blue shift เช่นเดียวกัน

การศึกษาผลของความเข้มข้นต่อพฤติกรรมของการแตกตัวของ MEH-PPV Aggregates ทำโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจากความเข้มข้นต่ำไปสู่ความเข้มข้นสูงในตัวทำละลายโทลูอินและไพรีดีน

บรรณานุกรม

1. <http://www.nectec.or.th/pub/it-digest/20050316-v2no6.pdf>. Retrieved on 20 January 2006
2. <http://www.theballball.com/ball/index.php?datestamp=20030604&PHPSESSID=bb72f595fd2a86cbd3fa87a01d8d02b3>. Retrieved on 20 January 2006
3. http://www.nectec.or.th/bid/mkt_info_tech_OLEDnano.htm. Retrieved on 24 January 2006
4. <http://www.kmitl.ac.th/sisc/UV/theory.htm>. Retrieved on 24 January 2006
5. B. J. Schwartz *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003, *54*,141
6. U. H. F. Bunz. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1605
7. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 2537
8. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, *37*, 402
9. J. M. Tour *Acc. Chem. Res.* 2000, *33*, 791
10. S.W. Thomas, S. Yagi, T.M. Swager. *J. of Mater. Chem.* 2005, *15*, 2829
11. B. G. Sumpter, P. Kumar, A. Mehta, M. D. Barnes, W. A. Shelton, R. J. Harrison. *J. Phys. Chem. B*, 2005,*109*,7671
12. T.-Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz. *J. Chem. Phys.* 1999, *110*, 4068
13. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J.M. Drake, D.J. Pine. *J. Chem. Phys.* 1994, *101*, 1673
14. T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 237
15. C. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treemaneeakarn, Y. Li. *Macromolecules* 2001, *34*, 2346
16. H. Zhang, X. Lu, Y. Li, X. Ai, X. Zhang, Guoqiang, G. Yang. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, *147*, 15
17. B. Valeur. *Molecular Fluorescence:Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
18. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. *Principles and Techniques of Instrumental Analysis*. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
19. วิชัย รวีตระกูล. *การประยุกต์สเปกโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์*. กรุงเทพมหานคร : นำอักษรการพิมพ์, 2527.
20. D. L. Pavia. *Introduction to Spectroscopy*. 3rd ed : Harcourt Collage Publishers, 2001.
21. R.Traiphol, P.Sanguansat, T.Sriksirin, T.Kerdcharoen, T. Osotchan. *Macromolecules*. 2006, *39*, 1165.

22. R.Traiphol, N.Charoenthai, T.Srikhirin, T.Kerdcharoen, T.Osotchan, T.Maturos. *Polymer*. 2007, 48, 813.
23. D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Copyright CRC Press LLC, 2002.

