

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH BÁN DẪN CỦA MỘT SỐ HỆ CHỨA DỊ VÒNG SILOLE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN (Phần 1)

Lê Khắc Phương Chi, Vi Hữu Việt
Trường Đại học Tây Bắc

Tóm tắt: Cấu trúc và tính chất của một số hệ chứa dị vòng silole được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-31+G(d,p) và 6-311++G(d,p). Từ đó, chúng tôi đã xác định các cấu trúc bền và các chất có tính bán dẫn tốt. Một số kết quả nghiên cứu đã được so sánh với số liệu thực nghiệm cho thấy sự phù hợp tốt.

Từ khóa: siloles, phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), mức chênh lệch năng lượng LUMO-HOMO.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Trước đây, vật liệu hữu cơ thường dùng để chế tạo OLED, pin mặt trời, ... là thiophen và các polythiophen. Từ năm 2005, một số dẫn xuất silole và một số hệ vòng ngưng tụ chứa dị vòng silole được chú ý đến vì chúng có những tính chất khác thường, chẳng hạn tính chất truyền tải electron và tính chất quang điện, điều đó xuất phát từ sự kết hợp có hiệu quả giữa obitan phản liên kết sigma σ^* của nguyên tử silic trong hợp phần silan và obitan phản liên kết pi π^* trong hợp phần butadien làm cho năng lượng LUMO của phân tử silole giảm xuống dẫn đến mức chênh lệch năng lượng giữa HOMO và LUMO giảm [1, 2]. Trong bài báo này, chúng tôi bước đầu nghiên cứu các cấu trúc và tính chất của một số hệ chứa dị vòng silole làm cơ sở cho những nghiên cứu sâu hơn về khả năng ứng dụng của chúng trong công nghệ bán dẫn.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 [5]. Tối ưu hóa cấu trúc và tính năng lượng điểm không của hệ chất nghiên cứu bằng phương pháp B3LYP/6-31+G(d,p). Từ cấu trúc đã được tối ưu tính năng lượng điểm đơn, năng lượng HOMO, LUMO theo phương pháp B3LYP/6-311++G(d,p). Một số kết quả tính toán của chúng tôi được so sánh với kết quả thực nghiệm cho sự phù hợp tốt.

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Cấu trúc của một số hệ chứa dị vòng silole

- Khảo sát phương pháp và bộ hàm.

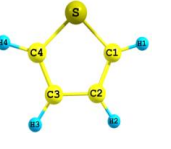
Chúng tôi tiến hành với bốn phương pháp tính toán BLYP, B3LYP, BHandHLYP, PB86 cùng bộ hàm cơ sở 6-31+G(d,p) và 6-311++G(d,p) để tính năng lượng điểm đơn, biến thiên năng lượng HOMO-LUMO đối với phân tử thiophen, kết quả cụ thể được trình bày ở bảng 1, 2 và 3.

Từ đó phương pháp B3LYP/6-31+G(d,p) được dùng để tối ưu hóa cấu trúc và tính năng lượng HOMO, LUMO của các cấu trúc nghiên cứu. điểm không, bộ hàm 6-311++G(d,p) được chọn

Bảng 1. Tham số cấu trúc và biến thiên năng lượng HOMO-LUMO của phân tử thiophen với các phương pháp tính toán BLYP, B3LYP, BHandHLYP, BP86 cùng bộ hàm cơ sở 6-31+G(d,p) và 6-311++G(d,p).

	BLYP	$\Delta\varepsilon$	B3LYP	$\Delta\varepsilon$	BHandHLYP	$\Delta\varepsilon$	BP86	$\Delta\varepsilon$	Thực nghiệm
Độ dài liên kết (Å)									
S – C1	1,754	0,040	1,735	0,021	1,719	0,005	1,741	0,027	1,714
C1 – C2	1,382	0,012	1,370	0,000	1,357	0,013	1,381	0,011	1,370
C1 – H1	1,089	0,011	1,082	0,004	1,074	0,004	1,091	0,003	1,078
C2 – C3	1,438	0,015	1,431	0,008	1,425	0,002	1,434	0,011	1,423
C2 – H2	1,092	0,001	1,085	0,006	1,076	0,015	1,094	0,003	1,091
Góc liên kết (°)									
<SC1C2	111,5	0,0	111,6	0,1	111,7	0,2	111,5	0,0	111,5
<C1C2C3	112,8	0,2	112,7	0,1	112,5	0,1	112,7	0,1	112,6
<C3C2H2	128,6	4,4	124,0	0,2	128,0	3,8	124,2	0,0	124,2
ΔE_{H-L} (eV)	4,329	0,901	5,948	0,718	8,162	2,932	4,411	0,819	5,230

Bảng 2. Tham số cấu trúc của phân tử thiophen khi sử dụng cùng phương pháp B3LYP với các bộ hàm cơ sở 3-21+G(d), 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) và giá trị thực nghiệm

	3-21+G(d)	$\Delta\varepsilon$	6-31+G(d,p)	$\Delta\varepsilon$	6-311++G(d,p)	$\Delta\varepsilon$	Thực nghiệm
S-C1	1,735	0,021	1,735	0,021	1,735	0,021	1,714
C1-C2	1,431	0,061	1,370	0,000	1,370	0,000	1,370
C1-H1	1,085	0,007	1,082	0,004	1,082	0,004	1,078
C2-C3	1,431	0,008	1,431	0,008	1,430	0,007	1,423
C2-H2	1,085	0,006	1,085	0,006	1,085	0,006	1,091

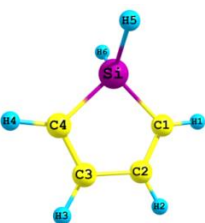
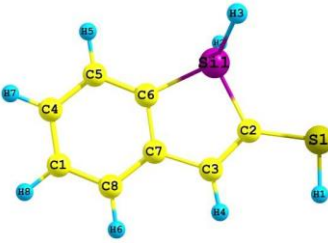
<SC1C2	111,6	0,1	111,6	0,1	111,6	0,1	111,5
<C1C2C4	112,7	0,1	112,7	0,1	112,7	0,1	112,6
<C3C2H2	124,0	0,2	124,0	0,2	124,0	0,2	124,2

Bảng 3. Biến thiên năng lượng HOMO-LUMO của phân tử thiophen khi sử dụng phương pháp B3LYP với các bộ hàm 6-31+G(d,p) và 6-311++G(d,p)

	6-31+G(d,p)	$\Delta\epsilon$	6-311++G(d,p)	$\Delta\epsilon$	Thực nghiệm
ΔE_{H-L} (eV)	5,961	0,731	5,948	0,718	5,230

Cấu trúc hệ silole và silole 1

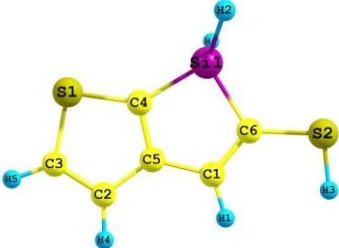
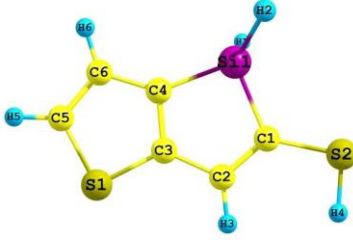
Bảng 4. Độ dài liên kết và góc liên kết của hệ silole và silole 1

 silole				 Silole1 Năng lượng tổng: -625831,49 Kcal/mol			
Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)		Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)	
SiC1	1,879	<C1SiH5	114,0	Si1H3	1,485	<H2Si1H3	108,63
SiH5	1,489	<H5SiH6	108,2	Si1C2	1,894	<H2Si1C2	112,93
C1C2	1,353	<C1SiC4	92,3	Si1C6	1,878	<H3Si1C6	114,94
C1H1	1,085	<SiC1H1	130,7	S1H1	1,352	<C2Si1C6	91,83
C2C3	1,487	<SiC1C2	106,9	C2S1	1,760	<Si1C2C3	108,11
C2H2	1,089	<C2C1H1	122,4	C2C3	1,352	<Si1C6C7	107,08
		<C1C2C3	116,9	C2S1	1,760	<Si1C2S1	124,51
		<C1C2H2	123,6	C3C7	1,473	<S1C2C3	127,37
		<C3C2H2	119,4	C3H4	1,088	<C2S1H1	98,19
				C4C1	1,393	<C2C3C7	117,44
				C4C5	1,400	<C3C7C6	115,55
				C4H7	1,084	<C4C5C6	120,28

C5C6	1,390	<C4C1C8	120,56
C5H5	1,086	<C6C7C8	119,90
C6C7	1,419	<C8C7C3	124,55
C7C8	1,396	<H1S1C2C3	-0,003

Cấu trúc hệ silole 2 và silole 3

Bảng 5. Độ dài liên kết và góc liên kết của hệ silole 2 và silole 3

 silole 2 Năng lượng tổng: -827129,08 Kcal/mol				 silole 3 Năng lượng tổng: -827128,75 Kcal/mol			
Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)		Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)	
Si1H2	1,483	<H2Si1H6	109,08	Si1H2	1,483	<H2Si1H6	08,97
Si1C4	1,861	<H2Si1C4	115,02	Si1C4	1,867	<H2Si1C4	15,02
Si1C6	1,903	<H6Si1C6	112,92	Si1C1	1,906	<H1Si1C1	12,92
S2H3	1,352	<C4Si1C6	91,03	S2H4	1,352	<C1Si1C4	92,11
S2C6	1,762	<Si1C6C1	108,34	S2C1	1,759	<Si1C1C2	08,03
C1C6	1,352	<Si1C4C5	108,11	C1C2	1,352	<Si1C4C3	05,39
C1C5	1,474	<Si1C6S2	123,94	C2C3	1,463	<Si1C1S2	24,53
C1H1	1,087	<Si1C4S1	141,02	C2H3	1,086	<Si1C4C6	42,38
C2H4	1,082	<C1C6S2	127,71	C6H6	1,082	<C2C1S2	27,44
C2C5	1,426	<C1C5C4	116,37	C2C3	1,463	<C2C3C4	19,68
C2C3	1,369	<C2C3S1	111,94	C5C6	1,369	<C6C5S1	11,90
C3S1	1,734	<C3S1C4	91,96	C5S1	1,741	<C3S1C5	91,07
C3H5	1,080	<C4C5C2	113,16	C7H5	1,079	<C4C5C2	13,16
C4S1	1,723	<H3S2C6C1	0,00	C3S1	1,736	<H4S2C1C2	0,00
C4C5	1,387	<Si1C6S2H3	180,00	C3C4	1,385	<Si1C1S2H4	79,97

Tính bán dẫn

Tính chất có ảnh hưởng trực tiếp tới tính bán dẫn là khoảng năng lượng thuộc vùng cấm của các vật liệu. Khoảng cách năng lượng này được xác định thông qua giá trị chênh lệch mức năng lượng HOMO và LUMO ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) của các hệ chất nghiên cứu. Các kết quả về mức

Bảng 6. Năng lượng tổng và biến thiên năng lượng HOMO-LUMO của các hệ nghiên cứu

	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)
Thiophen	5,948
Silole	4,795
Silole 1	4,202
Silole 2	3,979
Silole 3	3,918

Thứ tự biến đổi tính bán dẫn như sau:

Thiophen < Silole < Silole 1 < Silole 2 < Silole 3

Qua các bảng số liệu trên ta rút ra một số nhận xét như sau:

- Khi gắn thêm vòng benzen hay thiophen vào dị vòng silole đều làm tăng khả năng bán dẫn so với silole.
- Tính bán dẫn của hệ ngưng tụ chứa dị vòng silole với thiophen (silole 2) tốt hơn hệ ngưng tụ chứa dị vòng silole với benzen (silole 1). Bởi vì khi gắn thêm vòng benzen hay thiophen đều làm cho mật độ electron trong dị vòng silole tăng lên nhưng dị vòng thiophen làm cho mật độ electron trong dị vòng silole tăng lên nhiều hơn. Nguyên nhân là do trong dị vòng thiophen nguyên tử S có

chênh lệch năng lượng của LUMO – HOMO của các hệ nghiên cứu được chỉ ra trong bảng 9. So sánh với mức năng lượng LUMO-HOMO của một số vật liệu bán dẫn được sử dụng phổ biến hiện nay có thể dự đoán rằng các hệ chứa dị vòng silole sẽ trở thành vật liệu đầy tiềm năng trong công nghệ bán dẫn.

cặp electron tự do tham gia hệ liên hợp mà độ âm điện của S nhỏ hơn của C_{sp^2} nên tính linh động của cặp electron tự do này lớn hơn so với cặp electron tham gia vào liên kết π trong vòng benzen, vì vậy dị vòng thiophen làm cho mật độ electron trong dị vòng silole tăng lên nhiều hơn so với vòng benzen. Khi mật độ electron trong vòng tăng lên làm cho năng lượng HOMO tăng lên dẫn tới biến thiên năng lượng HOMO-LUMO giảm xuống.

KẾT LUẬN

1. Đã chọn được phương pháp và bộ hàm cơ sở thích hợp để nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các hợp chất silole.
2. Kết quả tính toán của chúng tôi được so sánh với thực nghiệm và cho sự phù hợp tốt. Cụ thể khi tối ưu hóa cấu trúc vòng silole, các kết quả về độ dài liên kết thu được có sai số lớn nhất so với thực nghiệm là 1,588%.
3. Trong số các hệ vòng ngưng tụ chứa dị vòng silole với benzen và thiophen mà chúng tôi nghiên cứu thì hệ silole3 có tính bán dẫn là tốt hơn cả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Szabo, A.D.N. Ostlund (1989), *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Structure Theory*, Dover Publications, Inc, Mineola, New York.
- [2] Arnold C. Alguno, Wilfredo C. Chung, Rolando V. Bantaculo, Reynaldo M. Vequizo, Hitoshi Hirsch, Miyata, Edgar W. Ignacio and Angelina M. Bacala (2000), *Ab initio and density functional studies of polythiophene energy band gap*, NECTEC Technical Journal, 9, 215-218.
- [3] C. Risko, E. Zojer, P. Brocorens, S. R. Marder, J. L. Brédas (2005), *Bis-aryl substituted* (1988), *dioxaborines as electron-transport materials: a comparative density functional theory investigation with oxadiazoles and siloles*, Chemical Physics, 313, 151-157.
- [4] H. Y. Chen, W. Y. Lam and J. D. Luo, Y. L. Ho, B. Z. Tang, D. B. Zhu, M. Wong and H. S. Kwok (2002), *Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound*, American Institute of Physics, 4, 574-576.
- [5] J. B. Foresman, E. Frish (1990), *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Second Edition)*, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA.
- [6] Laurent Aubouy, Nolwenn Huby, Lionel Arie van der Lee and Philippe Gerbier (2009), *Molecular engineering to improve the charge carrier balance in single-layer silole-based OLEDs*, New Journal of Chemistry, 33, 1290-
- [7] M. R. Zakin, D. M. Cox and A. Kaldor *Gas-phase rhodium cluster chemistry: Influence of adsorbate electronic structure on reaction rate*, J, Chem, Phys, 89, 1201.
- [4] H. Y. Chen, W. Y. Lam and J. D. Luo, Y. L. Ho,

A STUDY OF THE STRUCTURES AND SOME PROPERTIES OF SILOLES USING CHEMICAL CALCULATION METHOD (Part 1)

Le Khac Phuong Chi, Vi Huu Viet
Tay Bac University

Abstract: *In this study, the structure and some properties of siloles have been researched using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation at B3LYP level and the 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) basis set. The findings revealed the most stable geometries of the investigated siloles and their properties such as binding energies, LUMO-HOMO gaps. The findings of this current study were in line with those published in earlier research.*

Keywords: *siloles, density functional theory (DFT), LUMO-HOMO gap.*

Ngày nhận bài: 06/06/2022. Ngày nhận đăng: 29/06/2022.

Liên lạc Lê Khắc Phương Chi, e mail: chilkp@utb.edu.vn