

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH BÁN DẪN CỦA MỘT SỐ HỆ CHỨA DỊ VÒNG SILOLE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN (Phần 2)

Lê Khắc Phương Chi
Trường Đại học Tây Bắc

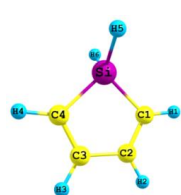
Tóm tắt: liên kết bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-31+G(d,p) và 6-311++G(d,p). Kết quả nghiên cứu trên được so sánh với hệ silole 1, 2, 3 trong nghiên cứu Tác giả công bố trước đây và một số công bố khác trong nước và thế giới cho thấy, chúng là những hệ bền, đồng thời có tính bán dẫn tốt sẽ là một giải pháp tiềm năng trong vật liệu bán dẫn.

Những cấu trúc dị vòng mới là silole 4, silole 5 được chúng tôi nghiên cứu về cấu trúc về độ dài liên kết, góc

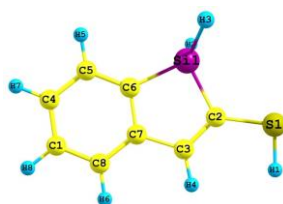
Từ khóa: siloles, phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), mức chênh lệch năng lượng LUMO- HOMO.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

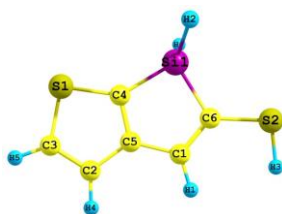
Một số dẫn xuất silole được các nhà khoa học trên thế giới và trong nước chú ý tới từ năm 2005 vì chúng có những tính chất khác biệt so với thiophen chẳng hạn tính chất truyền tải electron, tính chất quang điện và khả năng bán dẫn tốt [4]. Với mong muốn tiếp tục tìm ra những cấu trúc bền đồng thời có tính bán dẫn tốt hơn so với các nghiên cứu trước đó làm cơ sở, định hướng cho những nghiên cứu thực nghiệm về vật liệu bán dẫn, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu những cấu trúc mới thu được khi gắn thêm một vòng silole vào hệ ngưng tụ chứa dị vòng silole với benzen (dạng dẫn xuất silole 1) thu được 2 đồng phân dạng disilolebenzen (dạng dẫn xuất silole 4 và dẫn xuất silole 5).



Silole



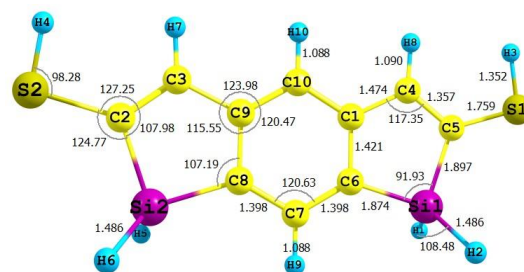
Silole 1



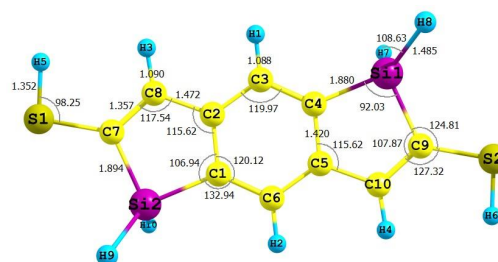
Silole 2



Silole 3



Silole 4



Silole 5

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu lí thuyết về: Độ bền, độ dài liên kết, góc liên kết, tính biến thiên năng lượng HOMO-LUMO từ đó dự đoán về khả năng bán dẫn của 2 dạng đồng phân này (silole 4 và silole 5).

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong nghiên cứu trước chúng tôi đã tiến hành khảo sát các phương pháp, bộ hàm khác nhau và chỉ ra rằng hệ chứa dị vòng silole cho kết quả gần sát với thực nghiệm nhất khi nghiên cứu bằng phương pháp B3LYP/6-31+G(d,p) để tối ưu hóa cấu trúc, từ cấu trúc đã được tối ưu tính năng lượng điểm đơn, năng lượng HOMO, LUMO theo phương pháp

3.1. Cấu trúc hệ silole 4

ORTEP diagram of the molecular structure of 1,2-bis(4-methylphenyl)-1,2-dithiane. The structure shows a central 1,2-dithiane ring with two phenyl rings attached at the 1 and 2 positions. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Bond lengths (Å) and angles (°) are provided for the structure.

Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)	
Si1H2	1,486	<H1Si1H2	108,480
Si1C6	1,874	<H2Si1C5	112,740
Si1C5	1,897	<C5Si1C6	91,930
S1H3	1,352	<Si1C5S1	124,770
S1C5	1,759	<Si1C5C4	107,980
C8C9	1,421	<Si2C8C9	107,190
C9C10	1,398	<C3C9C10	123,980
C1C10	1,398	<C3C9C8	115,550
C1C6	1,421	<C2S2H4	98,280
C6C7	1,398	<C6C7C8	120,630
C1C4	1,474	<C7C8C9	119,480
C4C5	1,357	<Si1C5S1H3	179,990
C10H10	1,088	<H3S1C5C4	0,000

[illegible]

62

Độ dài liên kết ⁰ (Å)		Góc liên kết (°)	
Si1H8	1,485	< H7Si1H8	108,630
Si1C4	1,880	< H8Si1C9	113,120
Si1C9	1,894	< C4Si1C9	92,030
S1H5	1,352	< Si1C9S2	124,810
S2C9	1,760	< Si1C9C10	107,870
C1C2	1,420	< Si1C4C5	106,940
C2C3	1,405	< C3C2C8	124,460
C3C4	1,394	< C4C5C10	115,620
C4C5	1,420	< C7S1H5	98,250
C5C6	1,405	< C2C3C4	119,970
C5C10	1,472	< C2C1C6	120,120
C7C8	1,357	< Si1C9S2H6	-179,980
C3H1	1,088	< H5S1C7C8	0,010

3.3. So sánh độ bền

Hệ silole 4 và 5 là đồng phân cấu tạo của nhau chúng có công thức phân tử là $C_{10}H_{10}S_2Si_2$. Nhưng hệ silole 5 bền hơn hệ silole 4 (năng lượng tổng của hệ silole 5 nhỏ hơn năng lượng tổng hệ silole 4). Điều này giải thích là do sự liên hợp của hệ silole 5 tốt hơn so với sự liên hợp của hệ silole 4.

3.4. So sánh 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 ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) của các hệ chất nghiên cứu. Các kết quả về mức chênh lệch năng lượng của LUMO – HOMO của các hệ nghiên cứu được chỉ ra trong bảng 6 [1].

Bảng 6. Biến thiên năng lượng HOMO-LUMO của các hệ nghiên cứu

	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)
Silole	4,795
Silole 1	4,202
Silole 2	3,979
Silole 3	3,918
Silole 4	3,627
Silole 5	3,370

Thứ tự biến đổi tính bán dẫn như sau:

Dẫn xuất silole < silole 1 < silole 2 < silole 3 < silole 4 < silole 5

Điều đó được giải thích là do khi đính thêm một vòng silole vào dẫn xuất silole 1 làm cho mật độ electron trong vòng tăng lên dẫn tới mức năng lượng HOMO tăng lên; hệ liên hợp π trải rộng đã làm cho mức năng lượng LUMO giảm xuống; sự liên hợp của các liên kết π trong dẫn xuất silole 5 tốt hơn các dẫn xuất silole 4 nên biến thiên năng lượng HOMO-LUMO ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) của dẫn xuất silole 5 giảm xuống thấp hơn so với dẫn xuất silole 4.

Nếu so sánh với mức năng lượng LUMO-HOMO của một số vật liệu bán dẫn được sử dụng phổ biến hiện nay (Bảng 7) có thể dự đoán rằng các hệ chứa dị vòng silole 4 và 5 sẽ trở thành vật liệu bán dẫn đầy tiềm năng.

Bảng 7. Biến thiên năng lượng HOMO-LUMO của một số vật liệu bán dẫn phổ biến [8][9].

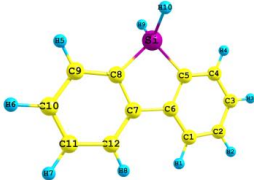
STT	Một số vật liệu bán dẫn phổ biến	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	Ứng dụng
1	Si	1,110	Làm các mạch tích hợp...
2	GaAs	1,420	Làm chất nền cho các vật liệu bán dẫn, được sử dụng trong đèn LED hồng ngoại...

3	SiC	2,300 - 3,000	Sử dụng trong đèn LED
4	GaN	3,440	Sử dụng trong đèn LED xanh, laser xanh...
5	BN	5,960 – 6,360	Sử dụng trong đèn LED UV

3.5. Dẫn xuất dibenzosilole

Dẫn xuất dibenzosilole đã được nghiên cứu và báo cáo vào năm 2013 [2], [3]. Dẫn xuất này được tối ưu hóa cấu trúc, tính năng lượng điểm không theo phương pháp tính B3LYP/6-31+G(d,p) và tính năng lượng điểm đơn, năng lượng HOMO, LUMO theo phương pháp tính B3LYP/6-311++G(d,p). Kết quả tính toán cho thấy dẫn xuất dạng disilolebenzen (dẫn xuất silole 4 và dẫn xuất silole 5) có tính bán dẫn tốt và phát quang tốt hơn so với dẫn xuất dạng disilolebenzen.

Bảng 8. Các giá trị năng lượng của dẫn xuất dibenzosilole [2], [3].

	$E_0 + \text{ZPE}$ (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)
	-472286,61	4,780

4. KẾT LUẬN

Kết quả trong nghiên cứu này cho thấy, trong số các hệ vòng ngưng tụ chứa dị vòng silole với benzen và thiophen mà chúng tôi nghiên cứu, hệ silole 5 do có mạch liên hợp π trải rộng nên có cấu trúc bền đồng thời tính bán dẫn là tốt hơn cả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Lê Khắc Phương Chi, Vi Hữu Việt, 2022. 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). Tạp chí Trường Đại học Tây Bắc (20).

[2] Nguyễn Thị Kim Thu (2013), Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và tính chất của một số dẫn xuất silole, Luận văn thạc sĩ khoa học hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

[3] Nguyễn Văn Tráng (2013), Nghiên cứu lý thuyết cấu trúc và tính chất của một số siloles, Khóa luận tốt nghiệp, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

[4] Arnold C. Alguino, Wilfredo C. Chung, Rolando V. Bantaculo, Reynaldo M. Vequzo, Hitoshi 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.

[5] C. Risko, E. Zojer, P. Brocorens, S. R. Marder, J. L. Brédas (2005), Bis-aryl substituted dioxaborines as electron-transport materials: a comparative density functional theory investigation with oxadiazoles and siloles, Chemical Physics, 313, 151-157.

[6] 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.

[7] J. B. Foresman, E. Frish (1990), Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Second Edition), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA.

[8] "NSM Archive - Physical Properties of Semiconductors". www.ioffe.ru. Archived from the original on 2015-09-28. Retrieved 2010-07-10.

[9] Safa O. Kasap; Peter Capper (2006). Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer. pp. 54, 327. ISBN 978-0-387-26059-4.

THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURES AND SEMICONDUCTIVE PROPERTIES OF SILOLES BY METHOD CHEMICAL CALCULATION (Part 2)

Le Khac Phuong Chi
Tay Bac University

Abstract: *The new structures (silole 4 and silole 5) have been investigated 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 above research results are compared with silole systems 1, 2, 3 in the author's previously published research and a few other publications in the country and the world. They are durable systems with good semiconductor properties. They would be a potential solution in semiconductor materials.*

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

Ngày nhận bài:	5/4/2023
Ngày nhận đăng:	11/30/2023
Liên lạc:	chilkp@utb.edu.vn