



TẠP CHÍ KHOA HỌC ĐẠI HỌC ĐỒNG THÁP

Dong Thap University Journal of Science

Số Đặc biệt Hội nghị Khoa học tự nhiên

Đồng bằng sông Cửu Long lần IV

ISSN 0866-7675 | e-ISSN 2815-567X



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1611>

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỐI TỬ ĐẾN TÍNH BỀN VỮNG CỦA OLIGO(PHENYLENE ETHYNYLENE)

Nguyễn Thị Bảo Trang<sup>1,2</sup>, Huỳnh Thị Mỹ Hạnh<sup>3</sup>, Đặng Minh Triết<sup>1</sup> và Phạm Vũ Nhật<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3-2, Thành phố Cần Thơ, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học FPT, số 600 Đường Nguyễn Văn Cừ, Thành phố Cần Thơ, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường Trung học cơ sở Nguyễn Trãi, Giồng Trôm, Bến Tre, Việt Nam

<sup>4</sup>Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3-2, Thành phố Cần Thơ, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ, Email: [nhat@ctu.edu.vn](mailto:nhat@ctu.edu.vn)

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 04/6/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 16/8/2025; Ngày duyệt đăng: 20/8/2025

### Tóm tắt

Nghiên cứu này đã sử dụng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p) nhằm đánh giá độ bền và các đặc trưng phổ IR của oligo (phenylene ethynylene - OPE) và các dẫn xuất gắn phối tử (-CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -CN, -NO<sub>2</sub>). Kết quả tối ưu hóa cấu trúc cho thấy OPE và các dẫn xuất đều ổn định, không xuất hiện tần số dao động âm, khẳng định cấu trúc phân tử đạt cực tiểu trên bề mặt thế năng. Các phân tử có phối tử -NH<sub>2</sub> và -NO<sub>2</sub> xuất hiện nhiều nhóm điểm đối xứng ổn định, trong đó nhóm đối xứng C<sub>2v</sub> (đối với -NH<sub>2</sub>) và C<sub>i</sub> (đối với -NO<sub>2</sub>) thể hiện năng lượng thấp nhất, tương ứng với trạng thái bền nhất của hệ về năng lượng. Điều này cho thấy việc lựa chọn và gắn phối tử phù hợp không chỉ giúp tối ưu hóa tính chất điện tử mà còn cải thiện đáng kể độ ổn định cấu trúc, làm tăng khả năng ứng dụng thực tế của các dây phân tử OPE trong thiết bị điện tử phân tử. Phổ dao động IR thể hiện rõ ràng các dao động đặc trưng cho từng nhóm thế, với sự tăng đáng kể về cường độ dao động đặc trưng khi phối tử được gắn vào OPE. Kết quả nghiên cứu góp phần khẳng định tính bền vững của cấu trúc phân tử OPE và giúp tăng khả năng nhận dạng các nhóm chức đặc trưng của oligo.

**Từ khóa:** Lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT, Oligo (phenylene ethynylene - OPE), phối tử.

Trích dẫn: Nguyễn, T. B. T., Huỳnh, T. M. H., Đặng, M. T., & Phạm, V. N. (2025). Nghiên cứu ảnh hưởng của phối tử đến tính bền vững của oligo (phenylene ethynylene). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(04S), 418-434. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1611>

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

## THE IMPACT OF LIGANDS ON OLIGO(PHENYLENE ETHYNYLENE) STABILITY: A FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION

Nguyen Thi Bao Trang<sup>1,2</sup>, Huynh Thi My Hanh<sup>3</sup>, Minh Triet Dang<sup>1</sup>, and Pham Vu Nhat<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Education, Can Tho University, 3-2 Road, Can Tho City 900000, Vietnam*

<sup>2</sup>*FPT University, Can Tho campus 600 Nguyen Van Cu Street, Ninh Kieu, Can Tho, Vietnam*

<sup>3</sup>*Nguyen Trai Highschool, Tan Hao, Giong Trom, Ben Tre, Vietnam*

<sup>4</sup>*Department of Chemistry, Can Tho University, 3-2 Road, Can Tho City 900000, Vietnam*

*\*Corresponding author, Email: nhat@ctu.edu.vn*

*Article history*

*Received: 04/6/2025; Received in revised form: 16/8/2025; Accepted: 20/8/2025*

### Abstract

*This study utilizes density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p) level to assess the stability and infrared (IR) spectral characteristics of oligo(phenylene ethynylene) (OPE) and its derivatives, which include substituents such as -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -CN, and -NO<sub>2</sub>. The results of structural optimization reveal that OPE and its derivatives are stable, as evidenced by the absence of imaginary frequencies. This confirms that the optimized molecular structures correspond to minima on the potential energy surface. Molecules containing -NH<sub>2</sub> and -NO<sub>2</sub> ligands displayed multiple stable symmetry point groups. Specifically, -NH<sub>2</sub> exhibits C<sub>2v</sub> symmetry, while -NO<sub>2</sub> showed C<sub>1</sub> symmetry, both of which demonstrates the lowest energies and, consequently, the highest structural stability. This finding highlights that the careful selection and attachment of ligands not only optimize electronic properties but also significantly enhance structural stability, thereby increasing the practical applicability of OPE molecular dimers in molecular electronic devices. Additionally, the computed IR spectra reveal distinctive vibrational modes for each substituent, with notable increases in vibrational intensities occurring upon the incorporation of substituents into OPE. Overall, these results confirm the structural robustness of OPE molecules and aid in the identification of characteristic functional groups within the oligo structures.*

**Keywords:** *density functional theory DFT, ligand, Oligo (phenylene ethynylene – OPE).*

## 1. Giới thiệu

Khi kích thước của các thiết bị điện tử dựa trên vật liệu truyền thống tiếp tục được thu nhỏ nhằm đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của thời đại, chúng sẽ phải đối mặt với những giới hạn không thể vượt qua do sự xuất hiện của các hiệu ứng lượng tử, bao gồm hiệu ứng đường hầm, nhiễu xạ và giao thoa của điện tử (Percy, 2000). Do đó, các vật liệu thay thế có kích thước nano với đặc tính điện tử phù hợp cần được nghiên cứu phát triển để đáp ứng nhu cầu thu nhỏ thiết bị điện tử và vượt qua được những trở ngại trên. Trước thực tế này, các thiết bị điện tử dựa trên nền phân tử đã được đề xuất như một lựa chọn thay thế tiềm năng nhờ vào kỳ vọng kiểm soát các đặc tính điện tử ở cấp độ phân tử (Wang & cs., 2006). Thiết bị điện tử phân tử có tiềm năng mở rộng Định luật Moore vượt ra ngoài giới hạn dự kiến của các mạch tích hợp silicon thông thường quy mô nhỏ. Ý tưởng sử dụng các phân tử hữu cơ làm đơn vị chức năng có thể hoạt động như một diode phân tử trong các thiết bị điện tử đã nhận được sự quan tâm lớn (Aviram & Ratner, 1974). Hầu hết các phân tử sử dụng trong lĩnh vực này là các phân tử hữu cơ liên hợp, chứa các liên kết đơn, đôi (hoặc ba) xen kẽ, tạo điều kiện thuận lợi cho việc dẫn truyền điện tích.

Các dẫn xuất oligo (arylene ethynylene - OAE) bao gồm các hệ vòng thơm được liên kết bởi các alkynes theo kiểu xen kẽ được xem là các phân tử “nòng cốt” của điện tử phân tử do dễ tổng hợp và có nhiều chức năng (O'Driscoll & Bryce, 2021). OAE nguyên mẫu là oligo (phenylene ethynylene - OPE), phân tử oligo (phenylene ethynylene) (OPE) cũng như là các dẫn xuất của chúng là các hợp chất đại diện cho một dây phân tử đầy triển vọng cho nhiều ứng dụng trong các thiết bị điện tử phân tử với nhiều ưu điểm nổi trội về độ dẫn điện ổn định, độ cứng và khả năng chinh lưu (J. Chen & cs., 2000). Do đó, OPE và các dẫn xuất đã được nghiên cứu chuyên sâu cả về mặt lý thuyết (Y. Li & cs., 2007; Seminario & Derosa, 2001; Taylor & cs., 2002) và thực nghiệm (H. Chen & cs., 2020; J. Chen & Reed, 2002; Wang & cs., 2006). Cho đến nay đã có một số lượng lớn các nghiên cứu lý thuyết để khám phá cơ chế vận chuyển điện tích thông qua các dây dẫn phân tử OPE nhưng rất ít các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của các nhóm thế lên các dây trung tâm.

Các nhóm đầu cuối khác nhau sẽ ảnh hưởng đến quỹ đạo phân tử, chi phối các đặc tính dẫn điện của dây phân tử. Các nhóm thế khuynh hướng hút điện tử càng mạnh làm cho năng lượng HOMO càng giảm và ngược lại. Các nhóm cuối được kết nối *para* có độ dẫn điện cao hơn so với các đồng phân *meta* của chúng. Các nhóm cuối gắn lên các dây phân tử OAE khác nhau đã được nghiên cứu, trong đó các nhóm cuối được sử dụng rộng rãi nhất cho các mối nối kim loại – phân tử – kim loại (thường Au – phân tử – Au) là các nhóm thiol (–SH), Pyridine (–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), Amine (–NH<sub>2</sub>), Methyl thioether (–SMe), Cyano (–CN), nitro (–NO<sub>2</sub>), Isocyno (–NC) (Mowbray et al., 2008). Ngoài ra, các nhóm đẩy điện tử như –CH<sub>3</sub>, –NH<sub>2</sub> cũng là một trong những nhóm thế tiềm năng bên cạnh các nhóm thế rút điện tử như –CN, –Cl, –NO<sub>2</sub>. Các phép đo độ dẫn điện của mối nối đơn cho thấy chiều dài dây phân tử trong OPE có thay thế nhóm –NH<sub>2</sub> là chiều dài tối ưu dẫn đến giá trị độ dẫn điện cao (Jasmin Finkelmeyer et al., 2025), cũng như sự vận chuyển phi tuyến tính trong các mối nối ở quy mô phân tử OPE có liên kết nhóm –NO<sub>2</sub> đã khơi gợi những gợi ý cho các ứng dụng tính toán và chuyển mạch dựa trên điện tử phân tử (Robey et al., 2007).

Xuất phát từ thực tiễn và nhu cầu cấp thiết về việc nghiên cứu khả năng truyền dẫn điện tử của oligo (phenylene ethynylene) và các dẫn xuất, chúng tôi tập trung khảo sát và đánh giá một cách chi tiết ảnh hưởng của các phối tử lên khả năng vận chuyển điện tích của dây phân tử OPE trung tâm thông qua các phương pháp tính toán hóa học lượng tử. Các kết quả thu được kỳ vọng sẽ góp phần xây dựng cơ sở lý thuyết, từ đó định hướng và thúc đẩy các nghiên cứu thực nghiệm trong lĩnh vực điện tử phân tử.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Tối ưu hóa cấu trúc phân tử và xác định đồng phân bền là giai đoạn đầu tiên và quan trọng nhất khi tiến hành nghiên cứu hợp chất bằng hóa học tính toán. Quy trình bắt đầu từ việc xây dựng cấu trúc của phân tử hợp chất bằng phần mềm Gaussview. Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phương pháp lý thuyết hàm mật độ (DFT) với gói chương trình Gaussian 16 (Frisch & cs., 2016). Thực hiện tối ưu hóa cấu trúc hình học bằng bộ hàm cơ sở B3LYP/6-31G và B3LYP/6-311++G(d,p) với các tính toán phù hợp cho trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích. Sau đó kết quả tối ưu hóa sẽ được kiểm tra lại dựa trên phần mềm GaussView bằng việc kiểm tra cấu trúc và tần số dao động của phân tử. Tính tần số dao động điều hoà nhằm để xác định cấu trúc được tối ưu hóa tương ứng với cực tiểu địa phương hay trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thế năng. Một cấu trúc là bền nhất khi có năng lượng thấp nhất và tần số dao động của chúng không âm. Quá trình tính tần số dao động điều hoà sẽ cung cấp nhiều thông tin quan trọng về tần số dao động điều hoà, kiểu dao động điều hoà, năng lượng điểm đơn của phân tử và các đại lượng hiệu chỉnh nhiệt động học (Francl & cs., 1982; Hariharan & Pople, 1973). Đối với hệ vỏ mở (open-shell) phương pháp UB3LYP được sử dụng kết hợp bộ hàm cơ sở tương tự như cấu trúc vỏ đóng (closed – shell) trong việc dự đoán các thông số hình học và tính chất vận chuyển điện tích của hệ liên hợp  $\pi$  trong hợp chất hữu cơ.

Theo mô hình lý thuyết bước nhảy điện tử của Marcus – Hush đã giải thích (X.-Y. Li & cs., 2000; R. Marcus, 2020; R. A. Marcus, 1993; S. Nelsen & cs., 2001; S. F. Nelsen & Blomgren, 2001; Sakanoue & cs., 1999), về cơ chế vận chuyển điện tử thông qua lỗ trống và hạt tải điện ở các phân tử hữu cơ lân cận nhau ở dạng tinh thể như là một phản ứng tự trao đổi với hằng số tốc độ truyền điện tử, được tính bằng công thức (1):

$$K = \left(\frac{t^2}{h}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

Trong đó:

$t$ : tích phân chuyển giữa hai phân tử liên kề.

$\lambda$ : năng lượng tái tổ hợp lại cấu trúc phân tử.

$k_B$ : hằng số Boltzmann.

$T$ : nhiệt độ tuyệt đối (K).

$K$ : hằng số tốc độ truyền điện tử

Từ biểu thức (1) dễ dàng thấy mối quan hệ phụ thuộc giữa hằng số tốc độ truyền điện tử với tích phân chuyển giữa hai phân tử và năng lượng tái tổ hợp lại cấu trúc phân tử. Tích phân chuyển được xác định bởi biểu thức sau: (Troisi & Orlandi, 2001, 2006; Yin & cs., 2006)

$$t = \langle \phi_i^{0,site1} | F | \phi_j^{0,site2} \rangle \quad (2)$$

Với  $\phi_i^{0,site1}$  và  $\phi_j^{0,site2}$  là HOMO và LUMO của các phân tử thứ 1 và 2 tương ứng.

$F$ : là toán tử Fock, trong đó  $FC = SC\varepsilon$  (phương trình ma trận Roothaan-Hall). Với  $C$  là ma trận các hệ số tổ hợp cần tìm cho các orbital phân tử,  $\varepsilon$  là ma trận năng lượng của các orbital phân tử,  $S$  là ma trận của tích phân xen phủ của các phân tử. Phương trình ma trận Roothaan-Hall được giải bằng phương pháp trường tự hợp HF (Hartree-Fock). Chúng ta cần lưu ý rằng tích phân chuyển là một hàm phụ thuộc vào tính chất và hệ thống những giá trị của

phương pháp HF (X.-K. Chen & cs., 2012; Huang & Kertesz, 2004; Huong & cs., 2012; H. Li & cs., 2012; Sutton & cs., 2013; Tang & cs., 2012; Yang & cs., 2007).

Tích phân truyền cho lỗ trống ( $t_h$ ) bằng một phần hai của chênh lệch năng lượng giữa HOMO và HOMO-1 của dimer. Tích phân truyền cho electron ( $t_e$ ) thì được tính bằng một phần hai của chênh lệch năng lượng giữa LUMO và LUMO+1 của dimer. Phương pháp này phù hợp và hiệu quả để xác định tích phân truyền điện tử từ nhiều hợp chất hữu cơ.

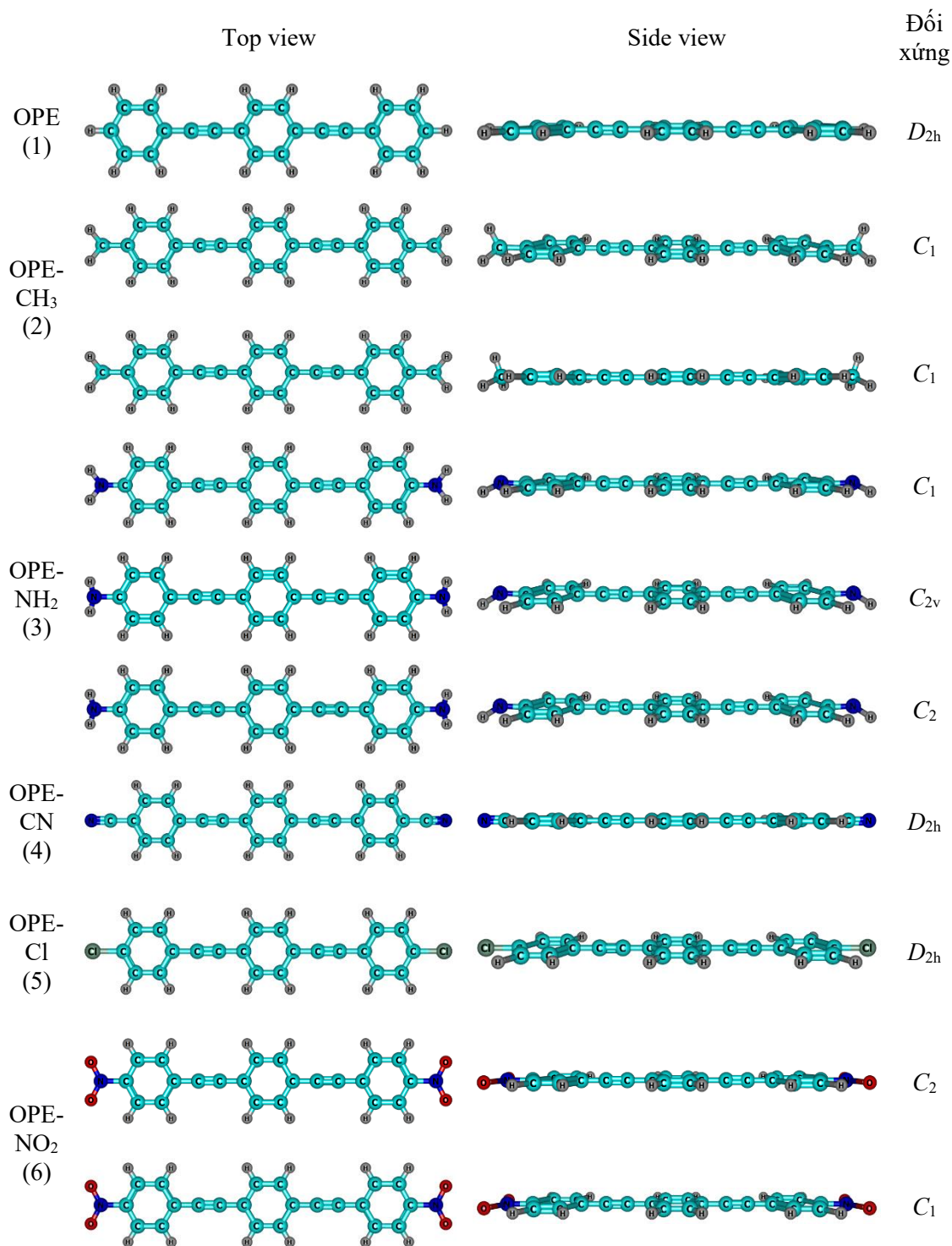
### **3. Kết quả và thảo luận**

#### **3.1. Cấu trúc hình học và độ bền của OPE và ác OPE có phối tử**

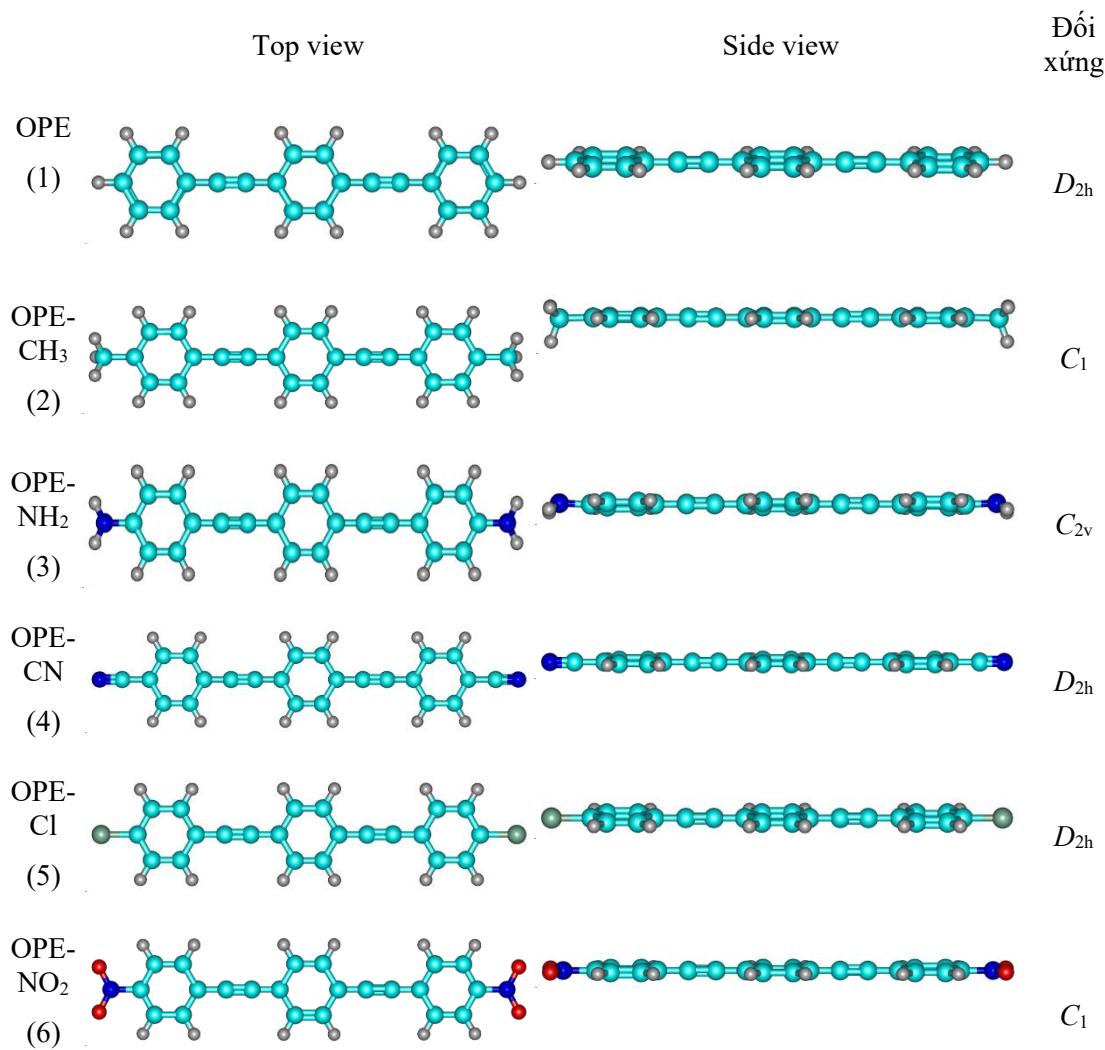
Để khảo sát ảnh hưởng của các phối tử lên tính chất quang-điện tử của dây phân tử OPE, nghiên cứu tiến hành gắn các phối tử lên dây phân tử trung tâm OPE và tối ưu hóa cấu trúc của hệ, các cấu trúc sau tối ưu được trình bày như Bảng 1. Các phối tử được nghiên cứu lựa chọn khảo sát gồm nhóm các phối tử đẩy điện tử như  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$  và các nhóm thế rút điện tử gồm  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ . Tất cả hình học của các hợp chất được tối ưu hóa và tính toán tần số dao động điều hòa sử dụng bộ hàm lai B3LYP với các bộ cơ sở là 6-31G (d,p) và 6-311++G (d,p). Từ các kết quả tính toán cho thấy không có sự khác biệt quá lớn về các chỉ số độ dài liên kết của các nguyên tử khi so sánh giữa các bộ hàm cơ sở sử dụng. Đặc biệt, phương pháp tính toán dựa vào bộ hàm cơ sở 6-31G (d,p) cho kết quả gần giống với kết quả của bài báo đã được công bố trước đây (Chai & cs., 2011; Gahungu & cs., 2006; Gahungu & Zhang, 2008; Kim & cs., 2007; Mas-Torrent & cs., 2004; Nan & cs., 2009; Wartelle & cs., 2003). Điều này cho thấy, bộ hàm cơ sở 6-31G (d,p) đáng tin cậy để khảo sát cấu trúc cũng như các đặc tính vận chuyển điện tích của chất bán dẫn hữu cơ.

Từ kết quả tính toán tần số dao động điều hòa của các hệ tối ưu hóa đều không xuất hiện tần số dao động ảo (tần số dao động âm) chứng tỏ rằng cấu trúc tối ưu của hệ tương ứng các điểm cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng. Một trong những điểm đáng nổi bật khi nghiên cứu các đồng phân của OPE là hệ phối tử  $\text{NH}_2$  (3) và  $\text{NO}_2$  (6), cả hai hệ khi tối ưu hóa đều xuất hiện nhiều loại nhóm điểm đối xứng với tần số dao động không âm, cụ thể hệ số (3) có nhóm điểm đối xứng  $C_1$ ,  $C_2$  và  $C_{2v}$ , hệ số (6) có nhóm điểm đối xứng là  $C_1$  và  $C_2$ . Tuy nhiên khi so sánh mức năng lượng sau tối ưu thì phân tử số (3) ở nhóm điểm đối xứng  $C_{2v}$  và phân tử số (6) ở nhóm điểm đối xứng  $C_1$  có mức năng lượng thấp hơn nhóm điểm còn lại. Do đó toàn bộ nghiên cứu này sử dụng phân tử (3) và phân tử (6) do. Cấu trúc hình học của các phân tử (1), (2), (3), (4), (5), (6) ở trạng thái cơ bản ( $S_0$ ) và triplet ( $T_1$ ) được thể hiện trong Hình 1 và Hình 2.

**Bảng 1 và Hình S1 đến S8** cung cấp giá trị tính toán về độ dài liên kết, góc nhị diện và moment lưỡng cực ở mỗi trạng thái của các chất từ (1) đến (6). Độ dài liên kết của carbon (C) với các nguyên tử trong hợp chất không có sự thay đổi lớn giữa dạng trung hòa, dạng tích điện, cũng như trạng thái cơ bản hay trạng thái triplet. Độ dài liên kết của nguyên tử carbon dao động vào khoảng 1.39 Å-1.51 Å, độ dài của nguyên tử carbon với các phối tử có sự tăng dần theo thứ tự  $\text{C-N}(-\text{NH}_2) < \text{C-N}(-\text{NO}_2) < \text{C-Cl}$ , giá trị này phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm (Radula-Janik & cs., 2015), điều này cung cấp độ tin cậy cho các cấu trúc được nghiên cứu. Theo bảng số liệu, moment của các phân tử (1), (4), (5), (6) ở trạng thái trung hòa, cation và anion đều có giá trị bằng 0 chứng tỏ các hợp chất nghiên cứu đồng phẳng và có tính đối xứng cao, phân tử số (3) có sự thay đổi lớn về góc nhị diện cũng như moment lưỡng cực ở trạng thái cation, do đó có thể dự đoán năng lượng tái tổ hợp lỗ trống của phân tử số (3) sẽ cao hơn các phân tử còn lại.



**Hình 1. Cấu trúc của OPE, và các dẫn xuất ở trạng thái cơ bản (S<sub>0</sub>)  
tại mức lý thuyết 6-31G(d,p)**



Hình 2. Cấu trúc của OPE và các dẫn xuất ở trạng thái triplet (T1) tại mức lý thuyết 6-31G(d,p)

Bảng 1. Góc nhị diện, moment lưỡng cực (Debye) của các chất nghiên cứu ở trạng thái cơ bản (S0) và trạng thái tích điện (anion, cation) ở mức lý thuyết (U)B3LYP/6-31G(d,p)

| Trạng thái S <sub>0</sub> | Góc nhị diện (°) |       |       |       |      |       |
|---------------------------|------------------|-------|-------|-------|------|-------|
|                           | 1                | 2     | 3     | 4     | 5    | 6     |
| Trung hòa                 | 0.00             | 30.18 | 24.04 | 90.00 | 0.00 | 0.007 |
| Cation                    | 0.00             | 29.73 | 0.027 | 90.00 | 0.00 | 0.017 |
| Anion                     | 0.00             | 30.73 | 30.60 | 90.00 | 0.00 | 0.003 |
| μ trung hòa               | 0.00             | 0.09  | 2.06  | 0.00  | 0.00 | 0.00  |

|                                |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| <b><math>\mu</math> cation</b> | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| <b><math>\mu</math> anion</b>  | 0.00 | 0.05 | 2.66 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

Bên cạnh đó, để đánh giá độ linh hoạt về khả năng vận chuyển điện tích của electron và lỗ trống (hole) cần xét đến năng lượng tái tổ hợp (reorganization energy). Năng lượng tái tổ hợp được xem là tổng năng lượng ở trạng thái nghỉ của phân tử khi chuyển từ trạng thái trung hòa sang trạng thái mang điện tích (cation hoặc anion) và ngược lại. Một phân tử thể hiện tốc độ truyền điện tích nhanh (high rate of charge hopping) khi nó có năng lượng tái tổ hợp ( $\lambda$ ) thấp (Huong & cs., 2012). Năng lượng của OPE và các OPE phối tử ở trạng thái trung hòa và trạng thái kích thích được nghiên cứu tính toán trong pha khí và các dung môi khác nhau (Bảng 2). Dựa trên số liệu năng lượng tái tổ hợp ( $\lambda$ ) của các cấu trúc OPE trong ba môi trường gồm gas, chloroform và acetonitrile, có thể nhận thấy sự khác biệt rõ rệt về khả năng vận chuyển điện tích giữa các cấu trúc. Với vận chuyển electron ( $\lambda_e$ ), cấu trúc 5 cho kết quả thấp nhất và ổn định ở cả ba môi trường ( $\bar{\lambda}_e \approx 0,223$  eV), kế tiếp là cấu trúc 2 và 4 ( $\bar{\lambda}_e \approx 0,227$  eV). Đối với vận chuyển lỗ trống ( $\lambda_h$ ), cấu trúc 4 và 6 cho thấy sự vượt trội với năng lượng tái tổ hợp lỗ trống lần lượt là 0,160 eV, 0,177 eV. Khi xét độ cân bằng giữa khả năng vận chuyển electron và lỗ trống ( $\Delta\lambda = |\lambda_e - \lambda_h|$ ), cấu trúc 5 thể hiện tốt nhất ( $\bar{\Delta\lambda} \approx 0.023$ ), tiếp đến là cấu trúc 2 ( $\approx 0.027$ ), cho thấy đây là bán dẫn ambipolar tiềm năng. Ngược lại, cấu trúc 3 có  $\bar{\lambda}_e \approx 0,263$  eV và  $\bar{\lambda}_h \approx 0.343$  eV với  $\bar{\Delta\lambda} \approx 0.080$ , cho thấy khả năng vận chuyển tương đối kém so với các OPE phối tử còn lại. Từ các kết quả trên, có thể thấy rằng cấu trúc 5 là ứng cử viên tiềm năng cho bán dẫn loại n, đồng thời cấu trúc 2 và 5 có khả năng ứng dụng cho vật liệu ambipolar; cấu trúc 4 và 6 có thể xem xét như bán dẫn loại p.

**Bảng 2. Năng lượng tái tổ hợp ( $\lambda$ , eV) electron ( $\lambda_e$ ) và lỗ trống ( $\lambda_h$ ) của các cấu trúc được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-311++G(2df,2d)**

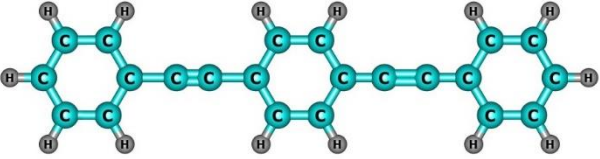
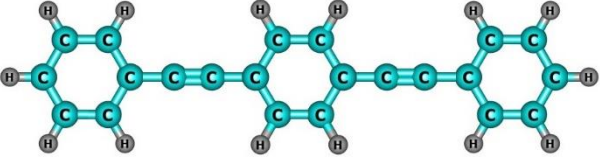
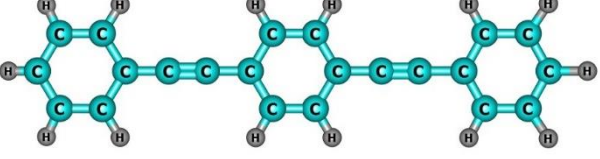
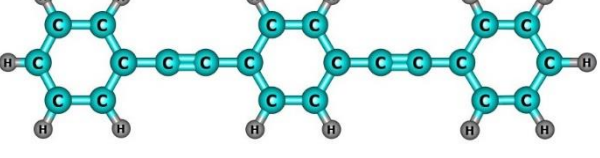
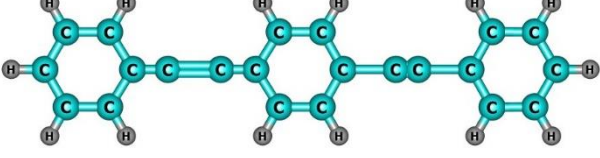
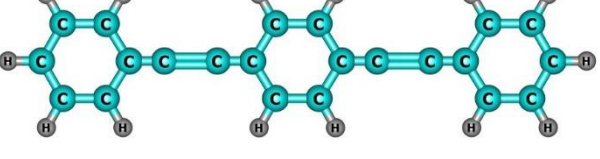
| Cấu trúc | Gas         |             |                 | Chloroform  |             |                 | Acetonitrile |             |                 |
|----------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|--------------|-------------|-----------------|
|          | $\lambda_e$ | $\lambda_h$ | $\Delta\lambda$ | $\lambda_e$ | $\lambda_h$ | $\Delta\lambda$ | $\lambda_e$  | $\lambda_h$ | $\Delta\lambda$ |
| <b>1</b> | 0.24        | 0.19        | 0.05            | 0.23        | 0.19        | 0.04            | 0.23         | 0.19        | 0.04            |
| <b>2</b> | 0.23        | 0.20        | 0.03            | 0.23        | 0.20        | 0.03            | 0.22         | 0.20        | 0.02            |
| <b>3</b> | 0.29        | 0.37        | 0.08            | 0.26        | 0.34        | 0.08            | 0.24         | 0.32        | 0.08            |
| <b>4</b> | 0.23        | 0.16        | 0.07            | 0.23        | 0.16        | 0.07            | 0.22         | 0.16        | 0.06            |
| <b>5</b> | 0.23        | 0.21        | 0.02            | 0.22        | 0.20        | 0.02            | 0.22         | 0.19        | 0.03            |
| <b>6</b> | 0.26        | 0.19        | 0.07            | 0.25        | 0.17        | 0.08            | 0.25         | 0.17        | 0.08            |

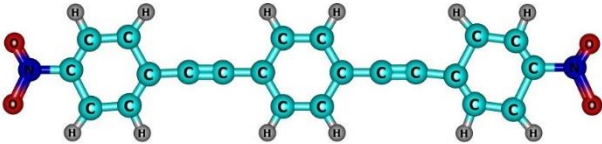
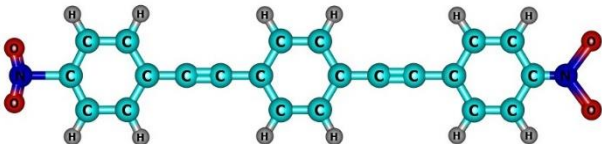
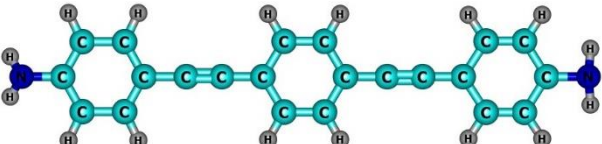
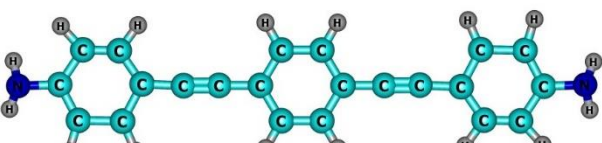
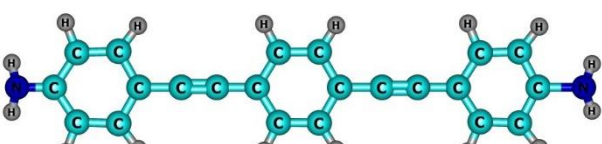
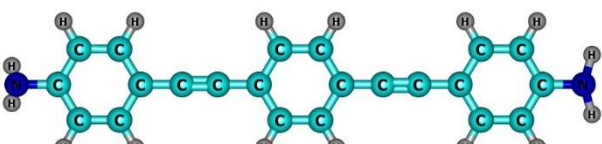
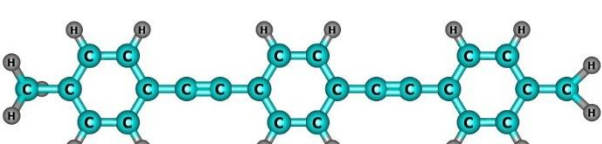
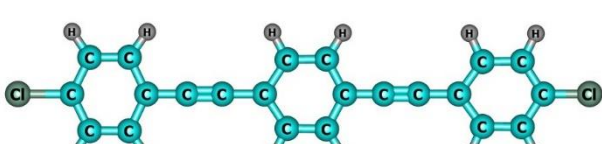
### 3.2. Xác định phổ IR

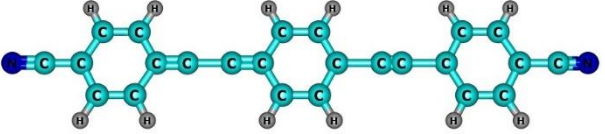
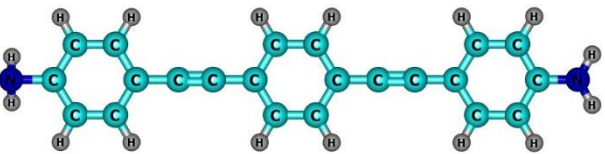
Phổ IR của các dẫn xuất oligo(phenylene ethynylene) (OPE) mang các phối tử NO<sub>2</sub>, Cl, CN, NH<sub>2</sub> và CH<sub>3</sub> cho thấy sự khác biệt rõ rệt về dao động đặc trưng (Hình 3). Dao động kéo giãn C≡N (~2311 cm<sup>-1</sup>) chỉ xuất hiện ở OPE-CN. Trong khi dao động NO<sub>2</sub> khoảng 1389 và 1601 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho OPE-NO<sub>2</sub>. OPE-NH<sub>2</sub> thể hiện dao động kéo giãn N-H trong vùng 3200–3400 cm<sup>-1</sup> và biến dạng góc C≡N vào khoảng 532 cm<sup>-1</sup>, còn OPE-Cl có dải hấp thụ C–

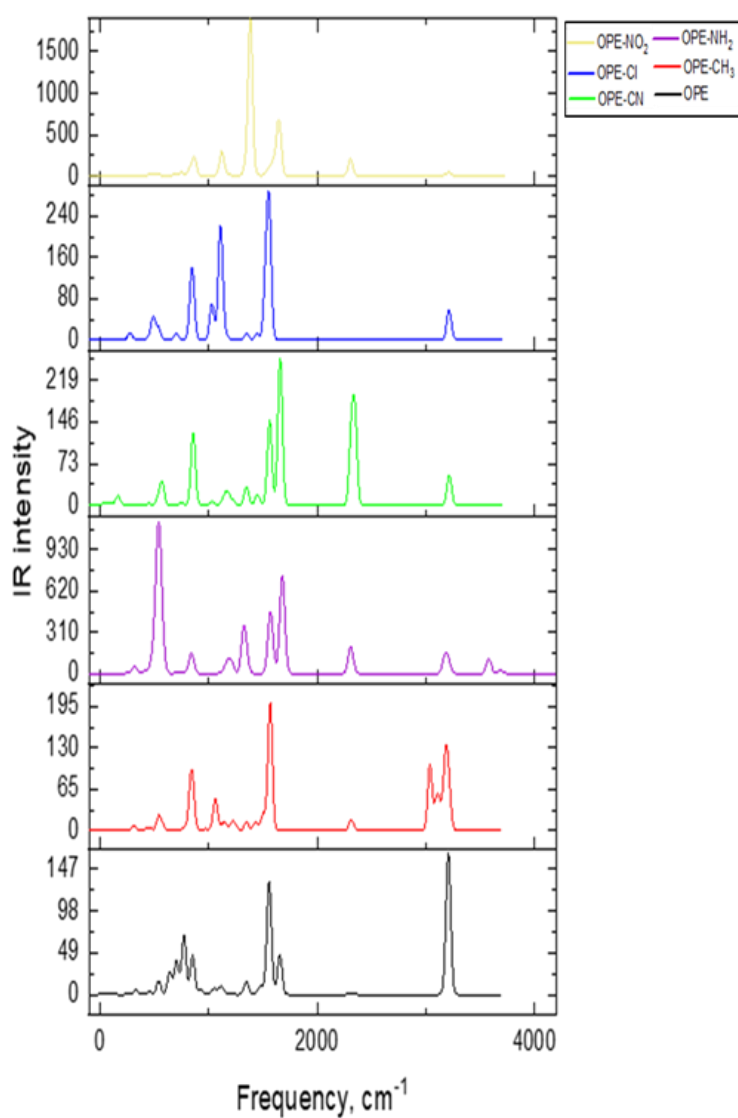
Cl trong vùng 600–1300  $\text{cm}^{-1}$ . Các phổ cho thấy rằng dao động C–H trong vùng khoảng 3200  $\text{cm}^{-1}$ . So với OPE không phối tử, các phối tử điện tử khác nhau ảnh hưởng đáng kể đến vị trí và cường độ các đỉnh hấp thụ. Cụ thể, sự xuất hiện của các dao động kéo giãn có cường độ mạnh và sắc nét (như  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ ) phản ánh mức độ phân cực cao và liên kết bền vững hơn, do tác động của các phối tử hút điện tử. Những phối tử này thường ổn định hóa khung  $\pi$  bằng hiệu ứng cảm ứng và liên hợp, từ đó góp phần tăng độ bền tổng thể của cấu trúc phân tử. Ngược lại, các phối tử đẩy điện tử như  $\text{NH}_2$  và  $\text{CH}_3$  có thể làm giảm tính phân cực của một số liên kết, dẫn đến dao động yếu hơn hoặc ít xác định, phản ánh sự phân bố điện tử kém ổn định hơn tại một số vùng trong phân tử. Như vậy, sự khác biệt trong đặc trưng dao động IR có thể được sử dụng gián tiếp để đánh giá ảnh hưởng của phối tử đến độ bền cấu trúc của hệ OPE.

**Bảng 3. Tần số dao động của các nhóm chức trong phân tử OPE và các dẫn xuất**

| Loại dao động           | Tần số ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Cấu trúc tương ứng                                                                   |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Aromatic C-H stretching | 3198                        |    |
|                         | 852                         |   |
|                         | 772                         |  |
|                         | 704                         |  |
| C≡C stretching          | 2313                        |  |
|                         | 2304                        |  |

| Loại dao động                         | Tần số (cm <sup>-1</sup> ) | Cấu trúc tương ứng                                                                   |
|---------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| NO <sub>2</sub> asymmetric stretching | 1601                       |    |
| NO <sub>2</sub> symmetric stretching  | 1389                       |    |
|                                       | 1659                       |    |
| N-H deformation                       | 1476                       |   |
|                                       | 1324                       |  |
| Amine (N-H)                           | 3576                       |  |
| -CH <sub>3</sub> bending              | 1426                       |  |
| -C-Cl                                 | 702                        |  |

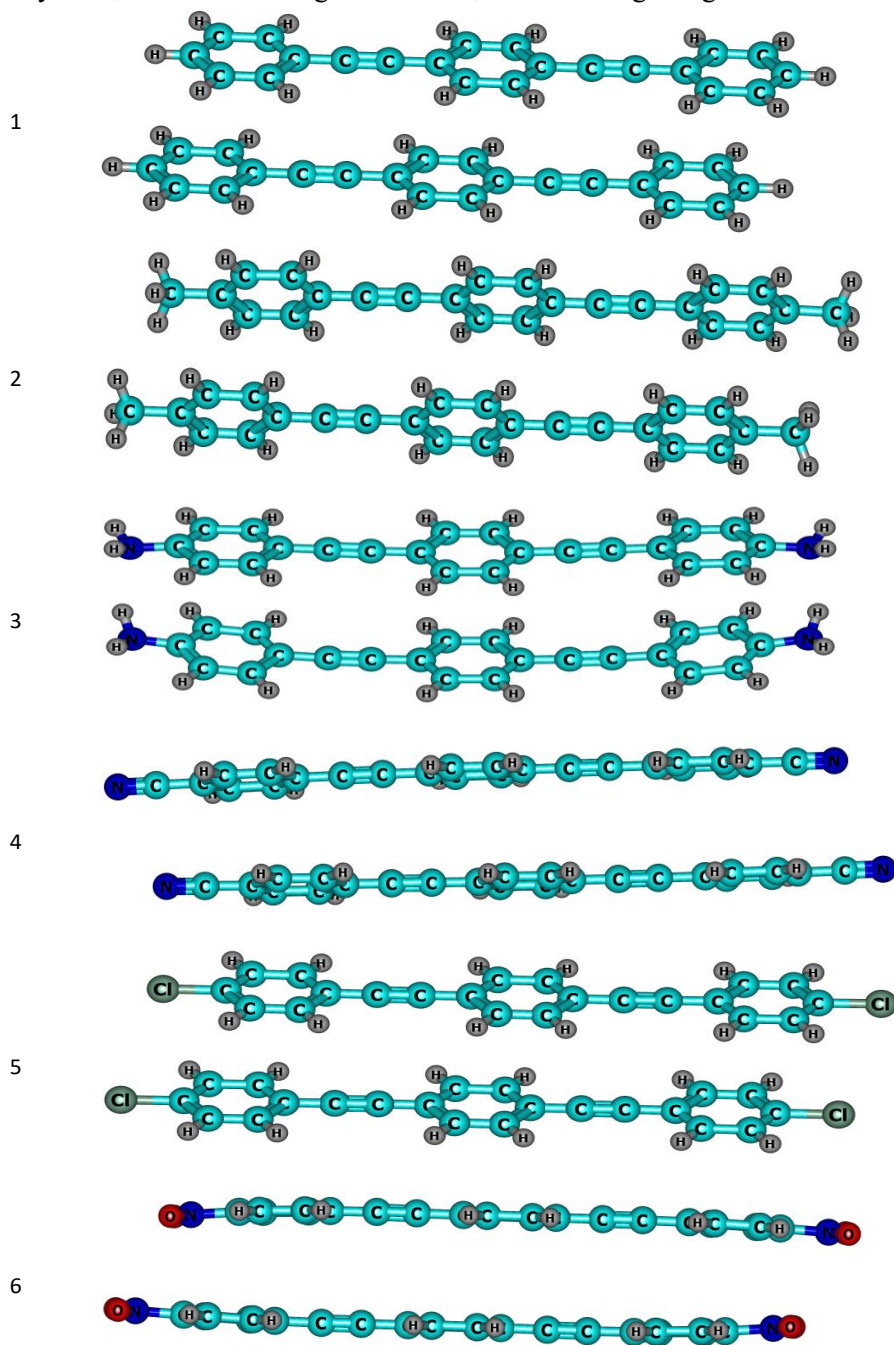
| Loại dao động  | Tần số (cm <sup>-1</sup> ) | Cấu trúc tương ứng                                                                 |
|----------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| C≡N stretching | 2311                       |  |
| C≡N wagging    | 532                        |  |



**Hình 3. Phổ IR của OPE và các dẫn xuất ở mức lý thuyết 6-31G(d,p)**

### 3.3. Năng lượng tương tác dimer và tốc độ truyền điện tích

Bên cạnh năng lượng tái tổ hợp thì năng lượng tương tác dimer giữa các monomer cũng là một thông tin quan trọng trong việc đánh giá khả năng vận chuyển điện tích. Cấu trúc hình học của dimer được xây dựng bằng phần mềm Gausview theo phương pháp tịnh tiến song song và được tối ưu hóa tại mức lý thuyết B3LYP-D3/6-31G(d,p). Năng lượng điểm đơn được tính toán với bộ hàm cơ sở lớn hơn 6-311++G(2df,2p). Cấu trúc tối ưu của các dimer trình bày trong Hình 4. Kết quả tính toán khoảng cách dimer, năng lượng tương tác, tích phân trao đổi và tốc độ truyền điện tích các chất nghiên cứu được đưa ra trong Bảng 4.



**Hình 4. Cấu trúc dimer của OPE và các dẫn xuất ở mức lý thuyết B3LYP/6-31 G(d,p)**

Khoảng cách dimer dao động trong khoảng từ 3.73 đến 4.04 Å. Năng lượng tương tác dimer của các chất nghiên cứu dao động từ 2.04 đến 2.69 eV. Tích phân trao đổi lỗ trống của các chất dao động từ 0.024 đến 0.095 eV, tích phân trao đổi electron có giá trị trong khoảng từ 0.022 đến 0.056 eV. Giá trị tốc độ truyền điện tích của phân tử số (2), (3) và (5) là nổi trội nhất về sự cân bằng giữa tốc độ truyền điện tử và tốc độ truyền lỗ trống do đó có thể hi vọng những phân tử này sẽ có hiệu suất phát quang cao. Kết hợp với Bảng 2, có thể phân tích và đánh giá các mẫu như sau: cấu trúc OPE phối tử -NH<sub>2</sub> nổi bật với tốc độ truyền cao nhất cho cả electron và lỗ trống nhờ tích phân trao đổi lớn, dù  $\lambda$  khá cao. Cấu trúc với phối tử -Cl có ưu thế về vận chuyển electron do  $\lambda$  rất thấp, giúp tốc độ truyền electron đạt mức cao dù tích phân trao đổi không lớn. Cấu trúc có phối tử -NO<sub>2</sub> thể hiện tính phi đối xứng với khả năng vận chuyển lỗ trống rất tốt nhờ tích phân trao đổi lỗ trống cao, nhưng vận chuyển electron yếu do tích phân trao đổi điện tử nhỏ nhất. Ngược lại, cấu trúc CH<sub>3</sub> kém hiệu quả nhất vì tích phân trao đổi rất nhỏ, khiến tốc độ truyền dẫn thấp dù  $\lambda$  không quá cao. Ảnh hưởng của dung môi (chloroform, acetonitrile) làm giảm nhẹ  $\lambda$  ở cả electron và lỗ trống, giúp cải thiện vận chuyển so với pha khí. Phân tích sâu hơn về giá trị truyền điện tích, thì tốc độ truyền điện tích lỗ trống nổi trội nhất của 3 phân tử có gắn nhóm thế lần lượt -NO<sub>2</sub> > -NH<sub>2</sub> > -CN. Khoảng cách dimer, năng lượng tương tác, tích phân trao đổi và tốc độ truyền điện tích của các chất nghiên cứu được tính toán trong các dung môi tương ứng trình bày bổ sung cụ thể trong Bảng S1.

**Bảng 4. Khoảng cách dimer  $D_{\text{dimer}}$  (Å), năng lượng tương tác  $E_{\text{int}}$  (eV), tích phân trao đổi  $t$  (eV) và tốc độ truyền điện tích  $K$  (s<sup>-1</sup>) trong pha khí**

| Cấu trúc | $D_{\text{dimer}}$ (Å) | $E_{\text{int}}$ (eV) | $t_h$ (eV) | $t_e$ (meV) | $K_h$ (s <sup>-1</sup> ) | $K_e$ (s <sup>-1</sup> ) |
|----------|------------------------|-----------------------|------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| 1        | 3.75-3.80              | 2.04                  | 0.045      | 0.033       | $1.15 \times 10^{13}$    | $3.74 \times 10^{12}$    |
| 2        | 3.76-3.79              | 2.46                  | 0.021      | 0.046       | $2.20 \times 10^{12}$    | $8.38 \times 10^{12}$    |
| 3        | 3.24-3.86              | 2.52                  | 0.264      | 0.141       | $6.13 \times 10^{13}$    | $3.72 \times 10^{13}$    |
| 4        | 3.77-4.15              | 2.39                  | 0.049      | 0.025       | $2.00 \times 10^{13}$    | $2.45 \times 10^{12}$    |
| 5        | 3.77-3.84              | 2.34                  | 0.030      | 0.037       | $4.52 \times 10^{12}$    | $5.14 \times 10^{12}$    |
| 6        | 3.51-3.85              | 2.69                  | 0.100      | 0.011       | $6.29 \times 10^{13}$    | $2.80 \times 10^{11}$    |

#### 4. Kết luận

Kết quả của nghiên cứu này đã chứng minh vai trò quan trọng của các phối tử gắn vào phân tử oligo giúp cải thiện đáng kể độ ổn định cấu trúc phân tử. Thông qua các tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ tại mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p), các phân tử OPE khi được gắn thêm phối tử khác nhau (-CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -CN, -NO<sub>2</sub>) đều đạt trạng thái tối ưu tương ứng với cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng, thể hiện qua việc không xuất hiện tần số dao động ảo. Đặc biệt, các phối tử -NH<sub>2</sub> và -NO<sub>2</sub> làm xuất hiện đồng thời nhiều nhóm điểm đối xứng ổn định. Trong đó, phối tử -NH<sub>2</sub> cho cấu trúc ổn định nhất ở nhóm đối xứng C<sub>2v</sub>, còn phối tử -NO<sub>2</sub> tạo nên trạng thái ổn định nhất ở nhóm đối xứng C<sub>1</sub>, thể hiện qua mức năng lượng thấp nhất so với các trạng thái khác. Cấu trúc OPE phối tử -NH<sub>2</sub>, -Cl, -NO<sub>2</sub> cho kết quả nổi bật cho khả năng truyền dẫn. Ảnh hưởng của dung môi chloroform và acetonitrile giúp cải thiện vận chuyển so với pha khí. Điều này chứng tỏ rằng việc gắn các phối tử thích hợp lên OPE không chỉ tạo nên đa dạng về trạng thái đối xứng mà còn giảm đáng kể năng lượng tổng thể, tăng độ ổn định cấu trúc phân tử. Nghiên cứu này chỉ ra rằng việc lựa chọn phối tử phù hợp có

thể điều chỉnh hiệu quả cấu trúc và độ bền phân tử, từ đó tối ưu hóa khả năng ứng dụng của các phân tử OPE trong các hệ thống và thiết bị điện tử phân tử tiên tiến.

#### **Tài liệu tham khảo**

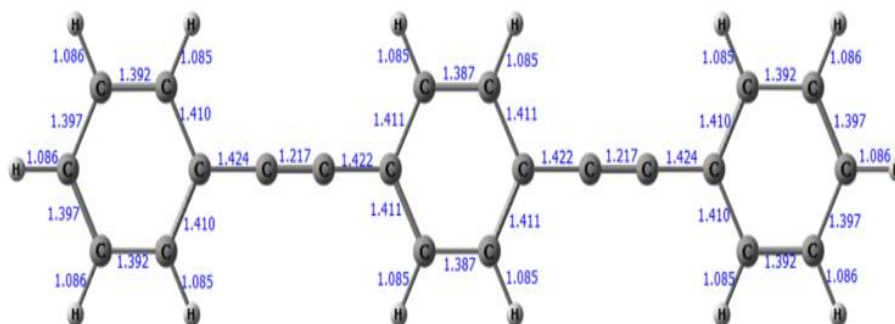
- Aviram, A., & Ratner, M. A. (1974). Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2), 277–283. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1)
- Chai, S., Wen, S., Huang, J.-D., & Han, K.-L. (2011). Density Functional Theory Study on Electron and Hole Transport Properties of Organic Pentacene Derivatives with Electron-Withdrawing Substituent. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 3218–3225. <https://doi.org/10.1002/jcc.21904>
- Chen, H., Sangtarash, S., Li, G., Gantenbein, M., Cao, W., Alqorashi, A., Liu, J., Zhang, C., Zhang, Y., Chen, L., Chen, Y., Olsen, G., Sadeghi, H., Bryce, M. R., Lambert, C. J., & Hong, W. (2020). Exploring the thermoelectric properties of oligo(phenylene-ethynylene) derivatives. *Nanoscale*, 12(28), 15150–15156. <https://doi.org/10.1039/D0NR03303K>
- Chen, J., & Reed, M. A. (2002). Reed MA: Electronic transport of molecular systems, *Chem Phys* 281:127. *Chemical Physics*, 281, 127–145. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00616-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00616-X)
- Chen, X.-K., Zou, L.-Y., Guo, J.-F., & Ren, A.-M. (2012). An efficient strategy for designing n-type organic semiconductor materials—introducing a six-membered imide ring into aromatic diimides. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 6471–6484. <https://doi.org/10.1039/C2JM15935J>
- Franci, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gordon, M. S., DeFrees, D. J., & Pople, J. A. (1982). Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 77(7), 3654–3665. <https://doi.org/10.1063/1.444267>
- Frisch, M. J. ea, Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, Ma., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., & Nakatsuji, H. (2016). *Gaussian 16*. Gaussian, Inc. Wallingford, CT.
- Gahungu, G., Zhang, B., & Zhang, J. (2006). Design of TTF-based phosphazenes combining a good electron-donor capacity and possible inclusion adduct formation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(34), 16852–16859. <https://doi.org/10.1021/jp062629f>
- Gahungu, G., & Zhang, J. (2008). Shedding light on octathio[8]circulene and some of its plate-like derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 10, 1743–1747. <https://doi.org/10.1039/b800685g>
- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. In *Theoret. chim. Acta (Berl.)* (Vol. 28). Springer-Verlag.

- Huang, J., & Kertesz, M. (2004). Intermolecular transfer integrals for organic molecular materials: Can basis set convergence be achieved? *Chemical Physics Letters*, 390, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.141>
- Huong, V. T. T., Tai, T. B., & Nguyen, M. T. (2012). The  $\pi$ -conjugated P-flowers C16(PH)8 and C16(PF)8 are potential materials for organic n-type semiconductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(43), 14832–14841. <https://doi.org/10.1039/C2CP42474F>
- Jasmin Finkelmeyer, S., Mankel, C., Ansay, G., Elmanova, A., Zechel, S., Martin, D. H., Schubert, U. S., & Presselt, M. (2025). Filling the gaps: Introducing plasticizers into  $\pi$ -conjugated OPE-NH2 Langmuir layers for defect-free anisotropic interfaces and membranes towards unidirectional mass, charge, or energy transfer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 680, 1090–1100. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2024.11.020>
- Kim, E. G., Coropceanu, V., Gruhn, N. E., Sánchez-Carrera, R. S., Snoeberger, R., Matzger, A. J., & Brédas, J. L. (2007). Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 129(43), 13072–13081. <https://doi.org/10.1021/ja073587r>
- Li, H., Zheng, R., & Shi, Q. (2012). Theoretical Study of Charge Carrier Transport in Organic Semiconductors of Tetrathiafulvalene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11886–11894. <https://doi.org/10.1021/jp301536z>
- Li, X.-Y., Tong, J., & He, F.-C. (2000). Ab initio calculation for inner reorganization energy of gas-phase electron transfer in organic molecule-ion systems. *Chemical Physics - CHEM PHYS*, 260, 283–294. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00283-4)
- Li, Y., Zhao, J., & Yin, G. (2007). Theoretical investigations of oligo(phenylene ethylene) molecular wire: Effects from substituents and external electric field. *Computational Materials Science*, 39, 775–781. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.09.010>
- Marcus, R. (2020). *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment\** (pp. 249–272). <https://doi.org/10.1201/9781003076803-10>
- Marcus, R. A. (1993). Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(8), 1111–1121. <https://doi.org/10.1002/anie.199311113>
- Mas-Torrent, M., Hadley, P., & Rovira, C. (2004). Importance of Intermolecular Interactions in Assessing Hopping Mobilities in Organic Field Effect Transistors: Pentacene versus Dithiophene-tetrathiafulvalene. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 6544–6545. <https://doi.org/10.1021/ja049762a>
- Mowbray, D. J., Jones, G., & Thygesen, K. S. (2008). Influence of functional groups on charge transport in molecular junctions. *Journal of Chemical Physics*, 128(11). <https://doi.org/10.1063/1.2894544/898427>

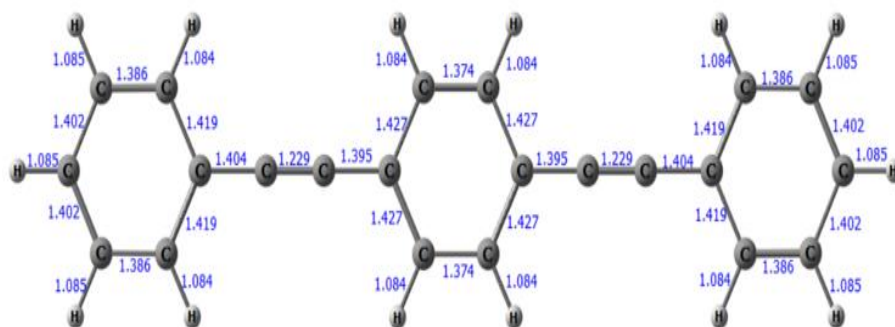
- Nan, G., Sci, G., Chem) , I., Yang, Sci, X., Wang, Sci, L., Shuai, Sci, Z., Zhao, Y., & 赵仪. (2009). *Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene*.
- Nelsen, S. F., & Blomgren, F. (2001). Estimation of electron transfer parameters from AM1 calculations. *Journal of Organic Chemistry*, 66(20), 6551–6559. <https://doi.org/10.1021/jo001705m>
- Nelsen, S., Trieber, D., Ismagilov, R., & Teki, Y. (2001). Solvent Effects on Charge Transfer Bands of Nitrogen-Centered Intervalence Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 5684–5694. <https://doi.org/10.1021/ja003436n>
- O'Driscoll, L. J., & Bryce, M. R. (2021). A review of oligo(arylene ethynylene) derivatives in molecular junctions. *Nanoscale*, 13(24), 10668–10711. <https://doi.org/10.1039/D1NR02023D>
- Peercy, P. (2000). The Drive to Miniaturization. *Nature*, 406, 1023–1026. <https://doi.org/10.1038/35023223>
- Radula-Janik, K., Kupka, T., Ejsmont, K., Daszkiewicz, Z., & Sauer, S. P. A. (2015). Molecular modeling and experimental studies on structure and NMR parameters of 9-benzyl-3,6-diiodo-9H-carbazole. *Structural Chemistry*, 26. <https://doi.org/10.1007/s11224-014-0554-8>
- Robey, S. W., Ciszek, J. W., & Tour, J. M. (2007). Effects of substitution on reorganization energies in oligo(-phenylene ethynylene) molecular wires. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(46), 17206–17212. <https://doi.org/10.1021/JP0750396;CTYPE:STRING:JOURNAL>
- Sakanoue, K., Motoda, M., Sugimoto, M., & Sakaki, S. (1999). A Molecular Orbital Study on the Hole Transport Property of Organic Amine Compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(28), 5551–5556. <https://doi.org/10.1021/jp990206q>
- Seminario, J. M., & Derosa, P. A. (2001). Molecular gain in a thiotolane system. In *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 123, Issue 49, pp. 12418–12419). <https://doi.org/10.1021/ja0162313>
- Sutton, C., Sears, J., Coropceanu, V., & Brédas, J.-L. (2013). Understanding the Density Functional Dependence of DFT-Calculated Electronic Couplings in Organic Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 919–924. <https://doi.org/10.1021/jz3021292>
- Tang, X.-D., Liao, Y., Gao, H.-Z., Geng, Y., & Su, Z.-M. (2012). Theoretical study of the bridging effect on the charge carrier transport properties of cyclooctatetrathiophene and its derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6907–6918. <https://doi.org/10.1039/C2JM14871D>

- Taylor, J., Brandbyge, M., & Stokbro, K. (2002). Theory of Rectification in Four Wires: The Role of Electrode Coupling. *Physical Review Letters*, 89, 138301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.138301>
- Troisi, A., & Orlandi, G. (2001). The hole transfer in DNA: calculation of electron coupling between close bases. *Chemical Physics Letters*, 344(5), 509–518. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00792-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00792-8)
- Troisi, A., & Orlandi, G. (2006). Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(11), 4065–4070. <https://doi.org/10.1021/jp055432g>
- Wang, L., Chen, W., Huang, C., Chen, Z.-K., & Wee, A. (2006). Ultrafast Electron Transfer from Oligo (p -phenylene-ethynylene)thiol to Gold. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110, 674–676. <https://doi.org/10.1021/jp056478c>
- Wartelle, C., Viruela, R., Viruela, P. M., Sauvage, F. X., Sallé, M., Ortí, E., Levillain, E., & Le Derf, F. (2003). First signals of electrochemically oxidized species of TTF and TTM-TTF: A study by in situ spectroelectrochemical FTIR and DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(20), 4672–4679. <https://doi.org/10.1039/b307552d>
- Yang, X., Li, Q., & Shuai, Z. (2007). Theoretical modelling of carrier transports in molecular semiconductors: Molecular design of triphenylamine dimer systems. *Nanotechnology*, 18, 424029. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/42/424029>
- Yin, S., Yi, Y., Li, Q., Yu, G., Liu, Y., & Shuai, Z. (2006). Balanced carrier transports of electrons and holes in silole-based compounds - A theoretical study. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(22), 7138–7143. <https://doi.org/10.1021/jp057291o>

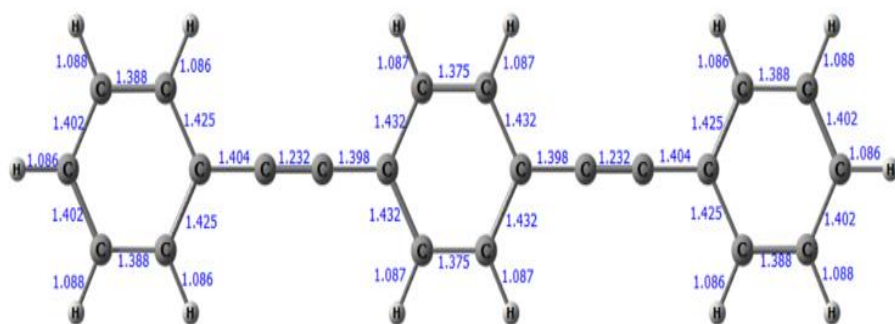
# THÔNG TIN BỔ SUNG



(a)

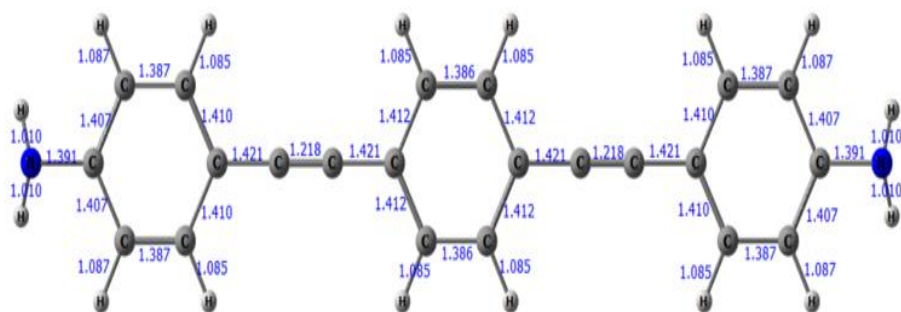


(b)

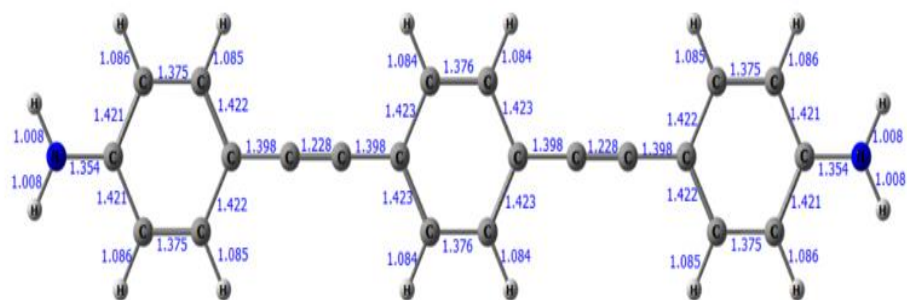


(c)

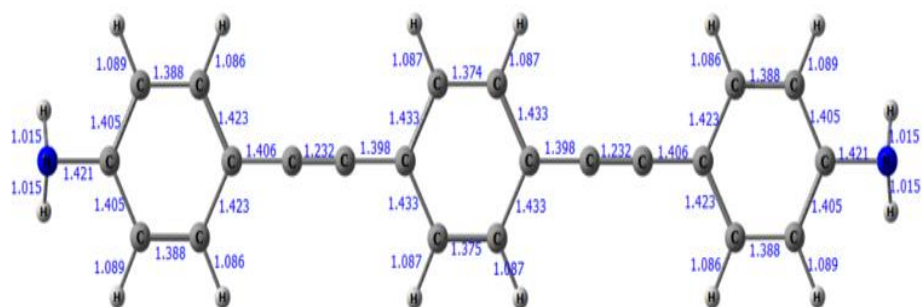
**Hình S1. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



(a)

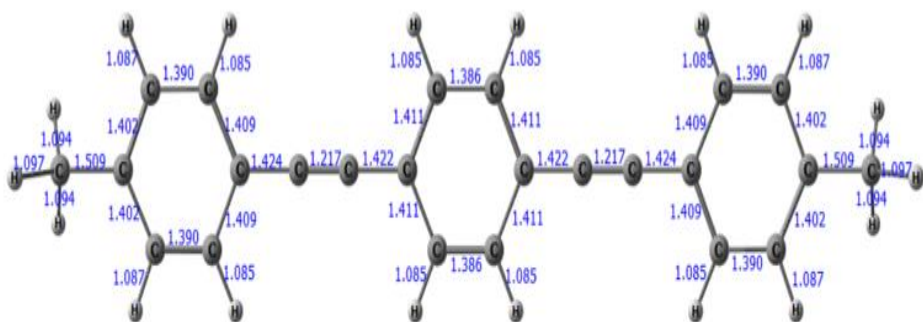


(b)

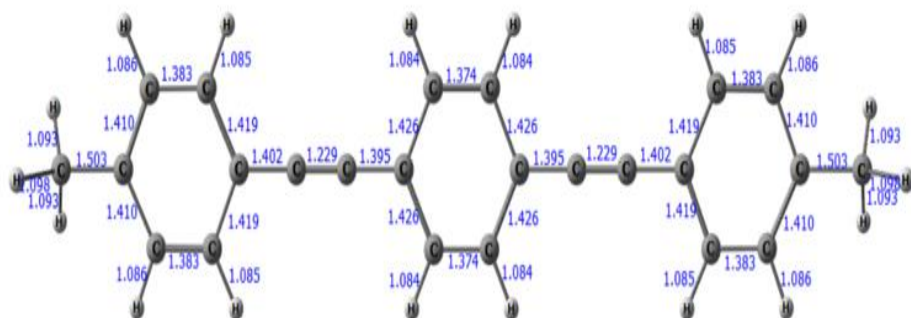


(c)

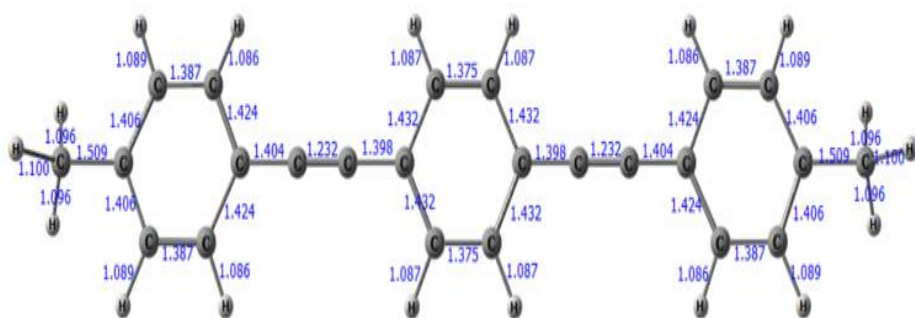
**Hình S2. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE-CH<sub>3</sub> ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



(a)

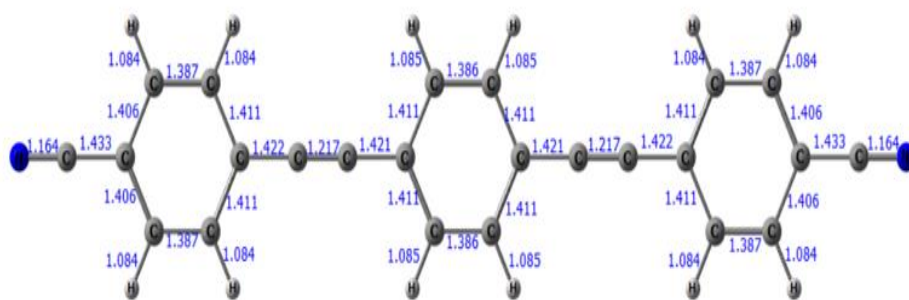


(b)

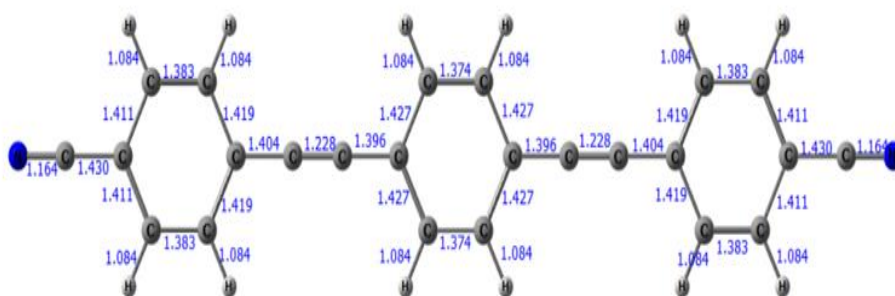


(c)

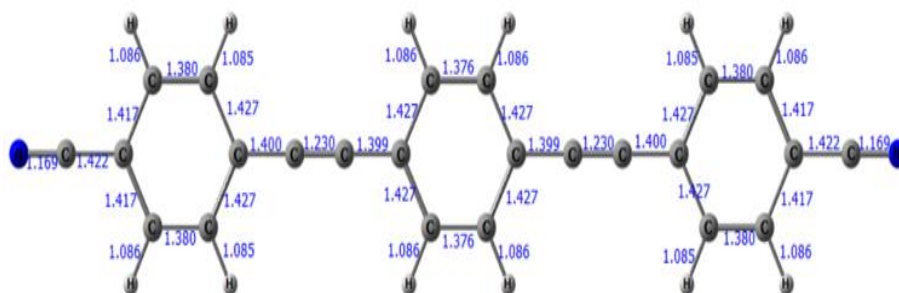
**Hình S3. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE-NH<sub>2</sub> ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



(a)

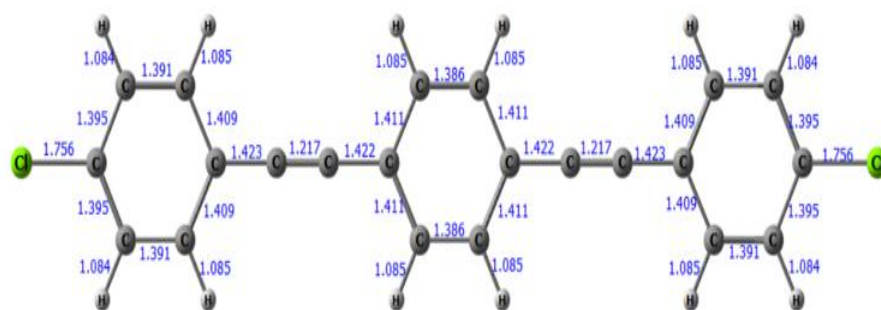


(b)

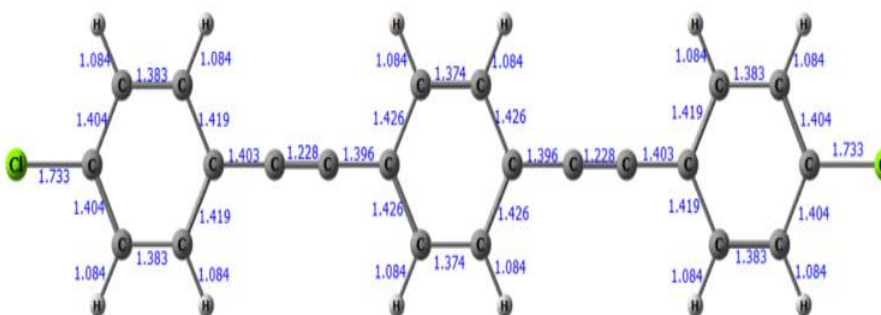


(c)

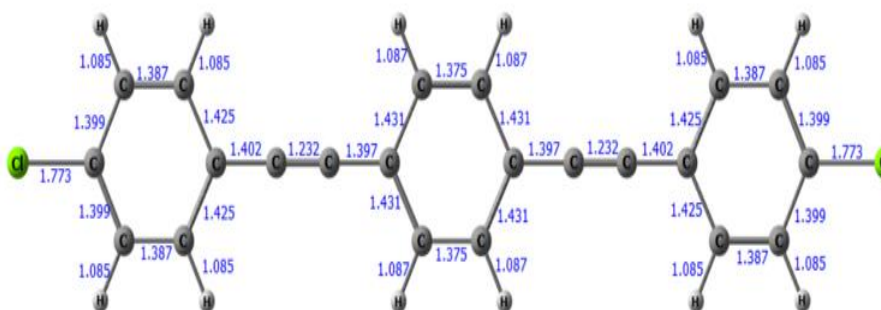
**Hình S4. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE-CN ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



(a)

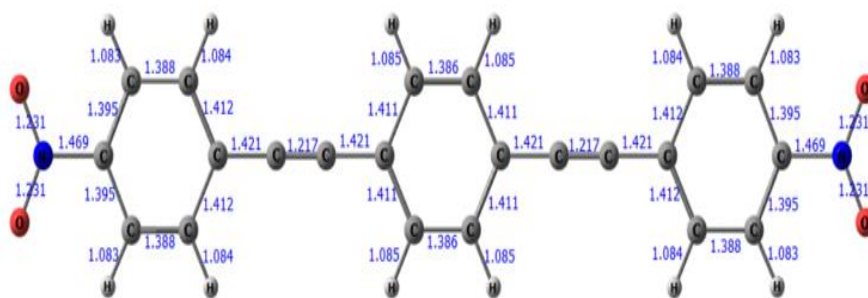


(b)

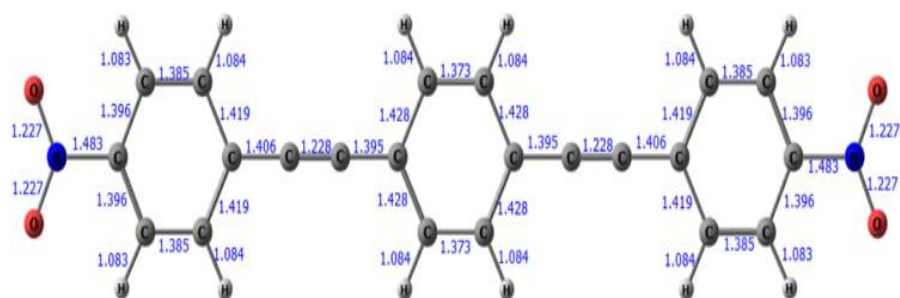


(c)

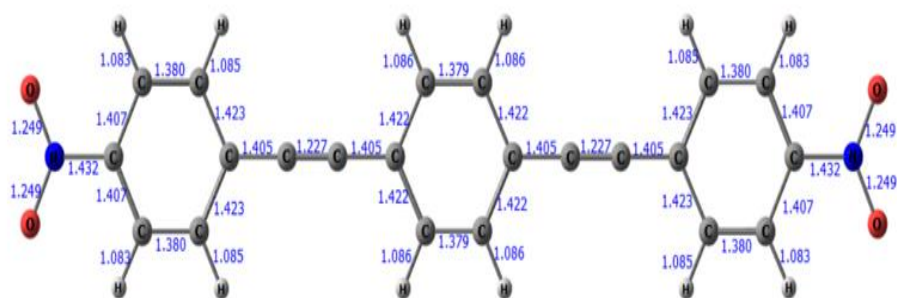
**Hình S5. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE-Cl ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



(a)

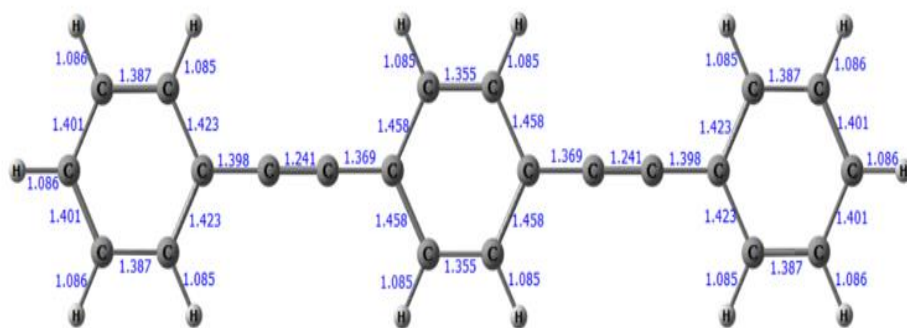


(b)

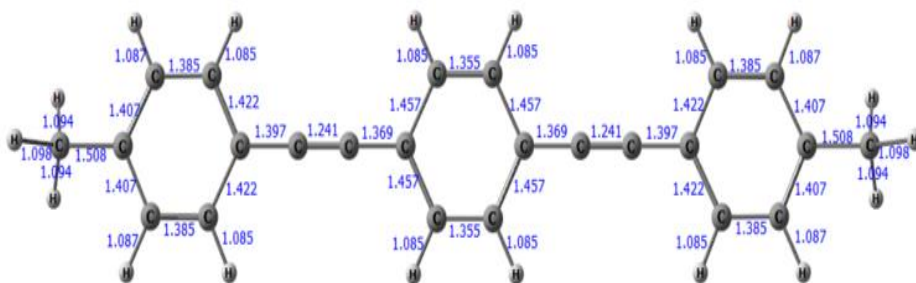


(c)

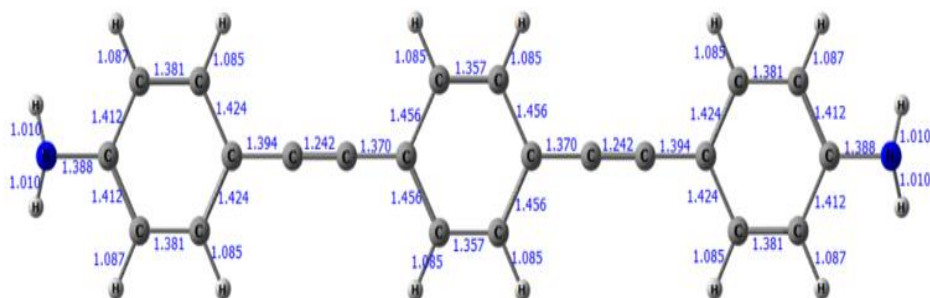
**Hình S6. Cấu trúc và độ dài liên kết của OPE-NO<sub>2</sub> ở trạng thái (a) trung hòa, (b) cation, (c) anion**



OPE

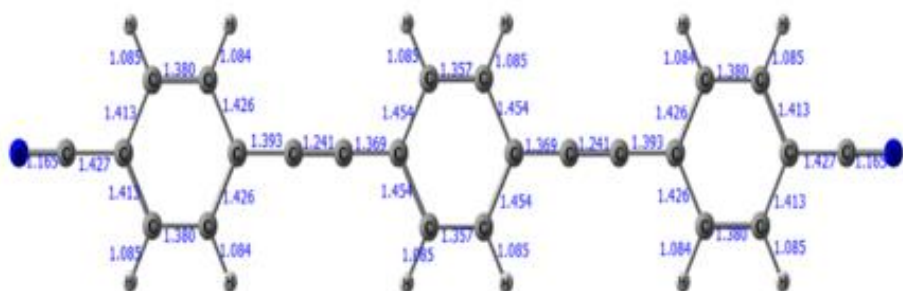


OPE-CH<sub>3</sub>

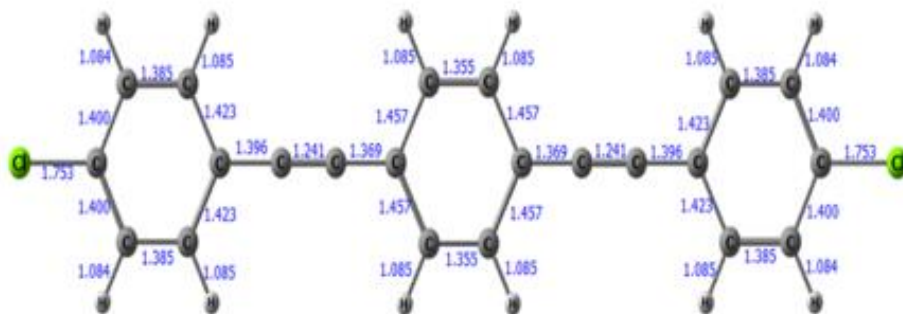


OPE-NH<sub>2</sub>

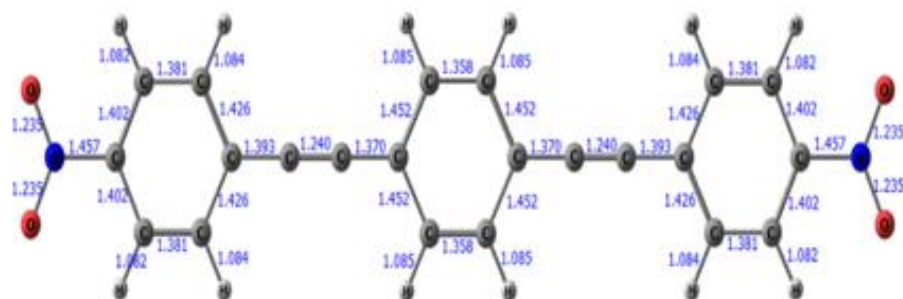
**Hình S7. Cấu trúc và độ dài liên kết của các chất OPE, OPE-CH<sub>3</sub> và OPE-NH<sub>2</sub> ở trạng thái triplet**



OPE-CN



OPE-Cl



OPE-NO<sub>2</sub>

**Hình S8. Cấu trúc và độ dài liên kết của các chất OPE-CN, OPE-Cl và OPE-NO<sub>2</sub> ở trạng thái triplet**

**Bảng S1. Khoảng cách dimer ( $D_{dimer}$ , Å), năng lượng tương tác ( $E_{int}$ , eV), tích phân trao đổi ( $t$ , meV) và tốc độ truyền điện tích ( $K$ ,  $s^{-1}$ ) trong các dung môi tương ứng**

| Dung môi            | Cấu trúc | $D_{dimer}$<br>(Å) | $E_{int}$<br>(eV) | $t_h$<br>(meV) | $t_e$<br>(meV) | $K_h$<br>( $s^{-1}$ ) | $K_e$<br>( $s^{-1}$ ) |
|---------------------|----------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Chloroform</b>   | <b>1</b> | 3.80-3.81          | 1.96              | 0.053          | 0.022          | $1.68 \times 10^{13}$ | $1.85 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>2</b> | 3.74-3.81          | 2.36              | 0.037          | 0.030          | $7.52 \times 10^{12}$ | $3.43 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>3</b> | 3.21-4.10          | 2.34              | 0.030          | 0.041          | $5.22 \times 10^{13}$ | $2.90 \times 10^{13}$ |
|                     | <b>4</b> | 3.77-3.78          | 2.32              | 0.056          | 0.003          | $2.65 \times 10^{13}$ | $3.05 \times 10^{10}$ |
|                     | <b>5</b> | 3.77-3.84          | 2.36              | 0.034          | 0.025          | $6.53 \times 10^{12}$ | $2.57 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>6</b> | 3.45-3.81          | 2.66              | 0.087          | 0.018          | $5.57 \times 10^{13}$ | $9.15 \times 10^{11}$ |
| <b>Acetonitrile</b> | <b>1</b> | 3.67-3.80          | 1.95              | 0.052          | 0.018          | $1.67 \times 10^{13}$ | $1.21 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>2</b> | 3.73-3.80          | 2.30              | 0.041          | 0.024          | $2.11 \times 10^{13}$ | $5.23 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>3</b> | 3.20-4.05          | 2.33              | 0.090          | 0.006          | $5.05 \times 10^{13}$ | $2.09 \times 10^{13}$ |
|                     | <b>4</b> | 3.75-3.76          | 2.36              | 0.050          | 0.002          | $2.11 \times 10^{13}$ | $2.60 \times 10^{10}$ |
|                     | <b>5</b> | 3.77-3.85          | 2.43              | 0.034          | 0.018          | $6.65 \times 10^{12}$ | $1.29 \times 10^{12}$ |
|                     | <b>6</b> | 3.45-3.80          | 2.70              | 0.090          | 0.033          | $6.30 \times 10^{13}$ | $3.03 \times 10^{12}$ |