



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.2025.1616>

NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN VÀ TÍNH CHẤT QUANG-ĐIỆN TỬ CỦA CARBAZOLE VÀ DẪN XUẤT THÔNG QUA TÍNH TOÁN HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

Nguyễn Đức Huy^{1,2}, Phạm Vũ Nhật² và Đặng Minh Triết^{2*}

¹Trường Đại học An Giang, Việt Nam

²Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ, Email: dmtriet@ctu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 07/8/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 20/8/2025; Ngày duyệt đăng: 25/8/2025

Tóm tắt

Nghiên cứu này khảo sát carbazole (a) và bốn dẫn xuất (b-e) ở mức DFT/TD-DFT nhằm làm rõ mối liên hệ cấu trúc và tính chất điện tử. Hình học ở trạng thái cơ bản Singlet (S_0) được tối ưu bằng TPSS/6-311++G(d,p) (không có tần số ảo), còn ở trạng thái Triplet (T_1) và các loài vỏ mở dùng UTPSS cùng bộ cơ sở tương ứng; phổ hấp thụ được mô phỏng bằng TD-DFT. Kết quả cho thấy nhóm dono-acceptor và vị trí gắn (2,7 so với 3,6; thay thế N-9 bằng Cl) đã điều chỉnh mạnh mẽ mức HOMO/LUMO, năng lượng kích thích E_{S_1} , E_{T_1} và chênh lệch singlet-triplet (ΔE_{S-T}). Hai xu hướng nổi bật: Thứ nhất, khi gắn nhóm thế tại vị trí 3,6 trên khung carbazole để tạo hệ D- π -A (chất c) thì sẽ làm giảm ΔE_{S-T} xuống 0,58 eV và gây dịch chuyển đỏ mạnh; Thứ hai, nhóm thế Cl có thể làm suy giảm độ liên hợp và chuyển điện tích nội phân tử ICT (chất e), trong khi chất d vẫn hấp thụ ở vùng khả kiến (~420 nm) với cường độ tăng. Những kết quả này gợi ý chiến lược tối ưu hóa vị trí và loại nhóm thế trên khung carbazole cho các ứng dụng quang điện tử.

Từ khóa: Carbazole; D- π -A, DFT, TD-DFT, HOMO/LUMO, E_{S_1}/E_{T_1} , ΔE_{S-T} , UV-Vis.

Trích dẫn: Nguyễn, Đ. H., Phạm, V. N., & Đặng, M. T. (2025). Nghiên cứu độ bền và tính chất quang-điện tử của carbazole và dẫn xuất thông qua tính toán hóa học lượng tử. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(04S), 480-494. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.04S.2025.1616>
Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

INVESTIGATE THE STABILITY AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF CARBAZOLE AND ITS DERIVATIVES USING QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Nguyen Duc Huy^{1,2}, Pham Vu Nhat², and Dang Minh Triet^{2*}

¹An Giang University, Vietnam

²Can Tho University, Vietnam

*Corresponding author, Email: dmtriet@ctu.edu.vn

Article history

Received: 07/8/2025; Received in revised form: 20/8/2025; Accepted: 25/8/2025

Abstract

DFT/TD-DFT calculations were employed to clarify the relationship between molecular structure and electronic properties of carbazole and four derivatives. Ground-state singlet (S_0) geometries were optimized with TPSS/6-311++G(d,p) (no imaginary frequencies), while triplet-state (T_1) and other open-shell species were treated with UTPSS using the same basis set; absorption spectra were simulated via TD-DFT. The computed results show that donor–acceptor groups and substituent positions (2,7 versus 3,6; N-9 substitution by Cl) strongly modulate the HOMO/LUMO levels, the first singlet and triplet excitation energies (E_{S1} , E_{T1}), and the singlet–triplet energy gap (ΔE_{S-T}). Overall, introducing substituents at the 3,6-positions of the carbazole core to form a D– π –A system (compound c) reduces ΔE_{S-T} to 0.58 eV and produces a pronounced red shift. In addition, the Cl substituent can diminish conjugation and intramolecular charge transfer (compound e), whereas compound d still absorbs in the visible region (~420 nm) with enhanced intensity. These findings suggest that carefully choosing both the position and nature of substituents on the carbazole scaffold is an effective strategy for optimizing materials for optoelectronic applications.

Keywords: Carbazole; D– π –A, DFT, TD-DFT, HOMO/LUMO, E_{S1}/E_{T1} , ΔE_{S-T} , UV-Vis.

1. Giới thiệu

Tính toán hóa học lượng tử ngày càng khẳng định vai trò quan trọng trong nghiên cứu và phát triển vật liệu hữu cơ tiên tiến, nhờ khả năng dự báo và điều chỉnh các đặc tính cấu trúc, điện tử và quang học ở mức độ nguyên tử và phân tử (Bernardo & cs., 2010; Bingul & cs., 2019; Shi & cs., 2010). Khác với các phương pháp thực nghiệm truyền thống vốn đòi hỏi nhiều chi phí và thời gian, các phương pháp tính toán hiện đại như lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) và lý thuyết phiếm hàm mật độ phụ thuộc thời gian (TD-DFT) cho phép mô phỏng chi tiết các tính chất điện tử, cấu trúc và quang học của vật liệu một cách chính xác và hiệu quả (Ballav & Biswas, 2003; Davidge, 1959; Rogers & Corson, 1947). Đặc biệt, đối với các hệ phân tử π liên hợp như carbazole và dẫn xuất của nó, khả năng kiểm soát mức năng lượng HOMO-LUMO thông qua việc gắn các nhóm thế donor và acceptor vào các vị trí chiến lược trên khung vòng thơm có ý nghĩa quyết định trong thiết kế vật liệu cho các ứng dụng điện tử hữu cơ và quang điện tử (Guo & cs., 2013; Hlel & cs., 2015; Meerholz & cs., 1994).

Carbazole, hợp chất dị vòng thơm với cấu trúc ba vòng (hai vòng benzene nối với vòng pyrrole), nổi bật nhờ độ bền nhiệt cao, khả năng vận chuyển điện tích hiệu quả và sự linh hoạt trong việc biến đổi cấu trúc hoá học. Chính nhờ những đặc điểm ưu việt này, carbazole được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng công nghệ hiện đại như diode phát sáng hữu cơ (OLED), transistor hiệu ứng trường hữu cơ (OFET) và pin mặt trời hữu cơ (OPVs) (Garza & cs., 2014; Lakhera, Devlal, & cs., 2022; Lakhera & cs., 2023; Rana & Chowdhury, 2020). Tuy nhiên, hiện nay vẫn chưa có nhiều nghiên cứu lý thuyết toàn diện khai thác sâu sắc mối tương quan cấu trúc–tính chất điện tử thông qua mô hình lượng tử.

Nghiên cứu này tập trung khảo sát carbazole và bốn dẫn xuất thông qua các phương pháp DFT và TD-DFT, nhằm làm rõ mối liên hệ giữa cấu trúc phân tử với các đặc trưng điện tử và quang học quan trọng. Chúng tôi tập trung khảo sát các vị trí 2,7; 3,6 và N-9 trên khung carbazole vì đây là những vị trí đối xứng hoặc đặc thù, có ảnh hưởng trực tiếp đến độ liên hợp, hiệu ứng ICT cũng như vận chuyển điện tích (Garza & cs., 2014; Meerholz & cs., 1994), trong khi các vị trí khác chưa được xem xét nhằm đảm bảo trọng tâm nghiên cứu Cụ thể, nghiên cứu phân tích sự ảnh hưởng của nhóm thế donor (N,N-dimethylamino) và nhóm acceptor ($-\text{NO}_2$), cũng như việc thay thế tại vị trí N-9 bằng Clo đến các đặc tính điện tử then chốt như mức năng lượng HOMO/LUMO, năng lượng kích thích ở trạng thái singlet (E_{S1}), triplet (E_{T1}), và chênh lệch năng lượng singlet–triplet (ΔE_{S-T}). Kết quả từ nghiên cứu này không chỉ góp phần làm sáng tỏ cơ chế điều chỉnh tính chất quang điện tử mà còn cung cấp cơ sở lý thuyết quan trọng để phát triển các vật liệu hữu cơ hiệu suất cao phục vụ các ứng dụng trong công nghệ tiên tiến (Becke, 1993; Hehre & cs., 1972; Lee & cs., 1988).

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1 Các phương pháp khảo sát cấu trúc và tính chất điện tử

a. Tối ưu hóa và tính toán cấu trúc điện tử

Tất cả phép tính ở pha khí được thực hiện bằng Gaussian 16 (Frisch & cs., 2016), sử dụng Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). Tối ưu hình học áp dụng hàm trao đổi–tương quan TPSS với bộ cơ sở 6-31G(d,p) (Hehre & cs., 1972), nhằm thu được hình học cân bằng và các tham số điện tử đặc trưng của phân tử. Bên cạnh đó, TD-DFT (Barone & cs., 2002; Gross & cs., 2005) được dùng để xác định các mức kích thích đơn–đơn; phép tần số dao động điều hòa ở cùng mức lý thuyết được tính để kiểm tra cực tiểu thật và trích xuất các đại lượng nhiệt động học (Huong & cs., 2015). Với hệ vô mớ (cation, anion), sử dụng TPSS cùng bộ cơ sở tương ứng để dự đoán hình học và

đặc trưng điện tử liên quan đến dẫn truyền điện tích của hệ π -liên hợp. TPSS cho độ ổn định tốt hơn về hình học và năng lượng trong cả trạng thái singlet và triplet. Do đó, chúng tôi lựa chọn TPSS/6-311++G(d,p) vì cân bằng giữa độ chính xác, chi phí tính toán, và khả năng mô tả tốt liên hợp π ((Jacquemin & cs., 2009)

b. Khảo sát phổ UV-Vis

Phổ hấp thụ được mô phỏng bằng TD-DFT trong Gaussian, một phương pháp cân bằng tốt giữa độ chính xác và chi phí tính toán khi dự đoán trạng thái kích thích của phân tử hữu cơ. Quy trình triển khai: Tối ưu S_0 bằng DFT để có hình học đầu vào ở năng lượng thấp nhất; Thực hiện TD-DFT để thu các trạng thái kích thích (singlet/triplet), từ đó trích xuất λ_{max} , $E_{excitation}$ và cường độ dao động; Phân tích các giá trị thu được để đánh giá bản chất $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ hoặc ICT của từng dải hấp thụ; áp dụng mô hình dung môi PCM để đánh giá ảnh hưởng môi trường (sử dụng dung môi nước) đến vị trí, cường độ dải hấp thụ và so khớp với phổ thực nghiệm.

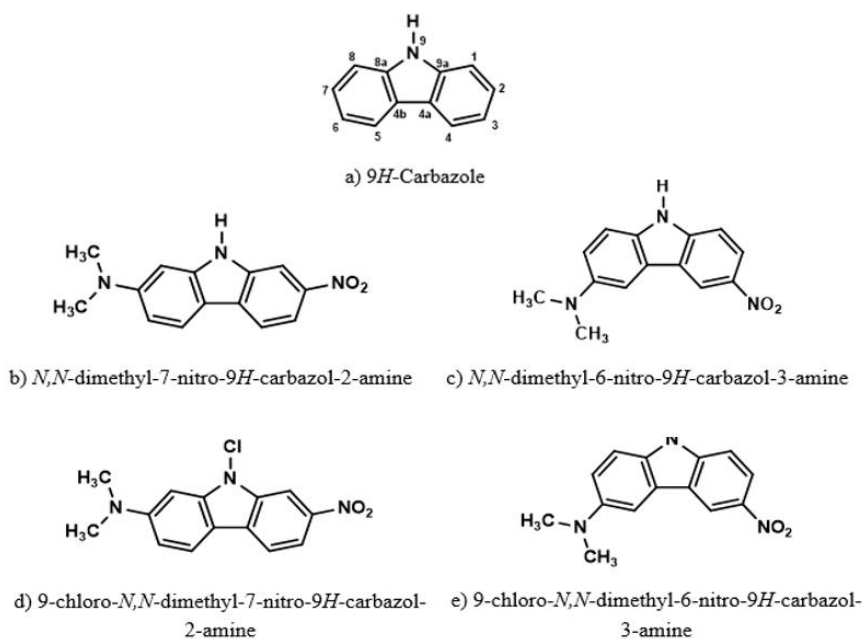
c. Khảo sát năng lượng HOMO–LUMO

Năng lượng các orbital biên được xác định sau khi tối ưu hình học bằng DFT/TPSS với 6-311++G(d,p) để đảm bảo cấu hình bền vững và giá trị năng lượng đáng tin cậy cho từng hợp chất (Becke, 1993; Hehre & cs., 1972; Lee & cs., 1988). Khe năng lượng được tính theo công thức:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Trong đó, ΔE nhỏ hàm ý hệ dễ kích thích (bước sóng dài), còn ΔE lớn tương ứng hấp thụ ở năng lượng cao (bước sóng ngắn). Ngoài trị số tuyệt đối, việc quan sát phân bố không gian của HOMO/LUMO giúp nhận diện xu hướng ICT, qua đó liên hệ trực tiếp với hành vi hấp thụ/phát xạ và dẫn truyền điện tích của vật liệu.

2.2 Chuẩn bị dữ liệu và tiến hành chạy bằng các chương trình trên máy tính



Hình 1. Cấu trúc hóa học dạng phẳng của carbazole và các dẫn xuất

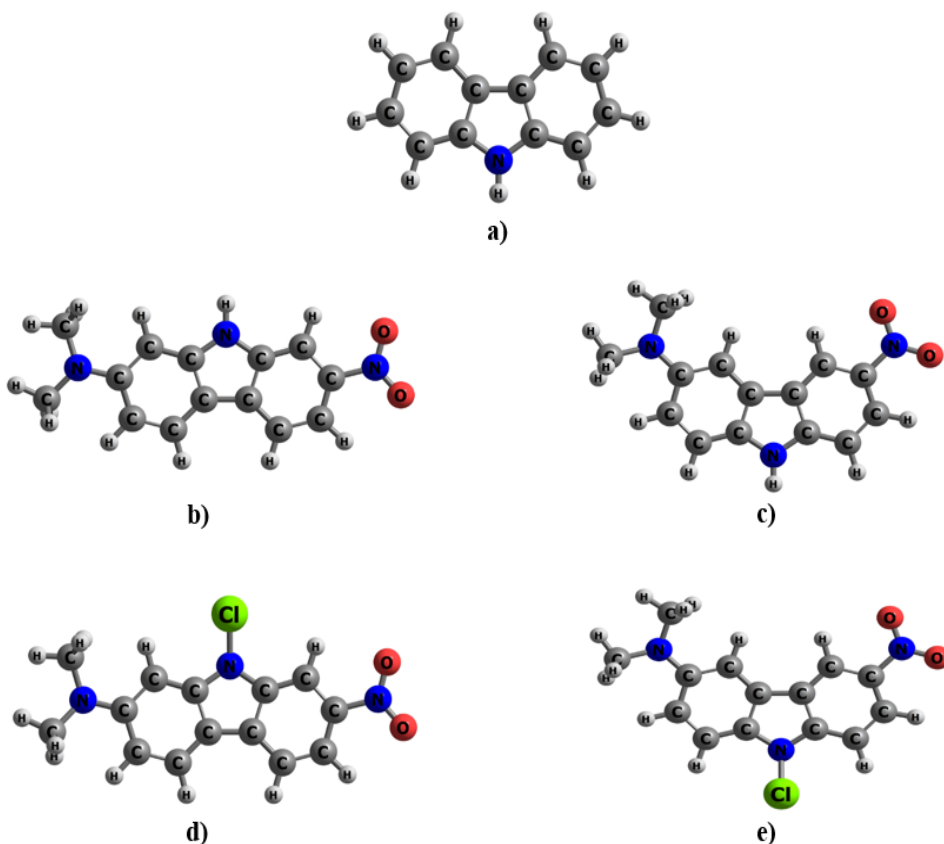
Ban đầu, chúng tôi vẽ cấu trúc, thiết lập tệp đầu vào của các chất ở trạng thái trung hòa, cation và anion tương ứng. Sau khi vẽ, chúng tôi thiết lập để chạy bằng Gaussian để lấy tọa độ của các cấu trúc.

Tiếp đến thiết lập lệnh đầu với lệnh các lệnh tối ưu hóa cấu trúc và tính tần số, lưu ý chỉnh độ bội spin điện tích, tọa độ tùy vào từng chất khảo sát, riêng đối với việc khảo sát tính quang phi tuyến, tệp đầu vào có thêm thông số bước sóng. Các phép tính phân tử được thực hiện trong pha khí theo khuôn khổ lý thuyết hàm mật độ (DFT) và chạy bằng các. Hình học được tối ưu ở mức DFT với hàm TPSS kết hợp bộ hàm cơ sở 6-311G++(d,p), bước sóng sử dụng để khảo sát tính quang phi tuyến là 1064 nm.

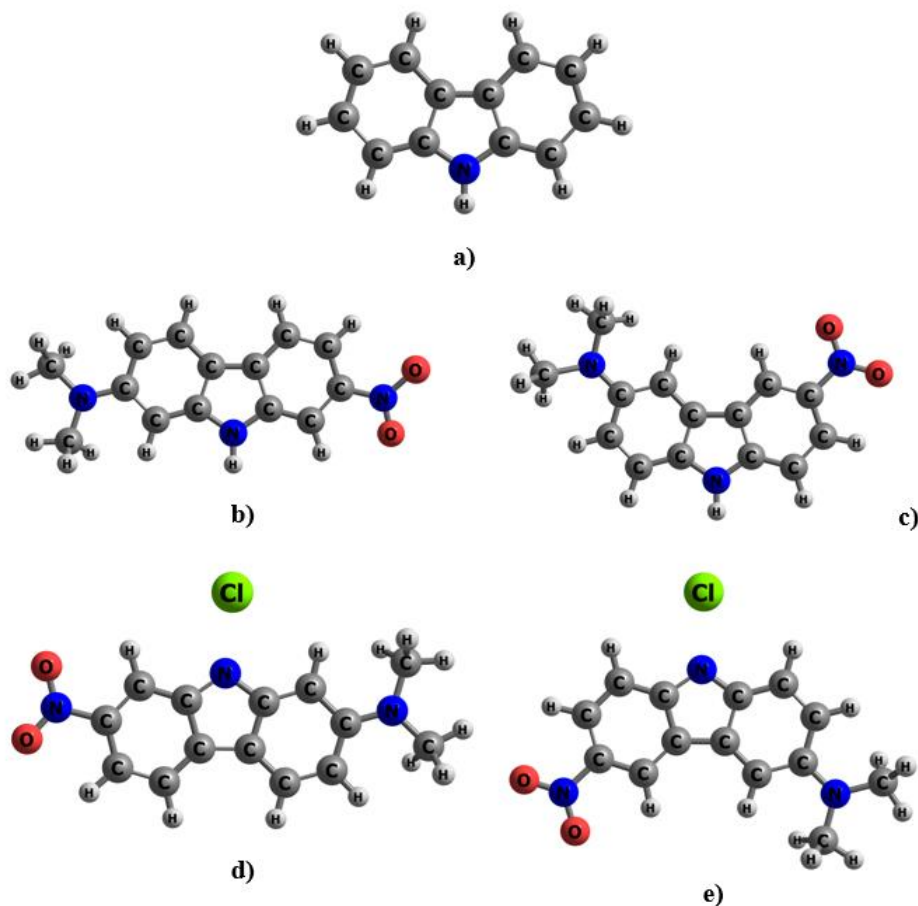
3. Kết quả và thảo luận

a. Cấu trúc điện tử của các hợp chất

Toàn bộ hệ được tối ưu hình học và kiểm tra bằng tính toán tần số dao động điều hòa; các phép tính sử dụng hàm TPSS kết hợp bộ cơ sở 6-311++G(d,p). Cách tiếp cận này đã được chứng minh là đáng tin cậy khi khảo sát cấu trúc và các đặc trưng vận chuyển điện tích của vật liệu bán dẫn hữu cơ (Tao & cs., 2003). Kết quả tần số cho thấy không có tần số ảo ở mọi cấu trúc tối ưu, qua đó khẳng định các nghiệm tìm được tương ứng với cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng. Trong tập hợp nghiên cứu, a là carbazole, còn b, c, d, e là các dẫn xuất khung carbazole như minh họa ở **Hình 1**. Hình học của các chất tại trạng thái cơ bản singlet (S_0) và trạng thái kích thích triplet (T_1) lần lượt được trình bày trong **Hình 2** và **Hình 3**.



Hình 2. Cấu trúc của a,b,c,d và e ở trạng thái cơ bản singlet (S_0) theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G (d,p).



Hình 3. Cấu trúc của a,b,c,d và e ở trạng thái triplet (T_1) theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G (d,p).

Bảng 1 trình bày các góc nhị diện giữa nhóm cho điện tử ($(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$) và khung carbazole, cũng như giữa nhóm nhận điện tử ($-\text{NO}_2$) và carbazole trong ba trạng thái điện tích (trung hòa, cation, anion). Việc khảo sát các góc này cung cấp chỉ báo định lượng về mức độ liên hợp π giữa các nhóm thế và hệ khung, qua đó cho phép suy luận xu hướng phân bố mật độ electron, ổn định hình học và các đặc trưng điện tử tương ứng.

Đối với nhóm $-\text{NO}_2$, khi phân tích bốn dẫn xuất carbazole (b, c, d, e) ở trạng thái cơ bản và mở rộng sang cả ba trạng thái điện tích, ghi nhận rằng các góc nhị diện đều rất nhỏ, dao động trong khoảng $0,00-1,02^\circ$. Giá trị gần như bằng không này cho thấy nhóm NO_2 duy trì đồng phẳng gần hoàn toàn với vòng thơm, hàm ý liên hợp mạnh giữa acceptor và hệ π -liên hợp của khung carbazole. Kết quả này đồng thời cho thấy dòng phân bố mật độ electron từ khung chính đến nhóm nhận được thuận lợi, góp phần duy trì cộng hưởng ổn định. Từ đó có thể kết luận rằng góc tại $-\text{NO}_2$ không phải là yếu tố quyết định gây ra sai khác đáng kể trong các tính chất điện tử giữa các dẫn xuất nêu trên.

Ngược lại, với donor ($(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$), sự khác biệt theo mô thức gắn thể hiện rõ rệt. Ở trạng thái trung hòa, các dẫn xuất gắn donor tại vị trí 2,7 (b và d) thể hiện góc nhị diện nhỏ hơn (xấp xỉ $7-8^\circ$), phản ánh mức đồng phẳng tương đối tốt giữa donor và khung π , từ đó tăng cường liên hợp. Trái lại, khi donor ở vị trí 3,6 (c và e), góc tăng lên $13-17^\circ$, cho thấy vận xoắn rõ của donor ra khỏi mặt phẳng liên hợp.

Khi chuyển sang các trạng thái mang điện, xu hướng biến thiên càng trở nên nổi bật. Ở cation, cả bốn dẫn xuất có xu hướng phẳng hóa vùng donor- π đáng chú ý, c và e đạt góc xấp xỉ 0° , phản ánh thích nghi hình học mạnh giúp hệ phân tử ổn định hơn sau ion hóa. Trái lại, ở anion, quan sát xu hướng đảo chiều: các hợp chất b và c tăng góc nhị diện donor- π lên khoảng 60° , biểu thị đẩy tĩnh điện đáng kể giữa donor giàu electron và khung π vốn cũng đang thừa mật độ electron, qua đó gián đoạn liên hợp và tạo phân cực nội phân tử mạnh. Ngược lại, d và e (mang Cl tại N9) vẫn giữ được góc nhỏ hơn ($2-10^\circ$); điều này được giải thích bởi hiệu ứng cảm ứng âm (-I) nhẹ của Cl, giúp giảm mật độ electron quanh donor, từ đó hạn chế đẩy Coulomb và duy trì đồng phẳng tốt hơn ngay cả trong môi trường anion giàu electron.

Bảng 1. Góc nhị diện, moment lưỡng cực (Debye) của các chất nghiên cứu ở trạng thái cơ bản (S_0), trạng thái triplet (T_1) và trạng thái mang điện tích (anion, cation) ở mức lý thuyết TPSS/6-311++G (d,p).

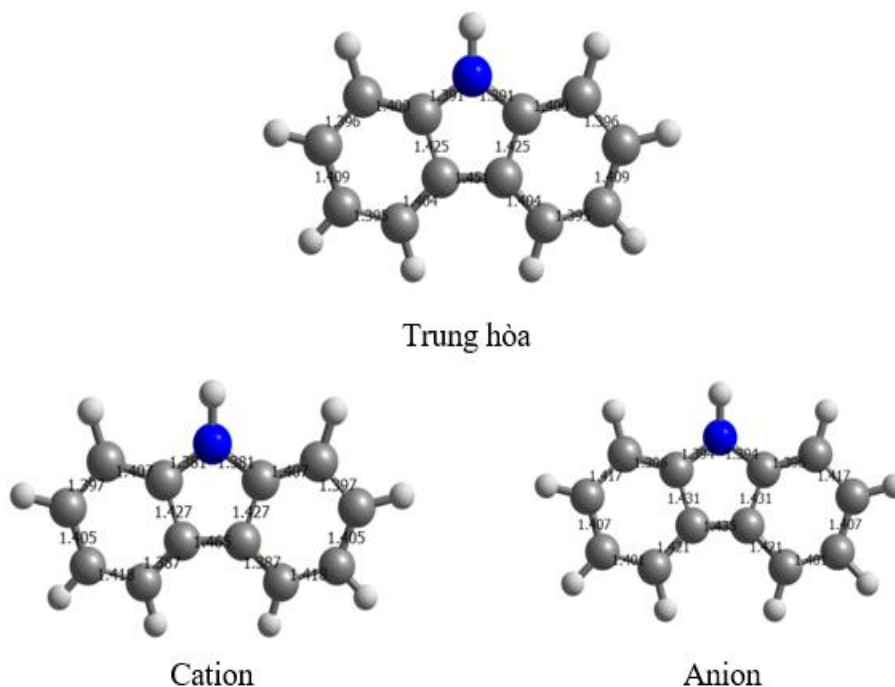
Trạng thái S_0	Góc nhị diện ($^\circ$) giữa khung π -Donor				
	b	c	d	e	
Trung hòa	8,634	17,016	7,045	13,886	
Cation	6,438	0,384	7,028	0,006	
Anion	60,958	60,103	9,897	2,916	
Trạng thái S_0	Góc nhị diện ($^\circ$) giữa khung π -Acceptor				
	b	c	d	e	
Trung hòa	0,025	0,002	0,657	0,45	
Cation	0,281	0,085	0,651	0,026	
Anion	0,031	0,005	1,022	0,024	
Trạng thái S_0	Moment lưỡng cực				
	a	b	c	d	e
μ trung hòa	1,686	10,319	8,320	10,410	7,384
μ cation	1,677	15,382	13,364	15,655	12,584
μ anion	4,244	15,782	15,312	12,471	11,495
Trạng thái T_1	Moment lưỡng cực				
Góc nhị diện trung hòa	0°	$0,256^\circ$	$-0,184^\circ$	$0,016^\circ$	$0,005^\circ$
μ trung hòa	1,605	16,708	8,320	13,283	12,341

Các dữ liệu ở **Bảng 2** tổng hợp độ dài liên kết (trừ liên kết C-H) của các hệ khảo sát trong ba trạng thái điện tích (trung hòa, cation, anion), cung cấp cơ sở định lượng để phân tích tương quan cấu trúc-tính chất điện tử của carbazole và các dẫn xuất. Ở trạng thái trung hòa, các liên kết C-C trên khung thơm dao động trong khoảng 1,39–1,45 Å, phản ánh phân bố cộng hưởng ổn định và một hệ π liên hợp liên tục. Khi ion hóa dương hình thành cation, liên kết C-C rút ngắn nhẹ (khoảng 1,38–1,44 Å, rõ ở các dẫn xuất b-e). Ngược lại, ở trạng thái anion, các liên kết C-C giãn nhẹ trở lại (1,39–1,46 Å). Liên kết C-N biến thiên trong 1,36–1,49 Å tùy trạng thái điện tích: ở trạng thái cation, liên kết C-N có xu hướng ngắn hơn trung hòa (liên kết bền hơn, phân cực donor-khung giảm); ở anion, liên kết C-N kéo dài, đặc biệt ở b, c và e, cho thấy sự xen phủ orbital suy giảm trong môi trường giàu electron quanh donor và do đó mật độ liên kết giảm. Đối với nhóm nitro, liên kết N-O trong trung hòa xấp xỉ 1,24 Å, điển hình cho liên kết đôi cộng hưởng $N \leftrightarrow O$; khi chuyển sang anion, liên kết N-O kéo giãn (~1,28–

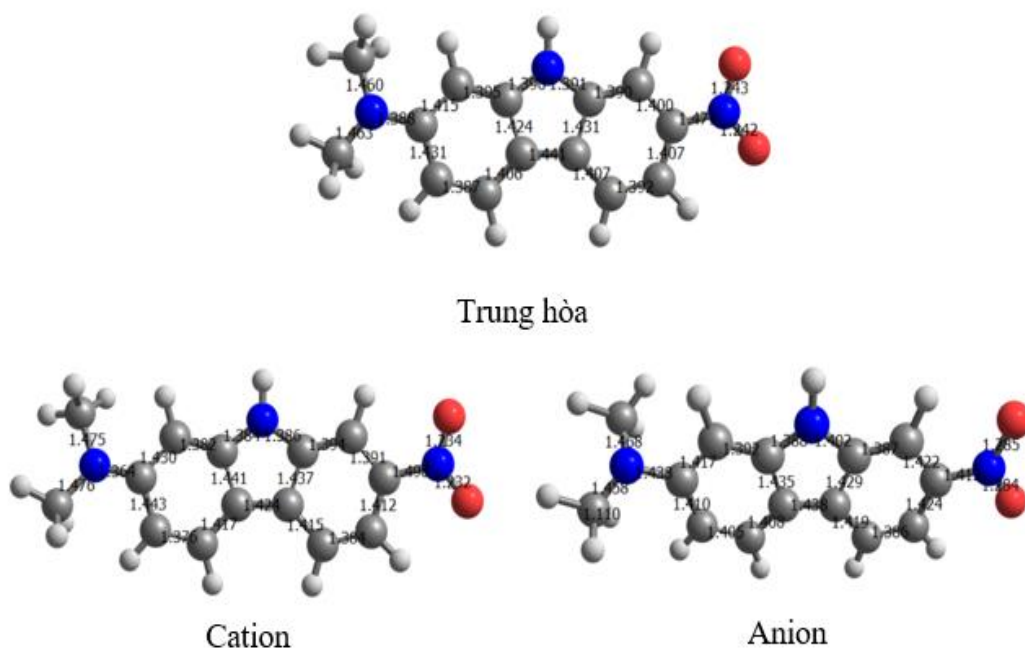
1,29 Å ở b và c), cho thấy đẩy electron vào acceptor $-\text{NO}_2$, làm suy yếu cộng hưởng π và giảm vai trò nhận electron của nhóm này trong mô hình $\text{D}-\pi-\text{A}$. Ở các dẫn xuất mang Cl tại N9 (d, e), liên kết $\text{C}-\text{Cl}$ duy trì 1,71–1,74 Å ở trung hòa/cation nhưng kéo giãn mạnh lên 2,61–2,66 Å trong anion, phản ánh suy giảm chồng lấp $\text{C}-\text{Cl}$ dưới tác động của mật độ âm dư thừa và ảnh hưởng lập thể của Cl (bán kính lớn), từ đó làm giảm ổn định cấu trúc anion và tiềm ẩn nguy cơ đứt liên kết.

Bảng 2. Độ dài của các loại liên kết trong phân tử của các chất khảo sát

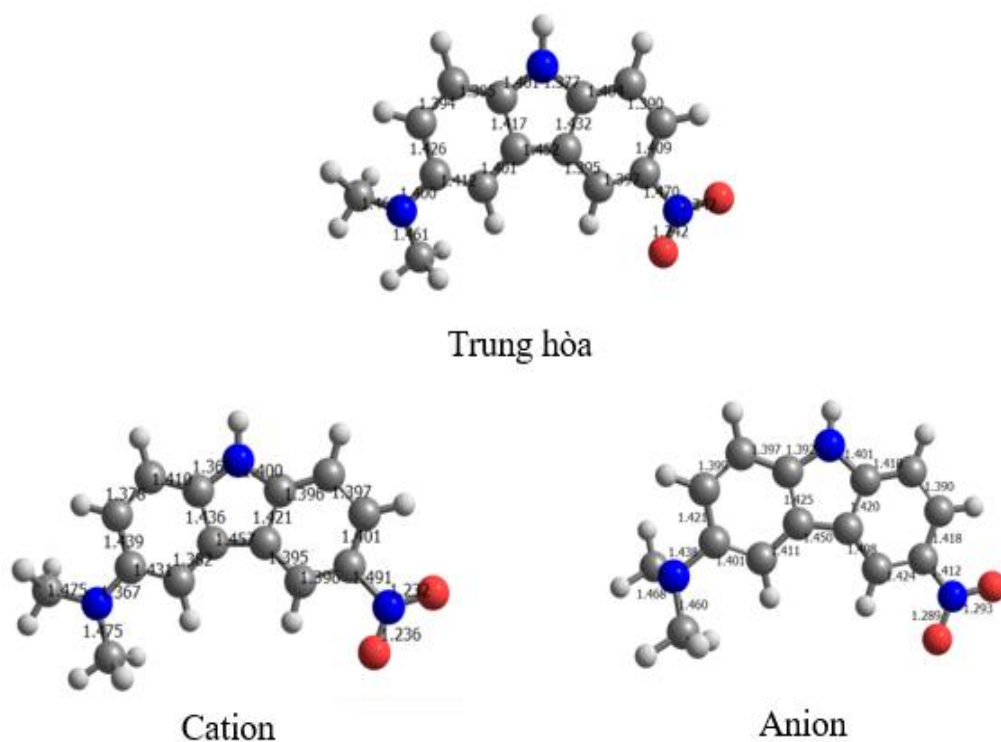
Chất		Độ dài liên kết (Å) Liên kết			
		C-C	C-N	N-O	C-Cl
a	Trung hòa	1,40-1,45	1,39		
	Cation	1,39-1,47	1,38		
	Anion	1,40-1,44	1,39		
b	Trung hòa	1,39-1,44	1,39-1,47	1,24	
	Cation	1,38-1,44	1,36-1,49	1,23	
	Anion	1,39-1,44	1,39-1,47	1,28	
c	Trung hòa	1,39-1,45	1,38-1,47	1,24	
	Cation	1,38-1,46	1,37-1,49	1,23	
	Anion	1,39-1,45	1,39-1,47	1,29	
d	Trung hòa	1,39-1,44	1,38-1,47	1,24	1,73
	Cation	1,39-1,44	1,36-1,48	1,23	1,71
	Anion	1,39-1,45	1,38-1,46	1,25	2,61
e	Trung hòa	1,39-1,45	1,39-1,47	1,24	1,74
	Cation	1,38-1,46	1,37-1,49	1,23	1,71
	Anion	1,39-1,46	1,37-1,47	1,25	2,66



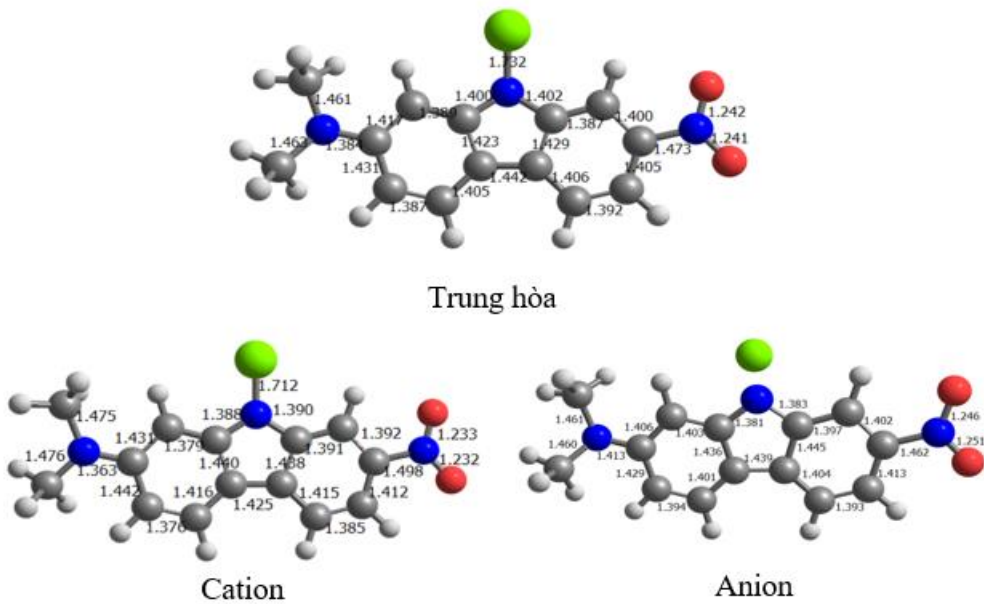
Hình 4. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của chất a (trung hòa, cation, anion) ở trạng thái cơ bản singlet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).



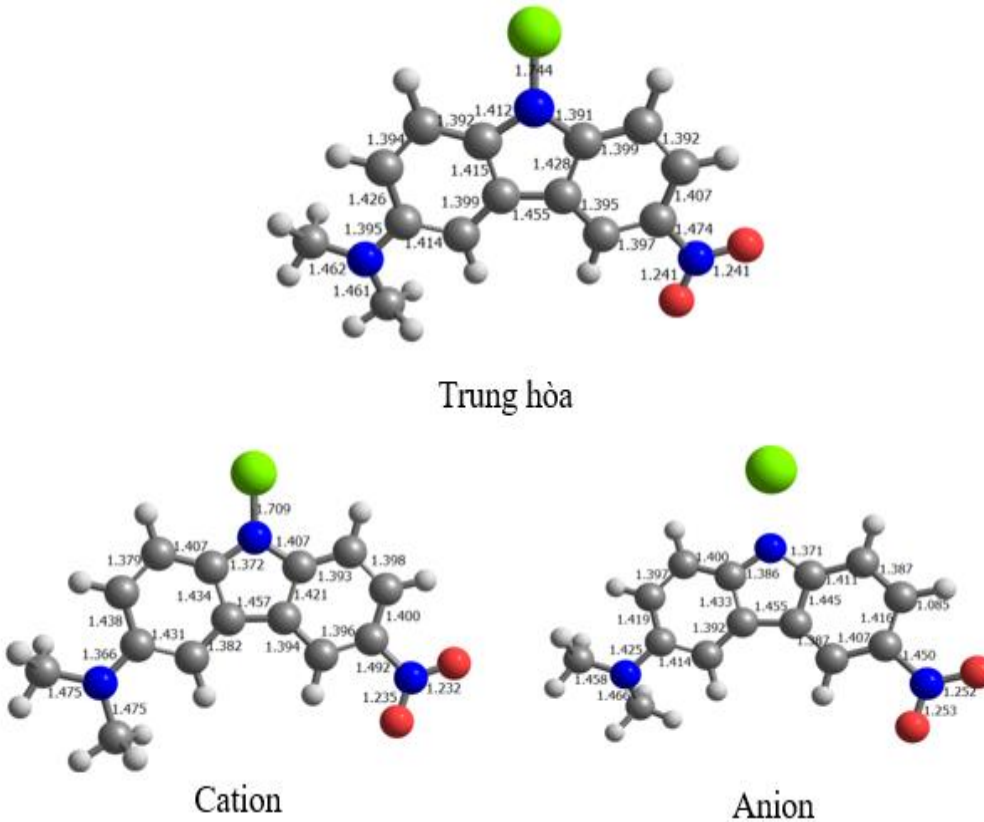
Hình 5. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của chất b (trung hòa, cation, anion) ở trạng thái cơ bản singlet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).



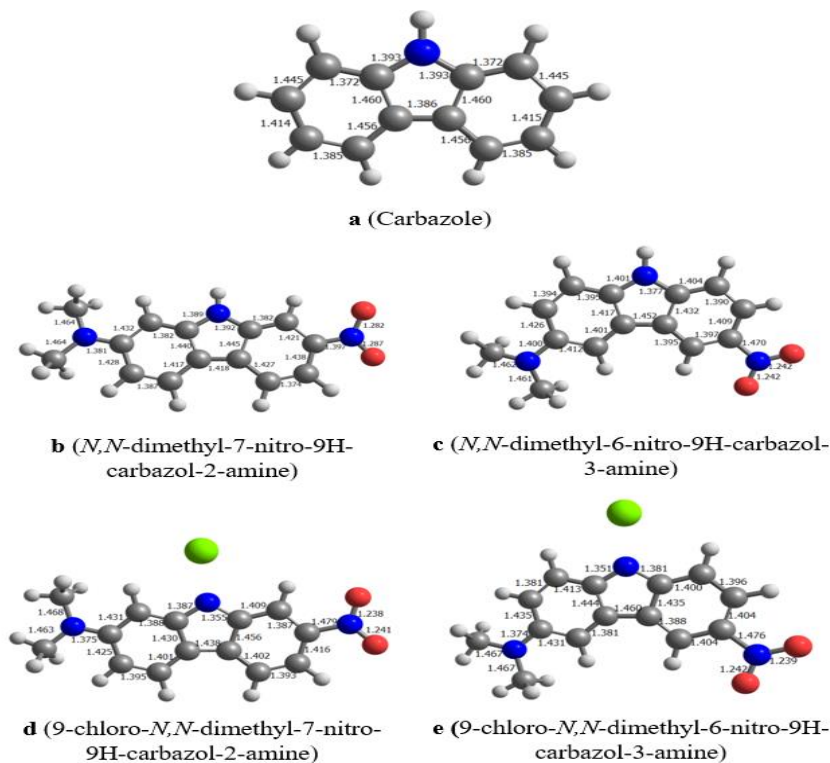
Hình 6. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của chất c (trung hòa, cation, anion) ở trạng thái cơ bản singlet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).



Hình 7. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của chất **d** (trung hòa, cation, anion) ở trạng thái cơ bản singlet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).



Hình 8. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của chất **e** (trung hòa, cation, anion) ở trạng thái cơ bản Singlet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).



Hình 9. Cấu trúc tối ưu và độ dài liên kết của các chất a, b, c, d và e ở trạng thái triplet theo mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p).

b. Năng lượng HOMO –LUMO, năng lượng kích thích ở trạng thái singlet và triplet của các hợp chất của carbazole và dẫn xuất

Năng lượng HOMO, LUMO và mức triplet E_{T1} tại mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p), cùng với năng lượng trạng thái kích thích singlet E_{S1} tại mức TPSS/6-311++G(d,p) và độ chênh lệch E_{S-T} . Các kết quả cho thấy họ dẫn xuất carbazole biểu hiện sự điều chỉnh đáng kể về thông số điện tử–quang học dưới tác động của nhóm thế. Ở hợp chất nền carbazole (a), khoảng cách HOMO–LUMO đạt 3,43 eV, đi kèm $E_{S1}=4,097$ eV, phản ánh độ bền điện tử cao, hấp thụ chủ yếu ở vùng tử ngoại và xu hướng khó chuyển trạng thái, đặc trưng của hệ π liên hợp ít phân cực.

Khi gắn nhóm hút $-\text{NO}_2$ và nhóm đẩy $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, khoảng HOMO–LUMO giảm xuống 1,57–1,84 eV; đồng thời E_{S1} giảm và ΔE_{S-T} nhỏ đi theo quy luật: $-\text{NO}_2$ hạ LUMO, còn $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nâng HOMO. Cụ thể, năng lượng kích thích của b, c, d, e lần lượt là 2,124; 1,663; 2,134; 2,486 eV, tương ứng λ hấp thụ trong khoảng 746–499 nm, dịch chuyển phổ về đỏ từ cận hồng ngoại đến vùng khả kiến (đỏ–cam–vàng–lục). Xu thế này nhất quán với báo cáo thực nghiệm gần đây về các dẫn xuất carbazole, trong đó điều chỉnh hợp lý nhóm hút/đẩy cho phép dịch chuyển phổ theo yêu cầu ứng dụng (González-Ruiz & cs., 2022). Từ góc độ định hướng vật liệu, a với khoảng cách HOMO–LUMO lớn và E_{S1} cao thích hợp vai trò nền hấp thụ UV hoặc lớp cách điện quang học, nhưng không tối ưu cho phát xạ khả kiến. Các hệ b và d có E_{S1} nằm trong miền khả kiến, phù hợp OLED thông thường và cảm biến quang, song chưa tối ưu cho TADF. Hợp chất e có E_{T1} thấp nhưng ΔE_{S-T} vẫn lớn do đó không phù hợp cho TADF. Đáng chú ý, c với HOMO–LUMO = 1,57 eV, E_{S1} thấp và $\Delta E_{S-T}=0,58$ eV rất triển vọng cho OLED, TADF, OPV, OFET, nhờ khả năng điều hòa chuyển điện tích và hiệu suất phát xạ tiềm năng cao.

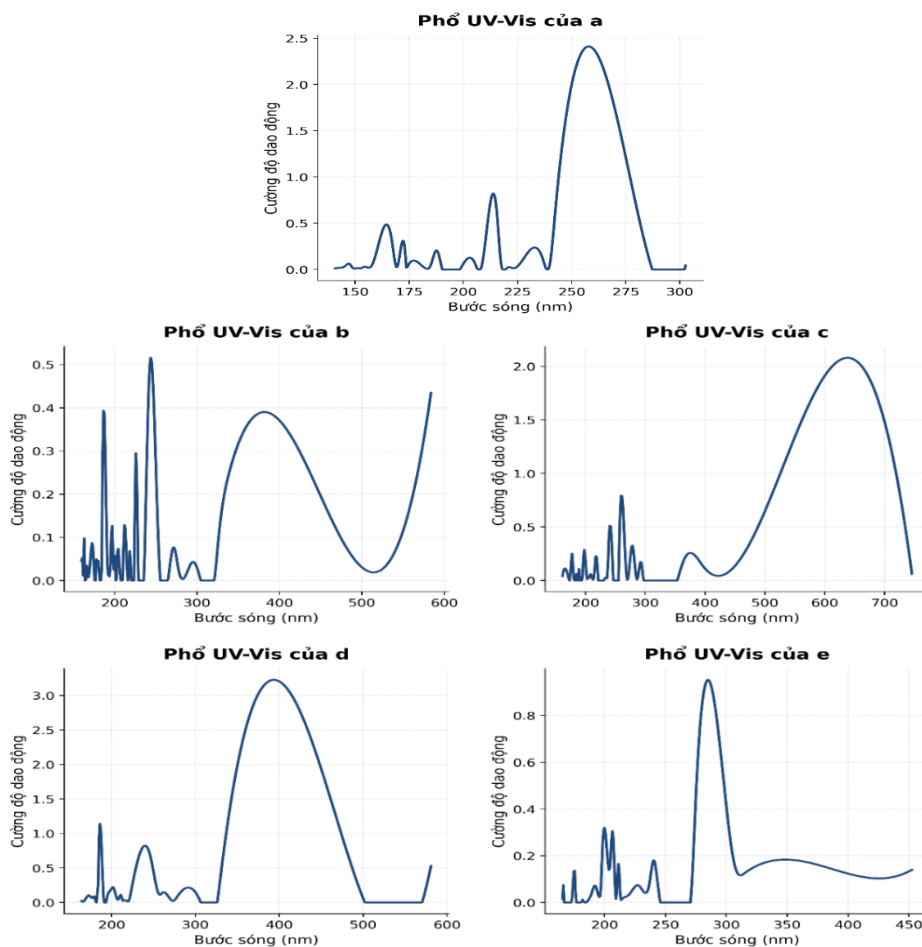
Bảng 3. Năng lượng HOMO-LUMO, năng lượng ở trạng thái kích thích singlet (E_{S1}), triplet (E_{T1}) và sự chênh lệch năng lượng singlet – triplet (ΔE_{S-T}) (tất cả các giá trị được tính toán ở mức lý thuyết TPSS/6-311++G(d,p), đơn vị eV).

Hợp chất	HOMO	LUMO	E_{S1}	E_{T1}	ΔE_{S-T}
a	-5,14	-1,54	4,097	0,527	3,57
b	-4,81	-2,97	2,124	0,794	1,33
c	-4,52	-2,95	1,663	1,085	0,58
d	-4,95	-3,11	2,134	0,765	1,37
e	-4,85	-3,21	2,486	0,267	2,22

c. Phổ hấp thụ UV-Vis của carbazole và dẫn xuất

Phổ hấp thụ UV-Vis của các hợp chất a–e được mô phỏng bằng TD-DFT trong môi trường nước cho thấy sự điều chỉnh đáng kể của bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}) và cường độ hấp thụ khi đưa các nhóm thế donor/acceptor lên khung carbazole. Cách tiếp cận bằng phương pháp TD-DFT cho phép mô tả đáp ứng điện tử của hệ dưới kích thích quang, từ đó cung cấp cơ sở để phân tích chi tiết hơn đặc trưng điện tử và mối liên hệ cấu trúc–tính chất của carbazole và các dẫn xuất. Các kết quả trình bày trong **Hình 10** ghi nhận sự dịch chuyển rõ rệt của λ_{max} kèm biến thiên cường độ, phản ánh ảnh hưởng mạnh của phân cực D– π –A do nhóm cho/nhận điện tử gây ra đối với đặc tính quang học của hệ.

Phổ hấp thụ UV-Vis mô phỏng (TD-DFT, dung môi nước) cho thấy a (carbazole) xuất hiện một đỉnh mạnh ở vùng tử ngoại ($\lambda_{max} \approx 260$ nm), đặc trưng cho sự chuyển dời $\pi \rightarrow \pi^*$ của hệ thơm liên hợp chưa bị phân cực; điều này đồng thời phản ánh khoảng cách HOMO–LUMO lớn và mức cộng hưởng điện tử còn hạn chế, mẫu hình điển hình của một hệ π liên hợp đối xứng. Khi gắn các nhóm đẩy/nhận điện tử mạnh lên khung, phổ của b–e biến thiên rõ rệt cả về vị trí λ_{max} lẫn cường độ dao động, các số liệu ghi nhận sự xuất hiện nổi bật của hiệu ứng ICT. Ở chất b (gắn nhóm thế ở vị trí 2,7), λ_{max} chuyển dịch vào khả kiến (≈ 500 –530 nm) kèm tăng nhẹ cường độ, cho thấy hình thành vùng phân cực mới nhưng sự liên hợp chưa tối ưu do sự chồng lấp HOMO–LUMO chưa hiệu quả tại vị trí gắn này. Trái lại, hợp chất c (gắn ở vị trí 3,6) cho sự dịch chuyển đỏ mạnh nhất ($\lambda_{max} > 700$ nm) và cường độ lớn nhất trong toàn bộ các chất; phân tích biên cho thấy HOMO tập trung trên vùng donor và LUMO tập trung trên vùng acceptor, định hướng ICT rõ rệt. Với chất d (Cl tại N9 của chất b), λ_{max} vẫn ở vùng khả kiến (≈ 420 nm) nhưng cường độ tăng mạnh; cơ chế hợp lý là hiệu ứng cảm ứng (–I) và cộng hưởng yếu (–R) của Cl gia tăng phân cực toàn phân tử, qua đó khuếch đại cường độ mà không làm thay đổi lớn sự phân bố biên. Ngược lại, chất e (cùng mô thức 3,6 như c nhưng có Cl tại N9) biểu hiện giảm λ_{max} và suy yếu cường độ dao động so với chất c, điều này cho thấy sự cản trở không gian và gián đoạn sự liên hợp do Cl làm giảm hiệu quả ICT, từ đó mở rộng khoảng năng lượng và giảm khả năng hấp thụ. Phổ UV-Vis mô phỏng được so sánh với phổ thực nghiệm của carbazole ($\lambda_{max} \approx 262$ nm trong dung môi nước, (Lakhera, Rana, & cs., 2022)). Sai số giữa kết quả TD-DFT và thực nghiệm đối với carbazole là 2 nm, đối với các dẫn xuất dao động trong khoảng 5–18 nm. Tổng thể, mô hình donor– π –acceptor trên khung carbazole, đặc biệt ở vị trí 3,6 tạo ra hiệu ứng ICT mạnh và mở rộng phổ vào khả kiến/cận hồng ngoại, rất có tiềm năng cho các lĩnh vực như OLED, cảm biến quang và vật liệu TADF.



Hình 10. Phổ hấp thụ UV-Vis của Carbazole và dẫn xuất

4. Kết luận

Nghiên cứu bằng phương pháp DFT/TD-DFT cho thấy vị trí và bản chất nhóm thế chi phối mạnh liên hợp π , phân cực nội phân tử và phổ quang của khung carbazole. Nhóm nhận điện tử mạnh $-\text{NO}_2$ làm hạ LUMO, nhóm cho điện tử mạnh $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ làm nâng HOMO, qua đó thu hẹp khoảng cách HOMO-LUMO, hạ E_{S1} và giảm ΔE_{S-T} ; cấu hình của các hợp chất có nhóm thế gắn ở vị trí 3,6 tạo hiệu ứng ICT mạnh và dịch chuyển đỏ sâu vào khả kiến, cận hồng ngoại. Ngược lại, khi gắn nhóm thế Cl vào vị trí N9 sẽ làm suy giảm sự liên hợp (đặc biệt ở anion) và giảm cường độ hấp thụ. Phân tích hình học (góc nhị diện, độ dài liên kết) nhất quán với tính chất điện tử: nhóm acceptor gần đồng phẳng, còn donor khi gắn tùy vào các vị trí sẽ làm thay đổi cấu trúc, hiệu ứng ICT và quang phổ. Về ứng dụng, carbazole (chất a) phù hợp làm lớp nền quang học; dẫn xuất b, d thích hợp cho lĩnh vực OLED, cảm biến quang, dẫn xuất e không tối ưu cho TADF. Đặc biệt, dẫn xuất c là ứng viên triển vọng nhất cho nhiều lĩnh vực như OLED, TADF, OPV, OFET. Qua nghiên cứu chúng tôi đúc kết ra rằng nên gắn ở các nhóm thế donor-acceptor mạnh ở vị trí 3,6 và hạn chế thay thế công kênh tại vị trí N9.

Tài liệu tham khảo

Ballav, N., & Biswas, M. (2003). A conducting composite of polyN-vinylcarbazole and polythiophene. *Synthetic metals*, 132(2), 213-218. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00448-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00448-4)

- Barone, V., Bencini, A., & Fantucci, P. (2002). *Recent advances in density functional methods* (Vol. 1). World Scientific. <https://doi.org/10.1142/4865>
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Bernardo, G., Charas, A., & Morgado, J. (2010). Luminescence properties of poly (9, 9-dioctylfluorene)/polyvinylcarbazole blends: Role of composition on the emission colour stability and electroluminescence efficiency. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(3), 340-345. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.087>
- Bingul, M., Şenkuytu, E., Saglam, M. F., Boga, M., Kandemir, H., & Sengul, I. F. (2019). Synthesis, photophysical and antioxidant properties of carbazole-based bis-thiosemicarbazones. *Research on Chemical Intermediates*, 45(9). <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03844-x>
- Davidge, H. (1959). Poly-N-vinylcarbazole. I. Preparation of N-vinyl-carbazole. *Journal of Applied Chemistry*, 9(4), 241-246. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010090408>
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G., & Nakatsuji, H. (2016). Gaussian 16, Gaussian 16 Revision C. 01. *Gaussian Inc., Wallingford, CT*.
- Garza, A. J., Osman, O. I., Wazzan, N. A., Khan, S. B., Asiri, A. M., & Scuseria, G. E. (2014). A computational study of the nonlinear optical properties of carbazole derivatives: theory refines experiment. *Theoretical Chemistry Accounts*, 133(4), 1458. <https://doi.org/10.1007/s00214-014-1458-9>
- González-Ruiz, V., Cores, Á., Caja, M. M., Sridharan, V., Villacampa, M., Martín, M. A., Olives, A. I., & Menéndez, J. C. (2022). Fluorescence sensors based on hydroxycarbazole for the determination of neurodegeneration-related halide anions. *Biosensors*, 12(3), 175. <https://doi.org/10.3390/bios12030175>
- Gross, a. E., Dobson, J., & Petersilka, M. (2005). Density functional theory of time-dependent phenomena. In *Density Functional Theory II: Relativistic and Time Dependent Extensions* (pp. 81-172). Springer. <https://doi.org/10.1007/BFb0016643>
- Guo, X., Baumgarten, M., & Müllen, K. (2013). Designing π -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 38(12), 1832-1908. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.005>
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257-2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>
- Hlel, A., Mabrouk, A., Chemek, M., Khalifa, I. B., & Alimi, K. (2015). A DFT study of charge-transfer and opto-electronic properties of some new materials involving carbazole units. *Computational Condensed Matter*, 3, 30-40. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.02.001>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

- Huong, V. T. T., Tai, T. B., & Nguyen, M. T. (2015). Design of novel tetra-hetero [8] circulenes: a theoretical study of electronic structure and charge transport characteristics. *RSC Advances*, 5(31), 24167-24174. <https://doi.org/10.1039/C4RA16485G>
- Jacquemin, D., Wathélet, V., Perpète, E. A., & Adamo, C. (2009). Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(9), 2420-2435. <https://doi.org/10.1021/ct900298e>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Lakhera, S., Devlal, K., Ghosh, A., Chowdhury, P., & Rana, M. (2022). Modelling the DFT structural and reactivity study of feverfew and evaluation of its potential antiviral activity against COVID-19 using molecular docking and MD simulations. *Chemical Papers*, 76(5), 2759-2776. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02067-6>
- Lakhera, S., Rana, M., & Devlal, K. (2022). Theoretical study on spectral and optical properties of essential amino acids: a comparative study. *Opt. Quantum Electron.*, 54(11), 714. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04118-4>
- Lakhera, S., Rana, M., Devlal, K., Dhuliya, V., & Pandey, N. (2023). Non-linear optical behavior of gold and silver clusters adsorbed on 2, 9-Dimethylquinacridone. *Optik*, 286, 170983. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.170983>
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- Meerholz, K., Volodin, B., Sandalphon, Kippelen, B., & Peyghambarian, N. (1994). A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature*, 371(6497), 497-500. <https://doi.org/10.1038/371497a0>
- Rana, M., & Chowdhury, P. (2020). Nonlinear optical responses of organic based indole derivative: an experimental and computational study. *Materials Today: Proceedings*, 28, 241-245. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.598>
- Rogers, C. U., & Corson, B. (1947). One-Step Synthesis of 1, 2, 3, 4-Tetrahydrocarbazole and 1, 2-Benzo-3, 4-dihydrocarbazole. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2910-2911. <https://doi.org/10.1021/ja01203a506>
- Shi, H.-p., Cheng, Y., Jing, W.-j., Chao, J.-B., Fang, L., Dong, X., & Dong, C. (2010). Experimental and theoretical study of a new carbazole derivative having terminal benzimidazole rings. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2), 525-532. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.11.003>
- Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14), 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>