

第四章 咪唑衍生物激發態之理論計算

4-1 研究動機

本實驗室最近的研究結果顯示，2,7-DPVTCz及3,6-DPVTCz分子在甲苯（Toluene）溶液中的螢光峰值皆發生在460 nm（圖4-1），然而二者的螢光量子產率（fluorescence quantum yield, Φ_f ）卻有極大的差異：其實驗值分別為0.5和~0.01。^[1]在2,7-DPVTCz及3,6-DPVTCz分子所觀測到螢光量子產率約有50倍的極大差距，暗示在3,6-DPVTCz分子中存在著一個非常有效地非輻射放光緩解路徑。而其在2,7-DPVTCz分子中並不會發生。時間解析-螢光實驗結果亦顯示3,6-DPVTCz分子與聚合物poly（methyl methacrylate）（以下簡稱PMMA）充分混合後，分子均勻分散於PMMA的環境中，因而分子本身的核運動被限制住不易進行，此時測得其螢光生命期大幅增加。^[2]本理論計算的動機在於嘗試去了解為何咪唑衍生物在激發態去活化過程的速率，當 π 電子共軛取代基接在3,6-位置時較其接在2,7-位置快上兩個數量級。

2,7-DPVTCz及3,6-DPVTCz分子在甲苯溶液以及與PMMA相混後塗佈在玻璃上的吸收及螢光光譜，如圖4-1所示。3,6-DPVTCz在甲苯溶液中的吸收峰位置出現在325 nm，然而，2,7-DPVTCz在甲苯溶液中所觀測到的吸收峰紅位移了約50 nm而出現在375 nm的波長位置。此吸收峰的紅位移現象，我們推測可能是由於在2,7-位置取代的咪唑分子其電子共軛系統能夠良好地在整體分子上延展；然而，3,6-位置取代的咪唑分子其電子共軛只能侷限在咪唑分子上無法延展至3,6-位置的取代基上所導致。

我們藉由量子化學計算，來加以合理解釋上述2,7-位置及3,6-位置接有取代基的咪唑衍生物分子在螢光量子產率上呈現極大差距的現象。為了大幅減少電腦的計算量，目前合理可行範圍內，我們將2,7-DPVTCz及3,6-DPVTCz分子上的苯基官能基以含兩個

[1] T. T. Wang.; S. M. Chung.; F. I. Wu.; C. F. Shu.; Eric W. G. Diau. *J. Mater. Chem.*, submit.

[2] F. I. Wu.; M. C. Yuan.; C. F. Shu.; S. M. Chung.; Eric W. G. Diau. *J. Am. Chem. Soc.* submit.

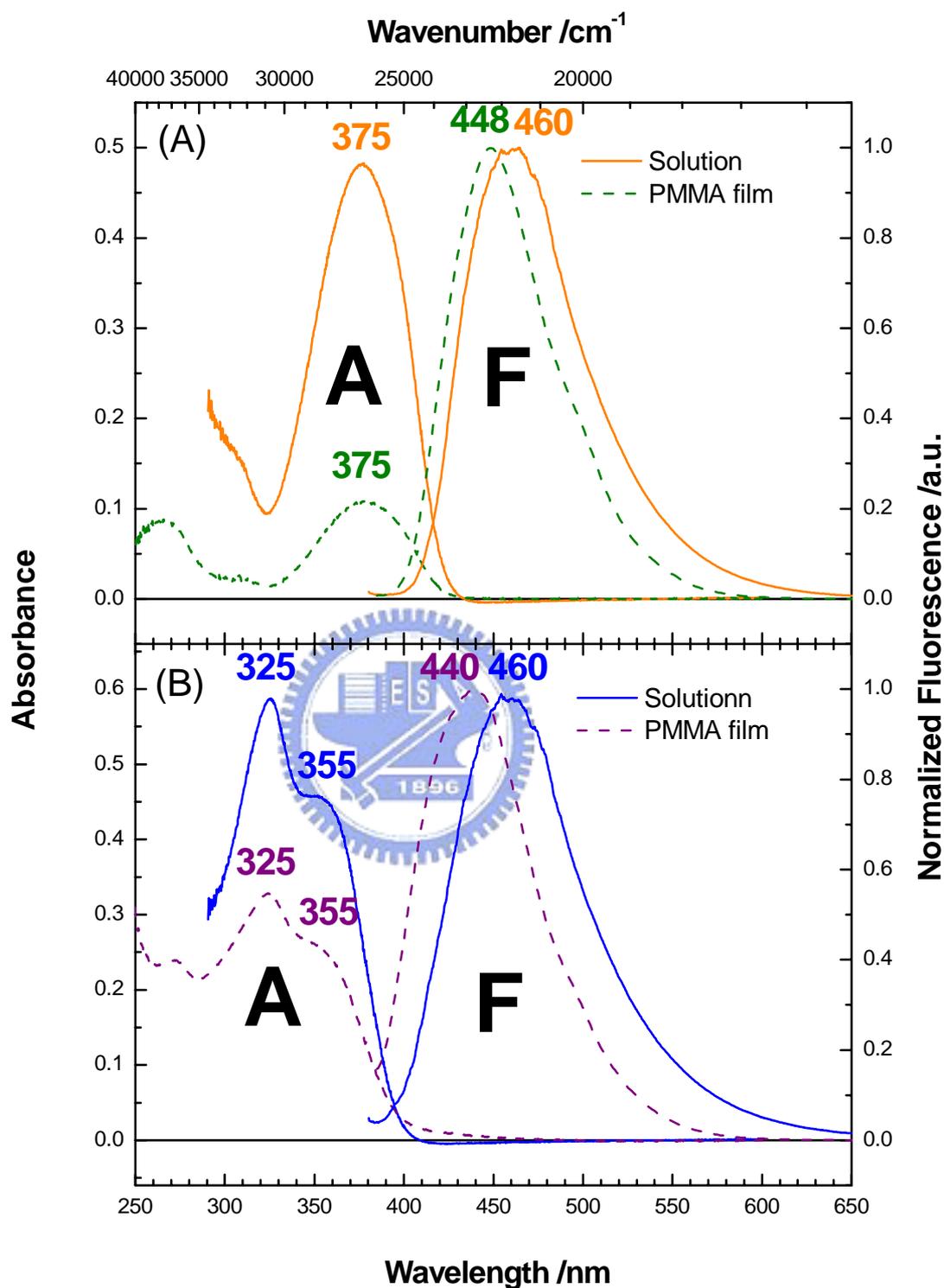


圖 4-1. (A) 2,7-DPVTcZ 及 (B) 3,6-DPVTcZ 甲苯溶液 (實線) 及與 PMMA 相混後塗布在玻璃上 (虛線) 的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-5} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長為 375 nm。^[1]

碳原子的飽合碳氫原子取代，即咪唑分子上的氮原子連接上乙烷基（ethyl group）並以雙甲基乙烯基（dimethylvinyl groups）連接在咪唑分子的 2-及 3-位置，我們將其分別命名為 2-DMVECz [2-（2,2-dimethylvinyl）-9-ethylcarbazole] 及 3-DMVECz [3-（2,2-dimethylvinyl）-9-ethylcarbazole]。另外將一個乙烷基連接在咪唑分子的 3-位置，我們將其命名為 3-EECz (3-ethyl-9-ethylcarbazole)。它們的分子結構分別如圖 4-2 (A)、(B) 及 (C) 所示。接下來再進行同時將兩個雙甲基乙烯基取代氫原子連接在咪唑分子的 2,7-及 3,6-位置衍生物的計算，我們將其分別命名為 2,7-DMVECz [2,7-Bis（2,2-dimethylvinyl）-9-ethylcarbazole] 及 3,6-DMVECz [3,6-Bis（2,2-dimethylvinyl）-9-ethylcarbazole]，其分子結構分別如圖 4-2 (D) 及 (E) 所示。

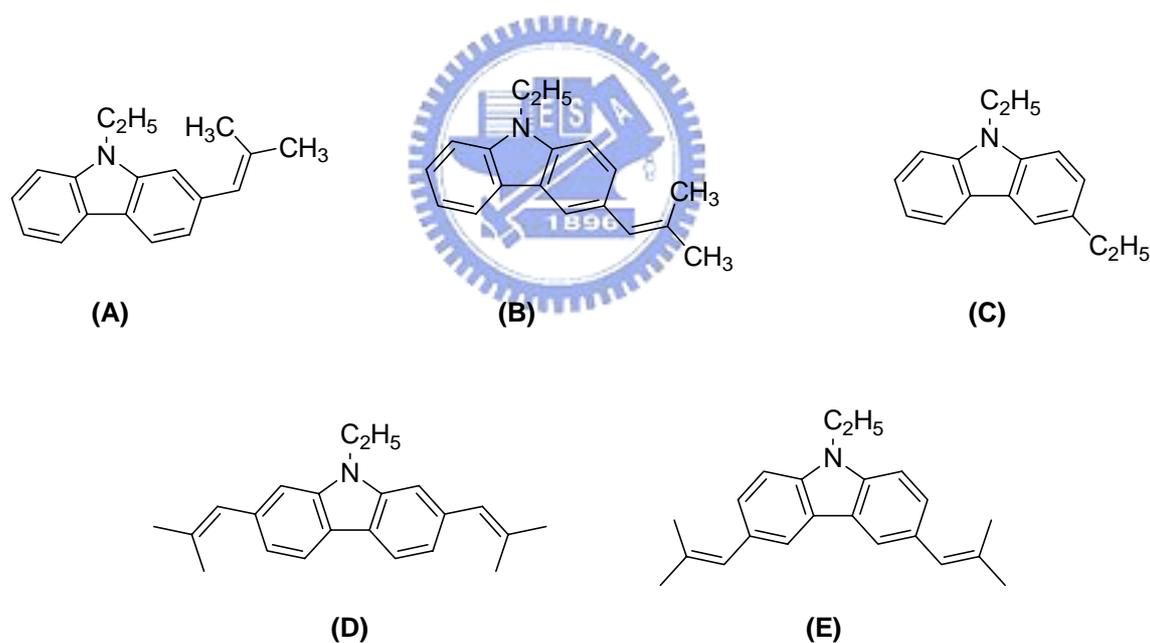


圖 4-2. (A) 2-DMVECz (B) 3-DMVECz (C) 3-EECz
(D) 2,7-DMVECz 及 (E) 3,6-DMVECz 的分子結構。

4-2 2-DMVECz、3-DMVECz、3-EECz、2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz 之理論計算

我們利用 Gaussian03 程式，^[3-4] 首先進行 2-DMVECz、3-DMVECz 及 3-EECz 分子在氣態環境下基態電子結構最佳化的計算以及咪唑分子主體連接取代基的碳碳單鍵 (bridged CC bond) 之間轉動運動位能面的掃描計算。接著我們再分別對 2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz 分子在氣態環境下進行基態及激發態電子結構和激發態過渡組態 (transition state) 的理論計算。

4-2-1 2-DMVECz、3-DMVECz 及 3-EECz 之法蘭克-康登組態及沿碳碳單鍵扭轉反應路徑位能面掃描的理論計算

我們利用 B3LYP 泛函^[4] 和 6-31G* 的基底函數，^[3,6] 對 2-DMVECz、3-DMVECz 及 3-EECz 分子在氣態環境下的基態電子組態結構進行最佳化的理論計算。2-DMVECz 及 3-DMVECz 分子的基態結構在咪唑分子主體連接取代基的碳碳單鍵是扭轉 (twist) 一個角度，具有二面角 (dihedral angle, δ) 約 37° 造成分子本身結構是呈現非平面狀態，分別如圖 4-3 和圖 4-4 所示。而 3-EECz 分子的基態結構幾近垂直 ($\delta \sim 94^\circ$)，如圖 4-5 所示。為了更進一步了解激發態間的相互作用，我們利用 TDDFT 理論計算，^[7-11] 採用 B3LYP 方法和 6-31+G* 的基底函數對 2-DMVECz、3-DMVECz 及 3-EECz 分子沿著 δ 反應座標 (reaction coordinate, RC) 從 -180° 至 180° 每隔 10° 的間隔進行位能面掃描的

[3] Aileen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. *Gaussian03 User's Reference*; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.

[4] J. B. Foresman, Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.

[5] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37(2), 785.

[6] G.A. Peterson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.

[7] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 54648.

[8] R.G. Parr, W. Yang W., *Density-functional Theory of Atoms And Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.

[9] G.A. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *M. J. J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 135.

[10] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casido, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.

[11] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, 21, 255.

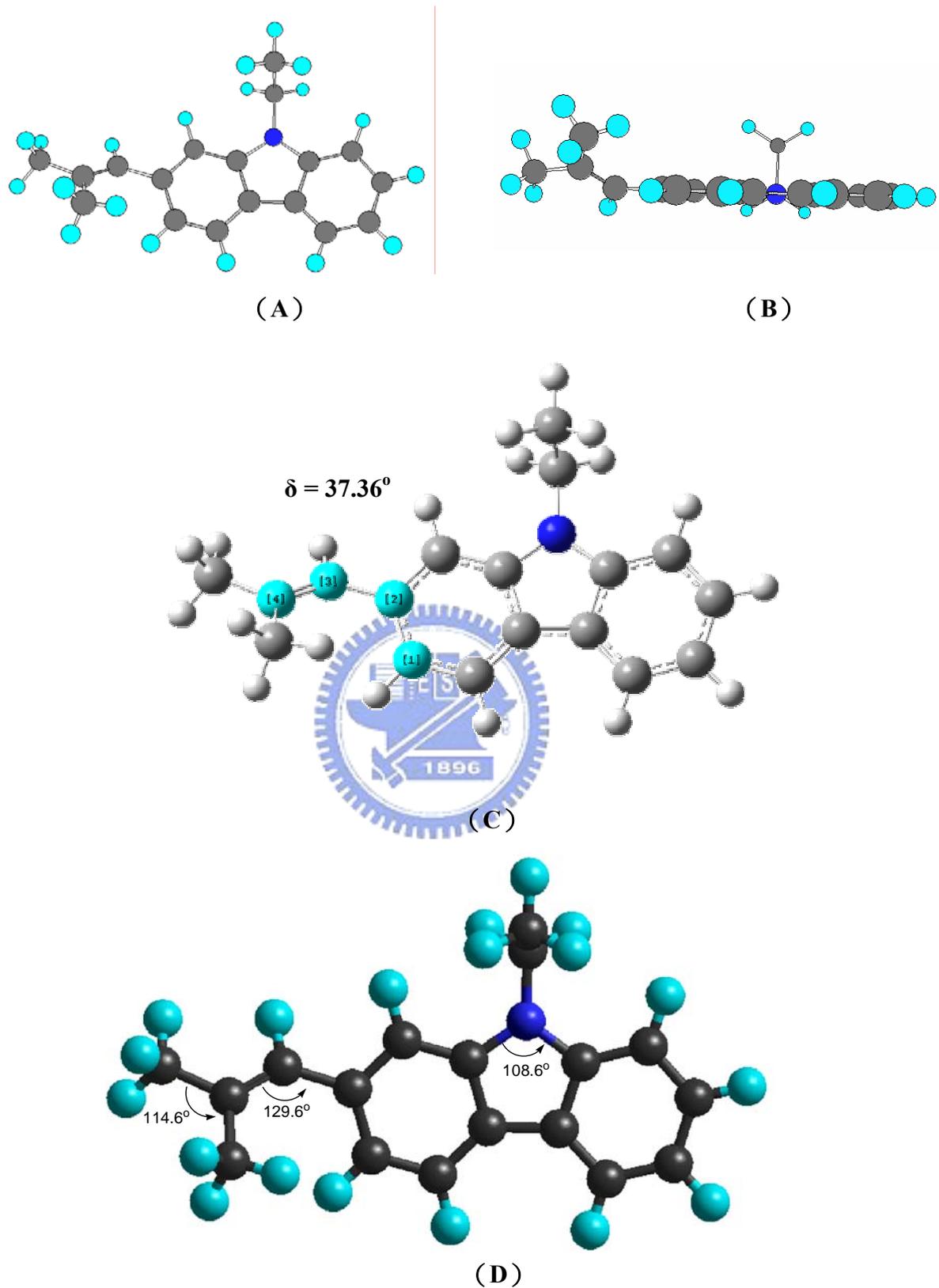


圖 4-3. 2-DMVECz 分子基態電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 吡啶分子連接取代基碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。

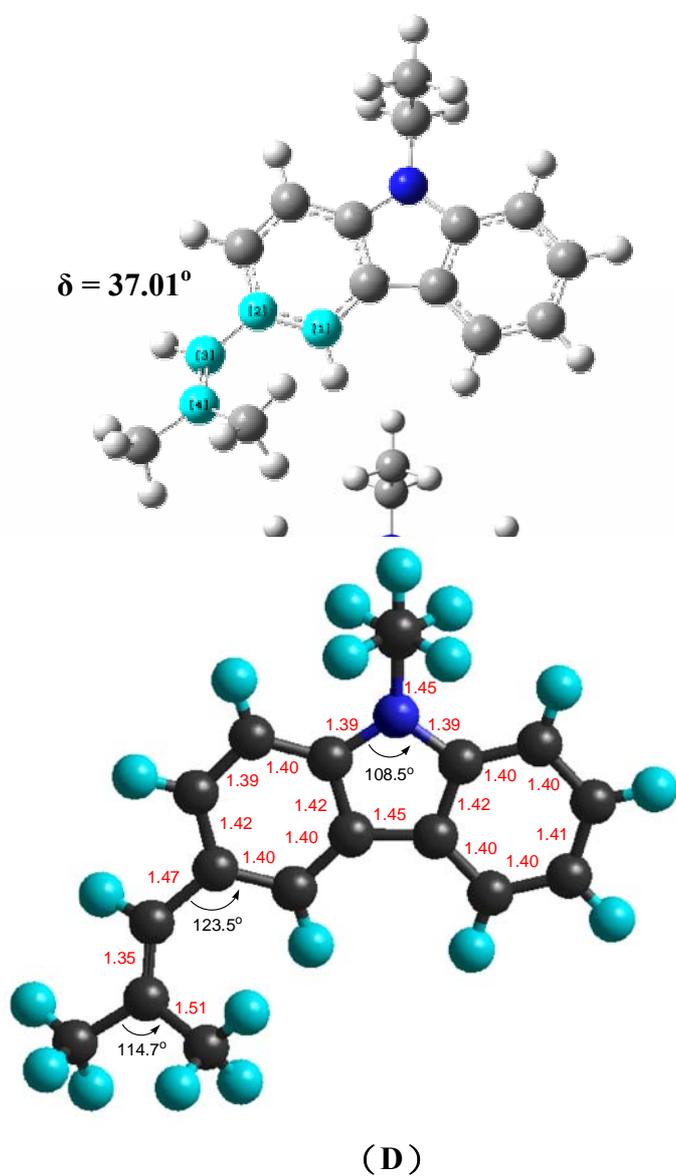
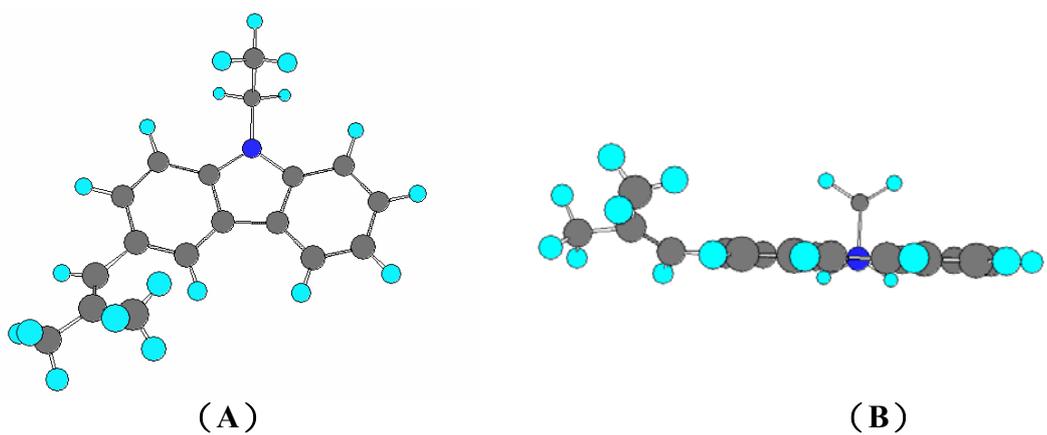
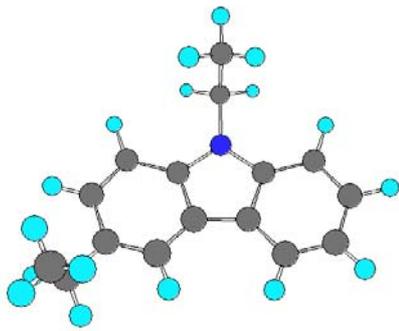
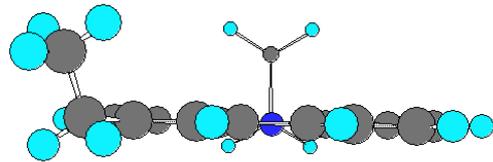


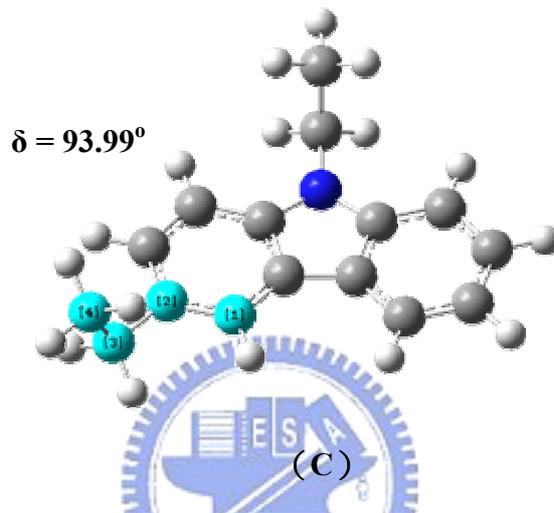
圖 4-4. 3-DMVECz 分子基態電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咪唑分子連接取代基碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。



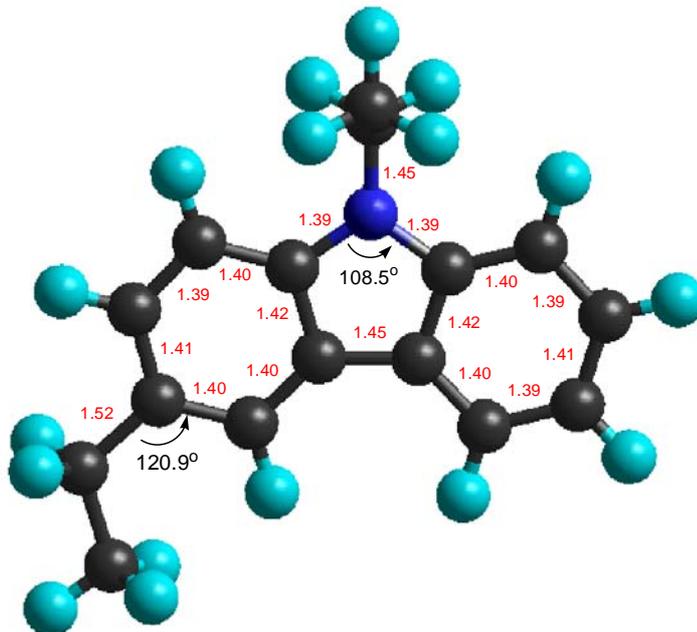
(A)



(B)



(C)



(D)

圖 4-5. 3-EECz 分子基態電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咪唑分子連接取代基碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。

算，如圖 4-6 所示。我們發現在 $\delta = 90^\circ$ 處 2-DMVECz 及 3-DMVECz 分子出現 S_1 和 T_3 能階交錯的現象，而在 3-EECz 分子的計算中並沒有看到此現象。我們可推論當咪唑分子連接的取代基具有共軛特性時，在 $\delta = 90^\circ$ 處便可能產生單重態和三重態的能階交錯因而造成螢光淬熄現象發生。

4-2-2 2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz 之法蘭克-康登組態理論計算

我們利用 B3LYP 泛函和 6-31G* 的基底函數對 2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz 分子在氣態環境下進行基態電子組態結構的最佳化計算。此二者的基態結構在咪唑分子兩邊連接取代基的碳碳單鍵是扭轉一個角度，其 δ 約 $37^\circ \sim 38^\circ$ 造成分子結構呈現非平面狀態，分別如圖 4-7 和圖 4-8 所示。為了更進一步了解激發態間的相互作用，我們利用 TDDFT 理論法採用 B3LYP 泛函和 6-31+G* 的基底函數對 2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz 分子的基態結構，即法蘭克-康登組態 (Franck-Condon, FC state) 進行單點能量計算，其計算結果分別參考附錄 B-5 及 B-6，摘要如表 4-1 及 4-2 所示，所對應的軌域如圖 4-9 及 4-10 所示。由於電子激發從最高佔有軌域 (HOMO) 到最低空軌域 (LUMO) 形成了第一激發單重態 (S_1)，因而電子躍遷所對應的軌域特色，對於我們欲了解在咪唑分子 2,7-和 3,6- 這兩種不同位置接上取代基的衍生物所造成不同的光物理行為提供了很大幫助。一般而言，3,6-DMVECz 的 LUMO 其電子分布侷限在咪唑分子主體 (圖 4-10)，而 2,7-DMVECz 的 LUMO 其 π 電子共軛系統卻良好的延展至 2,7-位置的雙甲基乙烯基上 (圖 4-9)。這將導致 2,7-連接取代基的咪唑分子衍生物激發態在咪唑分子兩邊連接取代基的碳碳單鍵具有雙鍵 (double-bond) 的性質。另一方面，HOMO 的 π 電子共軛系統在 3,6-DMVECz 及 2,7-DMVECz 皆可有效地延展至咪唑分子兩旁的雙甲基乙烯基上，但咪唑分子兩邊連接的碳碳單鍵仍維持著單鍵 (single-bond) 的性質。因此，我們可預期一個扭轉的運動 (twisting motion) 在 3,6-DMVECz 及 2,7-DMVECz 的基態位能面是可能發生的。然而，根據計算所得之 LUMO 的特性，我們推測 2,7-咪唑較 3,6-咪唑在 S_1 激發態上更難進行碳碳鍵的扭轉運動。

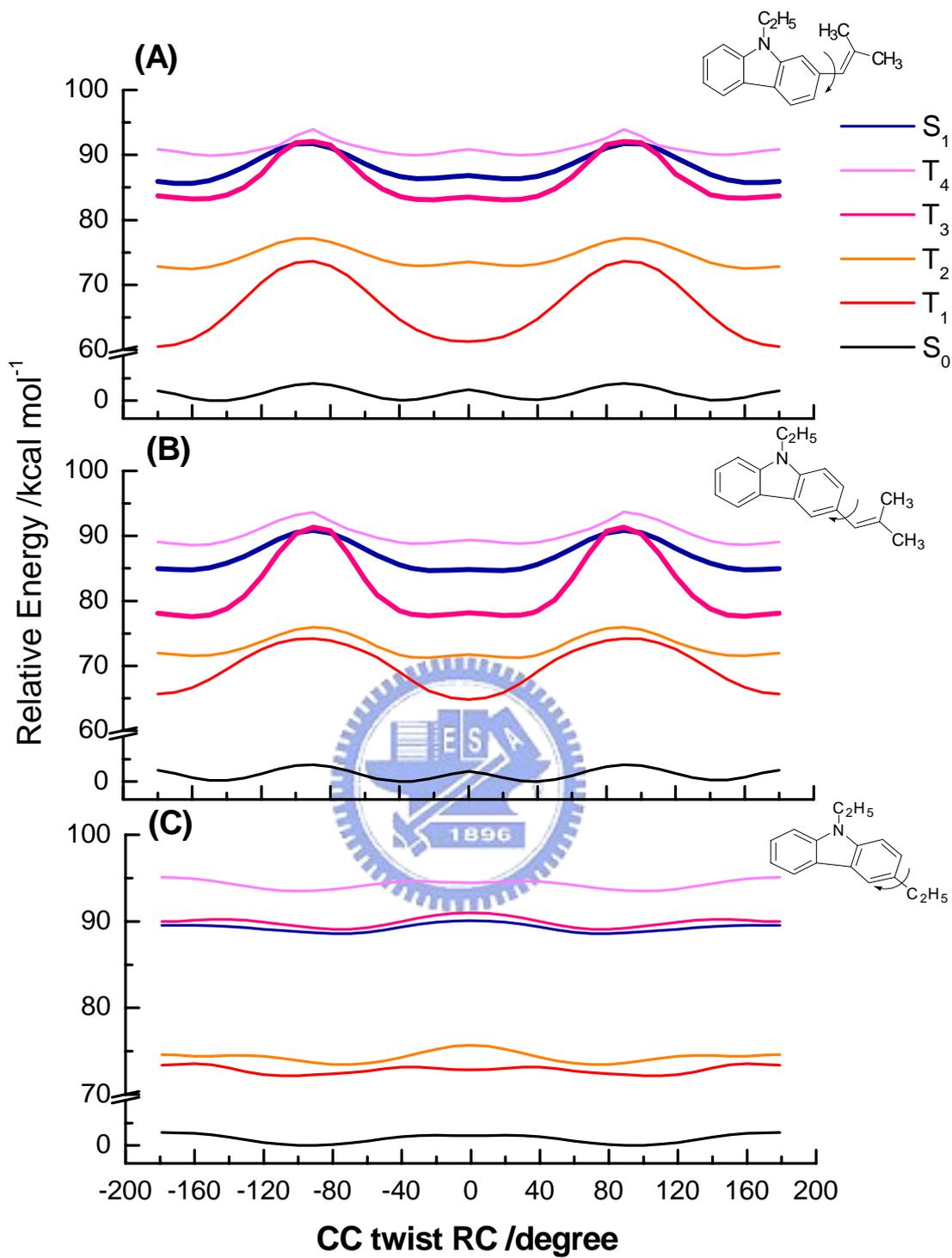


圖 4-6.為 (A) 2-DMVECz (B) 3-DMVECz (C) 3-EECz 分子沿著咪唑分子主體連接取代基的碳碳單鍵扭轉反應路徑的位能曲線圖。

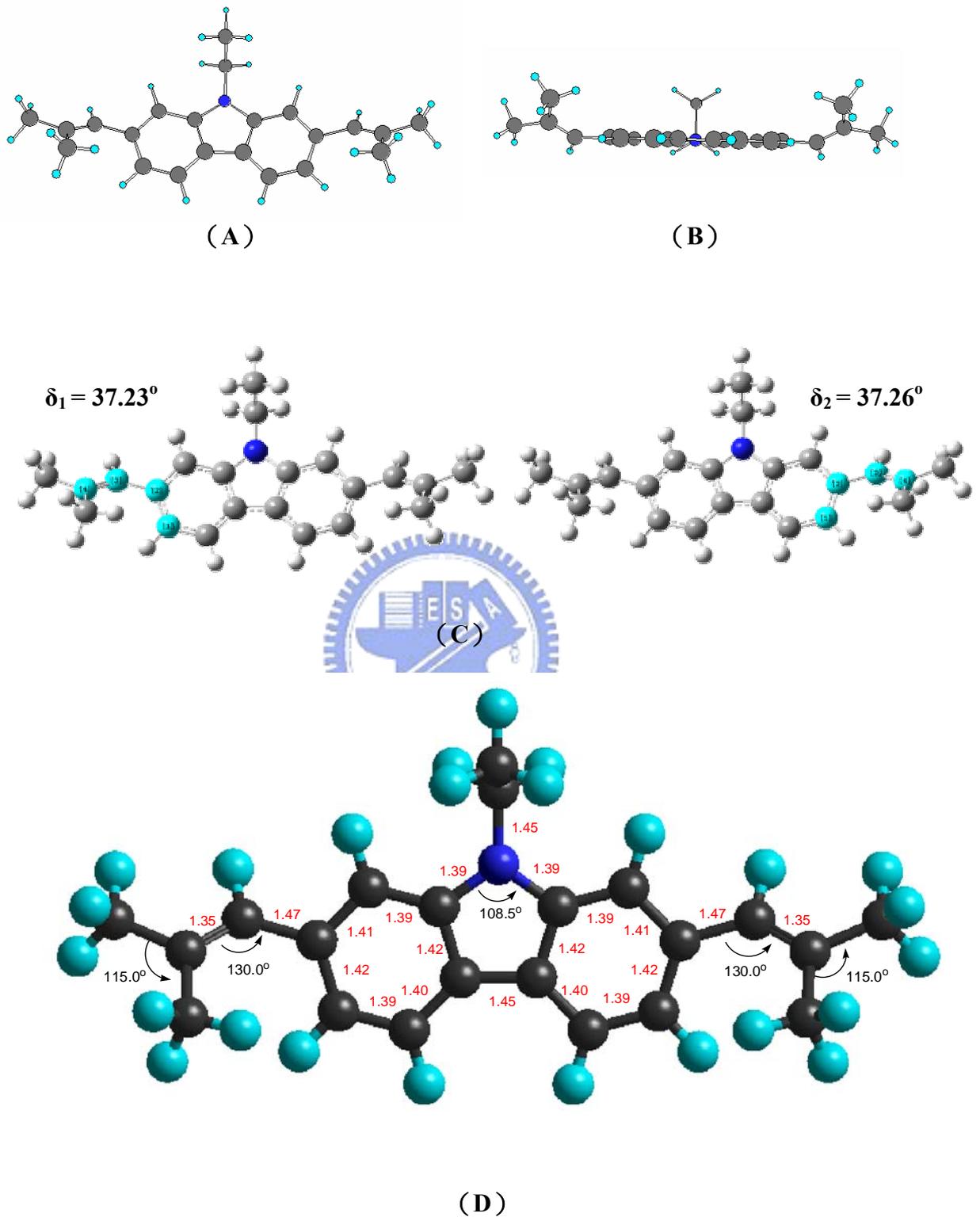


圖 4-7. 2,7-DMVECz 分子基態電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咔唑分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。