

圖 4-8. 3,6-DMVECz 分子基態電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咪唑分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。

表 4-1. 2,7-DMVECz 之基態 TDDFT 計算結果

Electronic states	$\Delta E/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S <sub>0</sub>	0.00 <sup>a</sup>			
S <sub>1</sub>	83.74	341	0.0331	H-1→L
S <sub>2</sub>	85.73	334	0.9296	H→L
S <sub>3</sub>	89.70	319	0.0063	H-2→L
S <sub>4</sub>	94.04	304	0.0758	H→L+2
T <sub>1</sub>	59.84	478		H→L
T <sub>2</sub>	70.64	405		H-1→L
T <sub>3</sub>	75.33	380		H-2→L ; H→L+1
T <sub>4</sub>	87.57	326		H-1→L+3

a. 原始能量為 -908.19223 Hartress

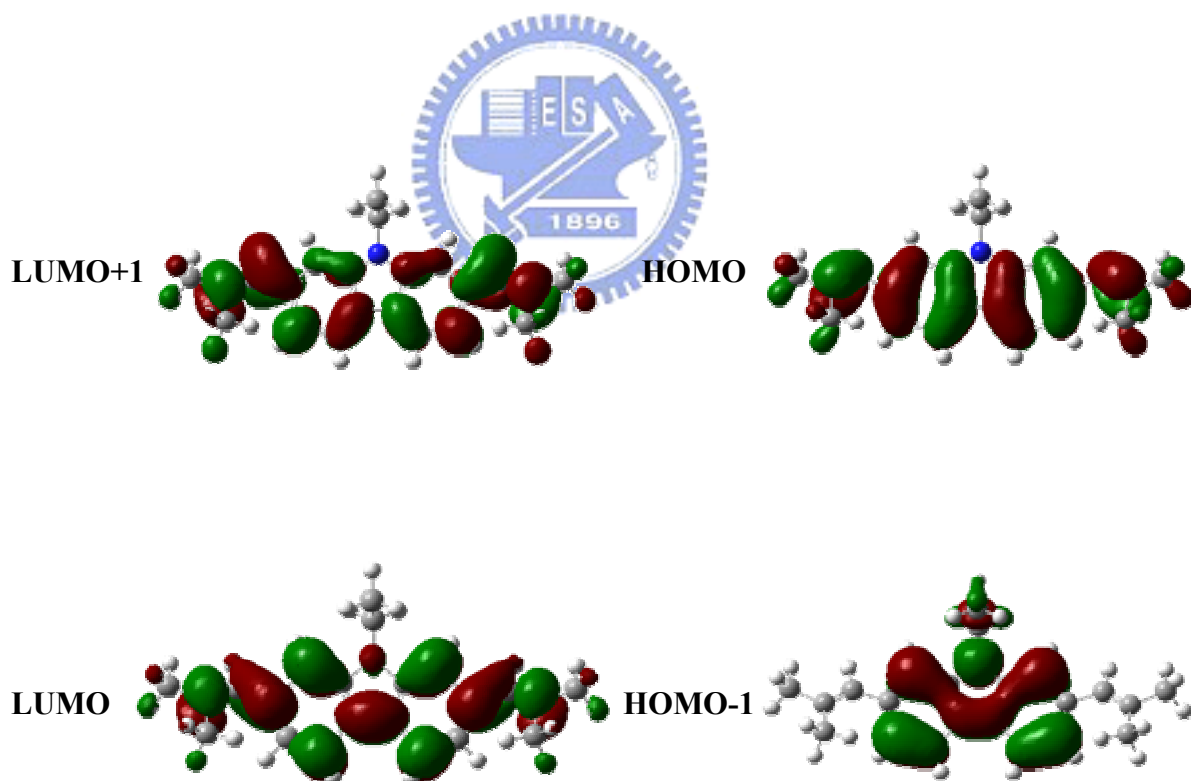


圖 4-9. 由 B3LYP/6-31+G\*理論計算所得到 2,7-DMVECz 在基態的分子軌域圖。

表 4-2. 3,6-DMVECz 之基態 TDDFT 計算結果

Electronic states	$\Delta E/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S <sub>0</sub>	0.00 <sup>a</sup>			
S <sub>1</sub>	83.14	344	0.0117	H→L
S <sub>2</sub>	90.40	316	0.0276	H→L+1
S <sub>3</sub>	91.67	312	0.6138	H-1→L H→L+1
S <sub>4</sub>	95.82	298	0.0516	H→L+2
T <sub>1</sub>	67.04	426		H→L+1
T <sub>2</sub>	69.00	414		H→L
T <sub>3</sub>	75.05	381		H→L+2 ; H-1→L+1
T <sub>4</sub>	77.35	370		H-1→L

a. 原始能量為 -908.19165 Hartress

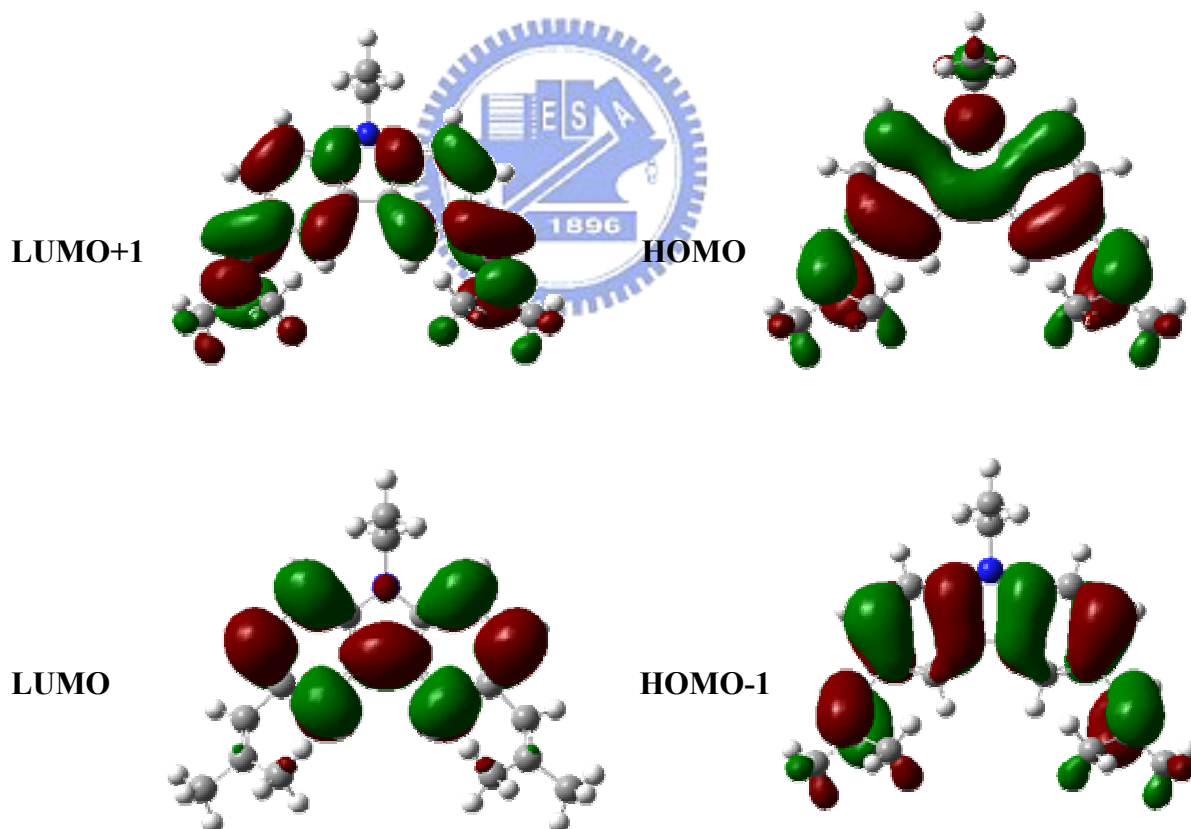


圖 4-10. 由 B3LYP/6-31+G\*理論計算所得到 3,6-DMVECz 在基態的分子軌域圖。

### 4-2-3 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz之 $S_1$ (min) 理論計算

我們也利用CIS的方法<sup>[3,12]</sup>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激發態電子組態結構最佳化的計算。我們發現 2,7-咔唑在第一激發單重態能量最低點 ( $S_1$  minimum) 結構，即 $S_1$  (min) 結構其  $\delta \sim 28^\circ$ ，如圖 4-11 所示。而對 3,6-咔唑而言其具有對稱的二面角 ( $\delta \sim 35^\circ$ ) 的 $S_1$ 結構，即 $S_1$  (sym) 結構具有一個虛值頻率 (imaginary frequency)，顯示其並非為真正的 $S_1$ 能量最低點，其結構如圖 4-12 所示。我們藉由 $S_1$  (sym) 結構的虛值頻率運動方向來調整 3,6-咔唑的結構非對稱性，最終得到其具有非對稱二面角的最佳化結構，其  $\delta$  值分別為  $35^\circ$  和  $49^\circ$ 。經由振動頻率計算證實這個非對稱結構在 $S_1$ 位能面上的位置即為其第一激發單重態能量的最低點結構，其結構如圖 4-13 所示。2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz分子在上述第一激發單重態結構的TDDFT計算結果分別參考附錄B-5 及B-6，摘要列於表 4-2、4-3 及 4-4 所對應的軌域分別如圖 4-14、4-15 及 4-16 所示。

### 4-2-4 2,7-DMVECz及 3,6-DMVECz沿碳碳鍵轉動路徑之垂直構型結構 ( $P_1$ 及 $P_2$ ) 的理論計算

由之前單取代咔唑系統的掃描計算可知沿著咔唑分子兩邊連接取代基的碳碳單鍵轉動反應座標可對應到過渡組態為二面角  $90^\circ$  的垂直構型 (perpendicular geometry)。兩種可能的轉動反應路徑：單一扭動 (single CC twist) 和協同扭動 (concerted CC twist) 反應路徑，各別對應於咔唑分子主體單邊二面角為  $90^\circ$  的 $P_1$ 結構和主體兩邊二面角皆為  $90^\circ$  的 $P_2$ 結構，分別如圖 4-17、4-18 (2,7-咔唑之 $P_1$ 及 $P_2$ ) 和圖 4-19、4-20 (3,6-咔唑之 $P_1$ 及 $P_2$ ) 所示。雖然我們試著要找出真正的過渡組態構型，但可能由於過渡組態附近位能面過於平坦導致分子在 $S_1$ 位能面上結構最佳化的計算一直無法達到收斂 (convergence)，故我們以 $P_1$ 及 $P_2$ 分別代表這兩個路徑的過渡組態。我們對 2,7-DMVECz 及 3,6-DMVECz分子的 $P_1$ 和 $P_2$ 結構進行振動頻率的計算，結果顯示 $P_1$ 有一個相當於

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



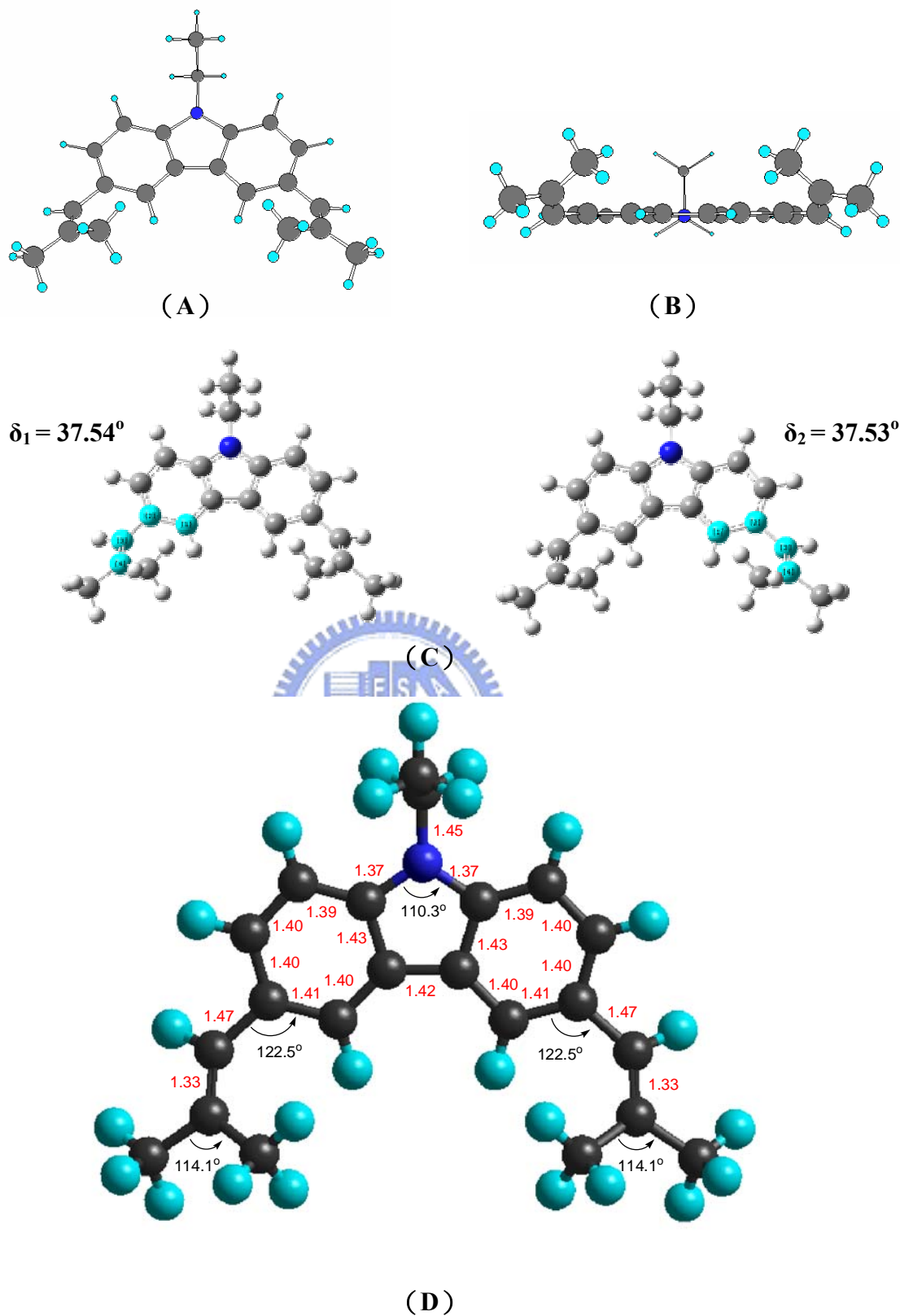


圖 4-12. 3,6-DMVECz分子 $S_1$  (sym) 電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咪唑分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。

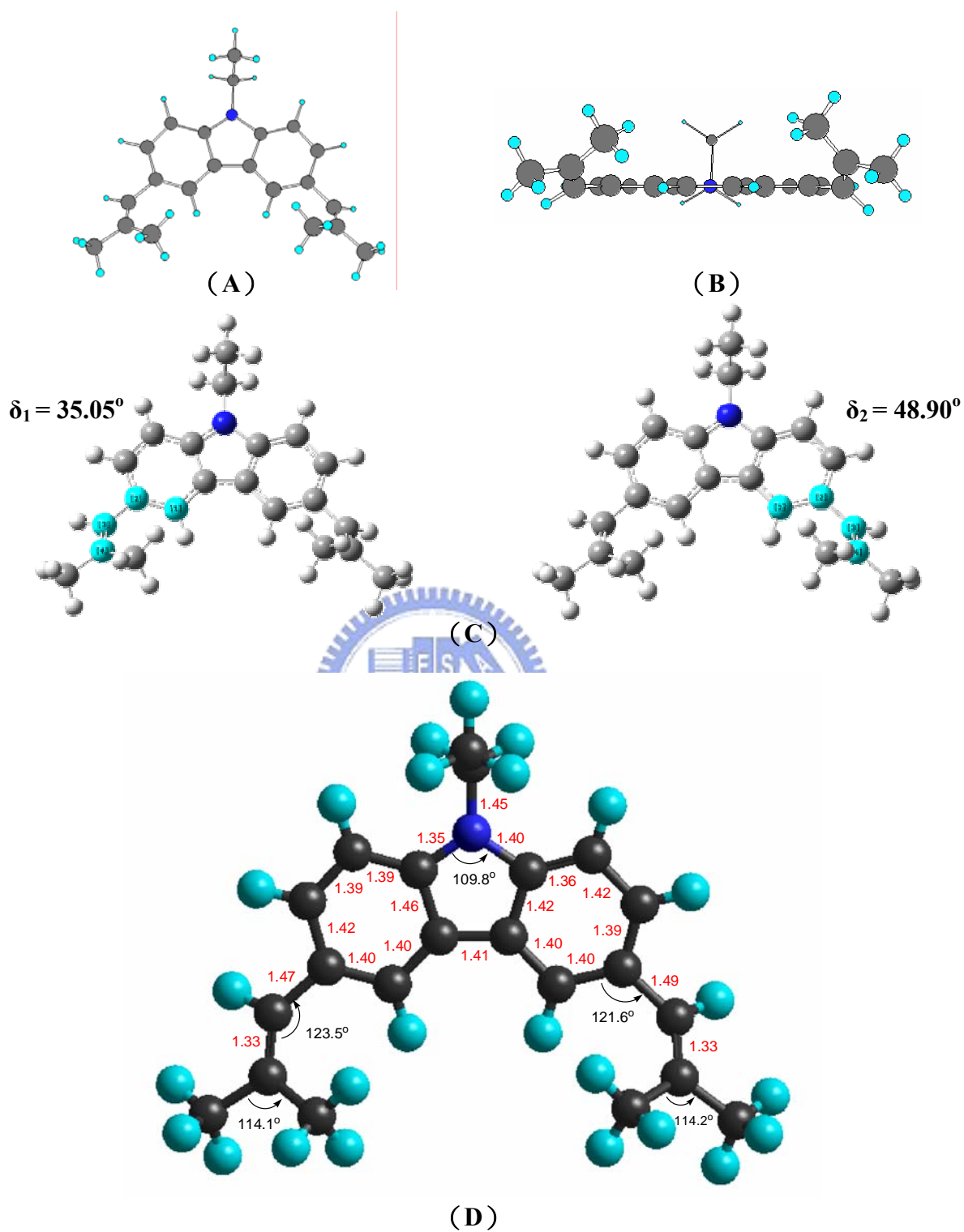


圖 4-13. 3,6-DMVECz分子 $S_1$  (min) 電子組態最佳化結構 (A) 俯視圖 (B) 側視圖 (C) 咪唑分子兩邊連接碳碳單鍵的二面角 (D) 鍵長及鍵角。

表 4-3. 2,7-DMVECz之 $S_1$  (min) TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E$ /Kcal mol <sup>-1</sup>	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
$S_0$	0.01 <sup>a</sup>			
$S_1$	77.73	368	1.2000	H→L
$S_2$	81.73	350	0.0360	H-1→L
$S_3$	91.06	314	0.0073	H-2→L
$S_4$	93.66	305	0.0144	H→L+2
$T_1$	49.30	580		H→L
$T_2$	67.28	425		H-1→L
$T_3$	71.52	400		H-1→L ; H-2→L
$T_4$	86.68	330		H→L+4 ; H-4→L H-2→L+1

a. 原始能量為 -908.18224 Hartress

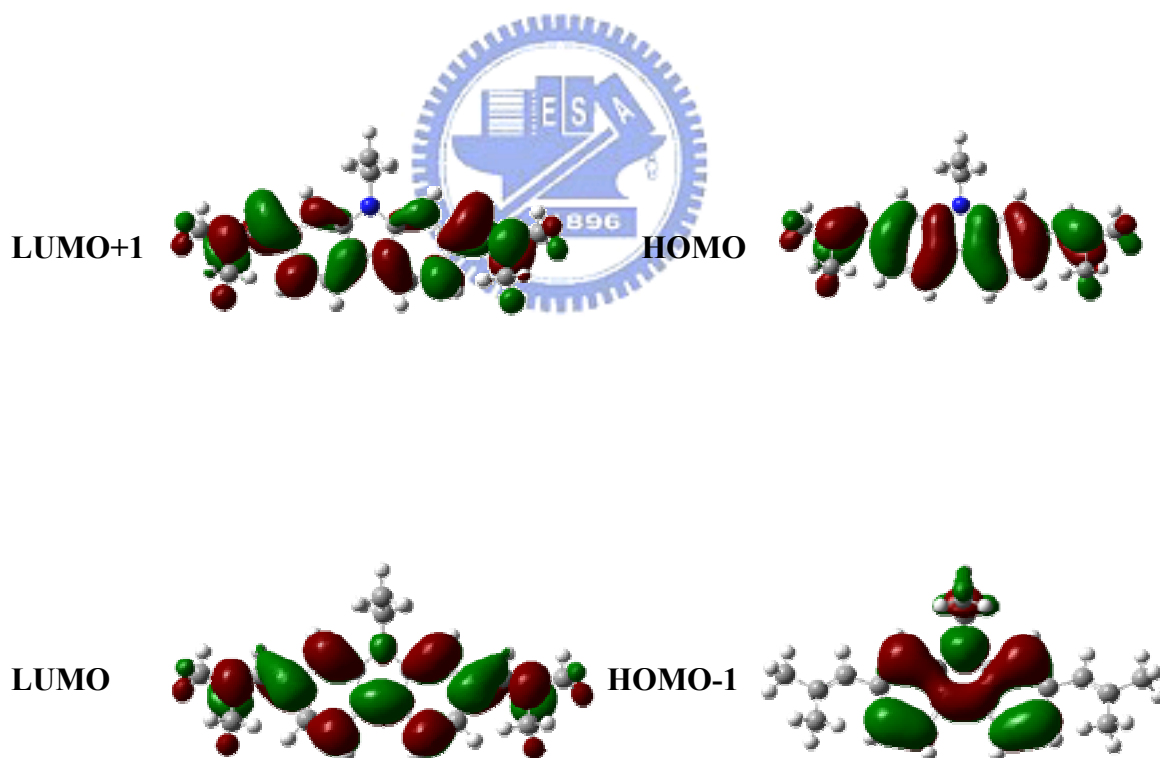


圖 4-14. 由B3LYP/6-31+G\*理論計算所得到 2,7-DMVECz在 $S_1$  (min) 的分子軌域圖。



表 4-4. 3,6-DMVECz之 $S_1$  (sym) TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	Oscillator Strength (f)	Major transitions
$S_0$	0.01 <sup>a</sup>			
$S_1$	80.57	335	0.0647	H→L
$S_2$	89.54	301	0.2810	H-1→L
$S_3$	96.15	297	0.0139	H→L+1
$S_4$	96.24	297	0.0025	H-2→L
$T_1$	66.62	453		H→L ; H-1→L
$T_2$	66.63	400		H-1→L ; H→L
$T_3$	76.56	317		H→L+2
$T_4$	76.57	303		H-5→L ; H-4→L+2 H→L+6

a. 原始能量為 -908.18567 Hartress

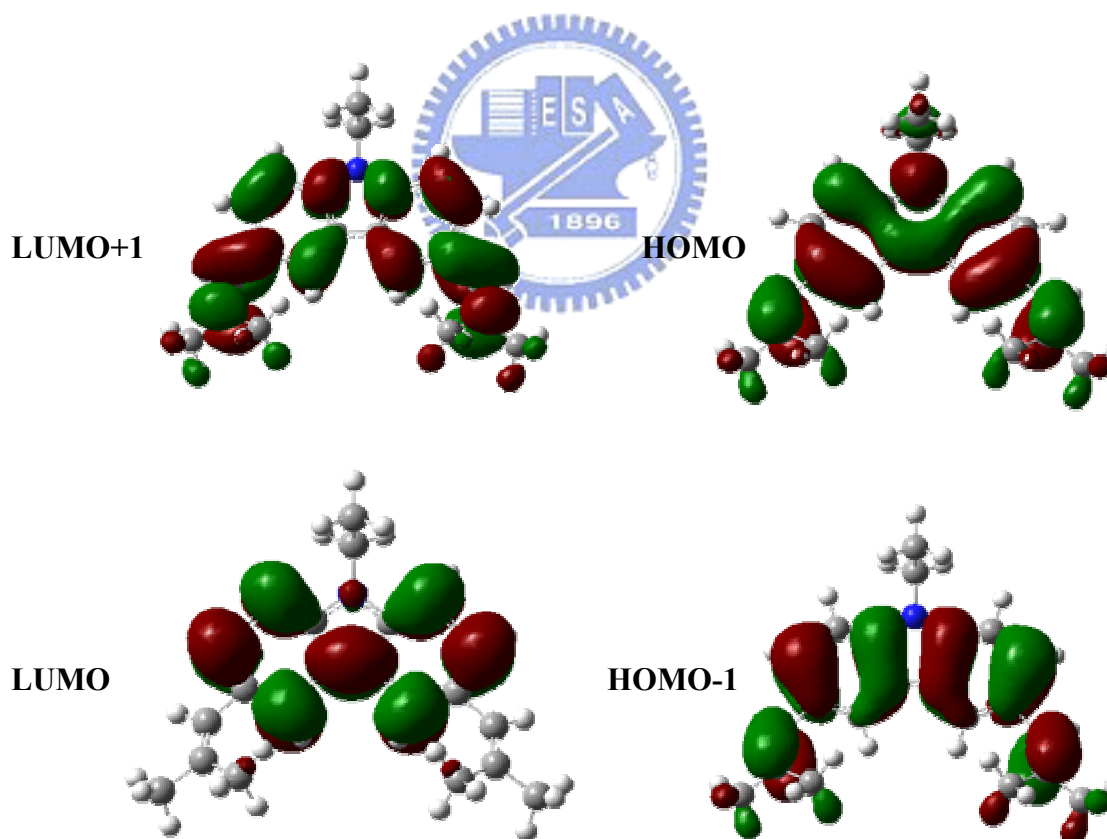


圖 4-15. 由B3LYP/6-31+G\*理論計算所得到 3,6-DMVECz在 $S_1$  (sym) 的分子軌域圖。

表 4-5. 3,6-DMVECz之 $S_1$  (min) TDDFT計算結果

Electronic states	$\Delta E/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	Oscillator Strength (f)	Major transitions
$S_0$	0.01 <sup>a</sup>			
$S_1$	80.10	357	0.0449	H→L
$S_2$	89.82	318	0.0052	H-1→L
$S_3$	91.89	311	0.6073	H→L+1
$S_4$	96.14	297	0.0472	H→L+2
$T_1$	64.06	446		H→L
$T_2$	67.66	423		H→L ; H→L+1 H-1→L
$T_3$	76.11	376		H-1→L ; H→L+1
$T_4$	81.57	351		H-1→L+1 ; H→L+2

a. 原始能量為 -908.1825 7Hartress

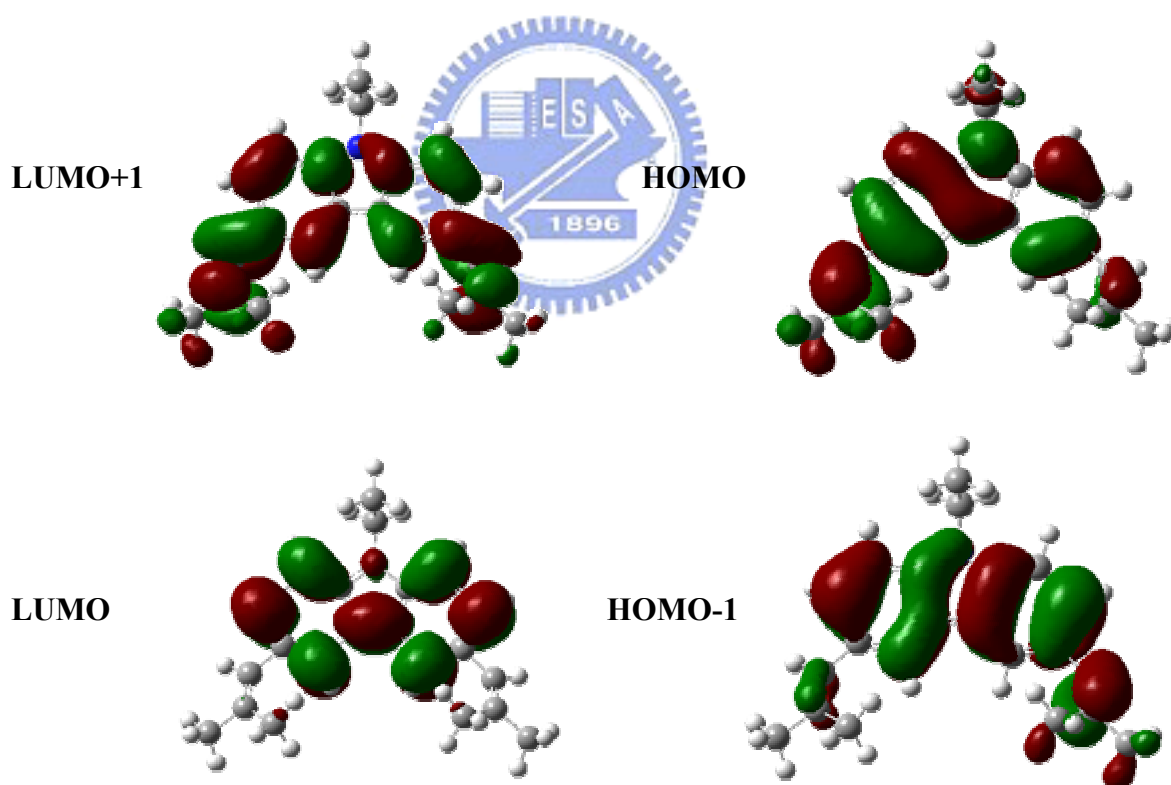


圖 4-16. 由B3LYP/6-31+G\*理論計算所得到 3,6-DMVECz在 $S_1$  (min) 的分子軌域圖。