



การศึกษากระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene

ในสุญญากาศและในคลอโรฟอร์ม

The study of photoisomerization of azobenzene in vacuo and chloroform

ชุตินทร พันธุ์วงศ์\*, นฤมล เรืองข้า

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90112

\*E-mail: chutintorn.p@psu.ac.th

บทคัดย่อ

Azobenzene เป็นโมเลกุลสำคัญตัวหนึ่งที่สามารถตอบสนองต่อแสงได้ดีและมีคุณสมบัติที่น่าสนใจคือ สามารถเกิดกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันระหว่าง *trans*- และ *cis*-azobenzene โดยทั้งสองไอโซเมอร์นี้จะเปลี่ยนโครงสร้างกลับไปมาเมื่อได้รับแสงกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นต่างกัน ในสภาวะแวดล้อมหนึ่งๆ การศึกษากระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene จะสามารถใช้เป็นฐานข้อมูลในการนำไปใช้ประโยชน์กับระบบของเครื่องมือระดับนาโนต่อไป โดยการศึกษาดังกล่าวนี้จะทำโดยการจำลองเหตุการณ์เชิงโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ ซึ่งสามารถทำได้โดยหมุนมุม dihedral รอบพันธะคู่ N=N ซึ่งเป็นตัวระบุโครงสร้าง *trans* และ *cis*-azobenzene เพื่อศึกษาแนวโน้มพลังงานศักย์ของ azobenzene ในสุญญากาศด้วยการทำ rigid torsion cut และแนวโน้มพลังงานอิสระของ azobenzene ในคลอโรฟอร์ม ด้วยการทำ umbrella sampling โดยผลที่ได้คือ *cis*-azobenzene สามารถเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันได้ง่ายกว่า *trans*-azobenzene ทั้งในสุญญากาศและในคลอโรฟอร์ม เนื่องจาก energy barrier ในการเกิดไอโซเมอไรเซชันมีค่าน้อยมากถึงไม่มีเลย อีกทั้งจากการศึกษาด้วย dynamics simulations ของ azobenzene บนสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ในสุญญากาศ พบว่า *cis*-azobenzene ใช้เวลาในการเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  ไปยัง  $S_0$  (สถานะพื้น) น้อยกว่า และมีค่า quantum yield สูงกว่า *trans*-azobenzene ดังนั้น *cis*-azobenzene สามารถเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันได้เร็วและดีกว่า *trans*-azobenzene

**คำสำคัญ:** azobenzene, โฟโตไอโซเมอไรเซชัน, การจำลองเหตุการณ์เชิงโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์

Received: February 4, 2014

Revised: March 27, 2014

Accepted: April 10, 2014

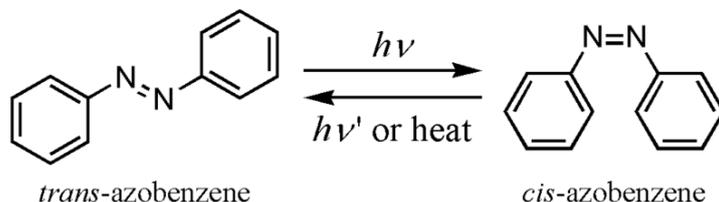
### Abstract

Azobenzene is among the most important classes of photochromic compound. One of the most interesting properties of azobenzene is the photoisomerization between *trans* and *cis* isomers. The two isomers can be switched with different wavelengths of light in different conditions. The study of photoisomerization of azobenzene *in vacuo* and in chloroform can be a useful information for designing and controlling nanodevices with light. In this work, the photoisomerization of azobenzene has been studied using molecular simulations by twisting the dihedral angle of the N=N double bond, which identifies the *trans*- or *cis*-azobenzene, to obtain the potential energy curves of azobenzene *in vacuo* from rigid torsion cut and the free energy curves of azobenzene in chloroform from umbrella sampling. The results show that *cis*-azobenzene can photoisomerize more easily than *trans*-azobenzene both in *vacuo* and in chloroform because there is a very small energy barrier for isomerization. Moreover, from the dynamics simulations of azobenzene in *vacuo* on the excited state ( $S_1$ ), it was found that *cis*-azobenzene transitions from  $S_1$  to  $S_0$  (ground state), where it begins the isomerization, faster than *trans*-azobenzene. It also provides higher quantum yield than *trans*-azobenzene. Therefore, *cis*-azobenzene can photoisomerize better than *trans*-azobenzene.

**Keywords:** azobenzene, photoisomerization, molecular simulation

### 1. บทนำ

Azobenzene เป็นสารประกอบทางเคมีที่ประกอบด้วยวงฟีนิล (phenyl) สองวงเชื่อมกันด้วยพันธะคู่ของไนโตรเจน (N=N) และสามารถตอบสนองต่อแสงได้ดี สามารถมีโครงสร้างเป็น *cis* หรือ *trans* ไอโซเมอร์ ซึ่งทั้งสองไอโซเมอร์นี้สามารถเปลี่ยนสลับกันไปมาได้เมื่อได้รับแสงกระตุ้นที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม เรียกว่ากระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชัน (photoisomerization) ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งกระบวนการนี้เป็นพื้นฐานสำคัญที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในเครื่องมือระดับนาโน (nano-scale devices) เช่น การติด azobenzene ใน DNA เพื่อควบคุมการคลายเกลียวและการเชื่อมต่อของ DNA สายคู่ โดยเมื่อกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-400 nm โครงสร้าง *trans* จะเปลี่ยนเป็น *cis* หลังจากที่ถูกกลับลงสู่สถานะพื้นอีกครั้ง ซึ่งทำให้สายคู่ของ DNA คลายเป็นสายเดี่ยวได้ และเมื่อได้รับแสงในช่วงมากกว่า 400 nm โครงสร้างจะเปลี่ยนกลับเป็น *trans* ซึ่งทำให้ DNA เชื่อมต่อกลับเป็นสายคู่เช่นเดิม [1] แต่เมื่อเปลี่ยนสภาพแวดล้อมหรือสารละลาย ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้น azobenzene รวมทั้งอัตราเร็วในการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันก็อาจจะเปลี่ยนไป [2-5] ดังนั้นการศึกษากระบวนการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ภายใต้อุณหภูมิต่างๆ นั้นจะสามารถใช้เป็นฐานข้อมูลในการนำไปใช้ประโยชน์กับกลไกของระบบอื่นๆ ในเครื่องมือระดับนาโนที่สามารถควบคุมด้วยแสงผ่านกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ต่อไป



**รูปที่ 1** แสดงกระบวนการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันของ azobenzene เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างระหว่าง *trans* และ *cis* จากการกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงาน  $h\nu$  และ  $h\nu'$  รวมทั้งการเปลี่ยนด้วยพลังงานความร้อน (heat) หรือ thermal energy

ในการศึกษาพฤติกรรมของแต่ละอะตอมหรือนิวเคลียสในโมเลกุล azobenzene และผลของสภาวะแวดล้อมต่อพฤติกรรมของโมเลกุลว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างไรในกระบวนการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันนั้น ในปัจจุบันยังคงทำได้ค่อนข้างยากหากศึกษาด้วยการทดลองโดยตรง เนื่องจากปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในระดับ femtosecond ถึง picosecond และไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ดังนั้นการใช้การจำลองเหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ (computer simulations) เพื่อศึกษาปรากฏการณ์ไดนามิกส์ในระดับโมเลกุล จะเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถเข้าใจถึงโครงสร้าง และกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น

เนื่องด้วยกลศาสตร์แบบนิวตันไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่มีอิทธิพลจากอิเล็กตรอนได้ ซึ่งหนึ่งในตัวอย่าง คือ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสถานะกระตุ้นอย่างเช่น กระบวนการโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชัน ปรากฏการณ์เหล่านี้จึงต้องอาศัยการอธิบายด้วยกลศาสตร์ควอนตัม ดังนั้นระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการนำมาใช้ในการจำลองเหตุการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาสมบัติในระดับโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เชิงควอนตัมของ azobenzene ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งมีการจำลองเหตุการณ์ดังกล่าวก่อนหน้านี้จำนวนหนึ่งแต่ส่วนใหญ่เป็นการศึกษาในสุญญากาศ [2-8] เนื่องจากข้อจำกัดของระเบียบวิธีทางควอนตัมที่ใช้ได้กับระบบเล็กๆ เท่านั้น

การศึกษาปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันของ azobenzene ในสุญญากาศและของเหลว เป็นระบบที่มีหลายอนุภาค หรือเรียกได้ว่ามีหลายอิเล็กตรอน ซึ่งระเบียบวิธีทางควอนตัมที่มีประสิทธิภาพสูงอย่าง *ab initio* method จะต้องใช้เวลานานในการคำนวณ จึงเหมาะกับระบบเล็กๆ เท่านั้น เนื่องจากส่วนหลักของการคำนวณจะต้องทำการอินทิเกรตค่าพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาการผลักกันของอิเล็กตรอน (electron-electron repulsion) ของทุกคู่อิเล็กตรอนในโมเลกุลและในทุกตำแหน่งหรือออร์บิทัลที่เป็นไปได้ ในงานนี้จึงเลือกระเบียบวิธีเซมิเอมพิริคัล (semiempirical method) ซึ่งเป็นระเบียบวิธีหนึ่งทางกลศาสตร์ควอนตัมที่ใช้ในการแก้ปัญหาด้วยการคำนวณทางคอมพิวเตอร์ โดยอาศัยพื้นฐานจากการแก้สมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) และใช้พารามิเตอร์ (parameter values) ที่ได้จากการทดลองและการคำนวณขั้นสูงควบคู่กัน เพื่อทดแทนการอินทิเกรตที่ต้องทำในระเบียบวิธี *ab initio* ทั่วไป การแทนค่าด้วยพารามิเตอร์นี้ทำให้สามารถคำนวณคุณสมบัติต่างๆของโมเลกุลใหญ่ๆ อย่างเช่น azobenzene ได้อย่างรวดเร็ว และเป็นประโยชน์โดยตรงในการจำลองเหตุการณ์เชิงไดนามิกส์ในงานนี้ที่ต้องคำนวณพลังงานในทุก time step เป็นจำนวนหลายพันครั้ง

นอกจากนี้เนื่องจากสิ่งแวดลอมของ azobenzene มีความสำคัญต่อการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชัน [8-11] ทำให้ต้องรวมสิ่งแวดลอมเข้าไปในการคำนวณด้วย ดังนั้นในการทำแบบจำลองในที่นี้จะศึกษา azobenzene ทั้งในสภาวะสุญญากาศและในของเหลว เพื่อยืนยันความถูกต้องกับงานวิจัยก่อนหน้าในกรณีสุญญากาศ และเปรียบเทียบการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันของ azobenzene ในสภาวะที่ต่างกัน ซึ่งในที่นี้ของเหลวที่สนใจศึกษาคือคลอโรฟอร์ม เนื่องจาก azobenzene เป็นโมเลกุลที่มีความเป็นขั้วต่ำ จะไม่สามารถอยู่อย่างเสถียรในน้ำได้คั่นหากไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วเข้าไป นอกจากนี้การทำแบบจำลองเชิงโมเลกุลของ azobenzene ในคลอโรฟอร์มยังมีอยู่น้อยมาก จึงได้ทำการศึกษาเพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลในการเปรียบเทียบกับของเหลวอื่นๆ เช่น เฮกเซน หรือ เมทานอล [12] โดยในกรณีแบบจำลองในของเหลวนี้อาศัยระเบียบวิธีที่ใช้การผสมผสานระหว่างกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์ดั้งเดิม หรือ Hybrid quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM method)

## 2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและวิธีดำเนินการ

### 2.1 ระเบียบวิธีที่ใช้การผสมผสานระหว่างกลศาสตร์ควอนตัมและกลศาสตร์ดั้งเดิม หรือ Hybrid quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM method)

ระเบียบวิธี QM/MM ถูกคิดค้นโดย Warshel และ Levitt ในปีคริสต์ศักราช 1976 [13] และถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย โดยมีหลักการคือจะใช้ QM คำนวณในส่วนที่เกิดปรากฏการณ์เชิงควอนตัมของระบบซึ่งในที่นี้ก็คือ azobenzene และส่วนที่เหลือของระบบจะถูกคำนวณโดยใช้ MM ทั้งนี้เป็นเพราะว่าการคำนวณด้วย QM นั้นจะยุ่งยากและใช้เวลานานจึงทำได้กับระบบเล็กๆ ประมาณ 20-30 อะตอมเท่านั้น แต่เนื่องจากสิ่งแวดลอมมีความสำคัญต่อพฤติกรรมของ azobenzene เช่นกัน จึงต้องนำมาพิจารณาในการคำนวณด้วย แต่อิทธิพลดังกล่าวไม่ใช่อันตรายเชิงควอนตัม ทำให้สามารถใช้ MM ซึ่งอาศัยกลศาสตร์ดั้งเดิมที่สามารถคำนวณได้อย่างรวดเร็วมากกว่า ดังนั้นการผสมระเบียบวิธีทั้งสองด้วยกันเป็น QM/MM จะทำให้การจำลองเหตุการณ์นี้ได้น่าเชื่อถือต่าง ๆ มากำหนดได้อย่างครอบคลุม

ในส่วนของ QM ซึ่งก็คือ azobenzene ที่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนจากสถานะกระตุ้นไปยังสถานะพื้นในระหว่างการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชัน จะคำนวณด้วยระเบียบวิธี semiempirical method ที่มีการพิจารณาพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในหลายสถานะ โดยอาศัยวิธี floating occupation molecular orbital configuration interaction, FOMO-CI [14] เพื่อเป็นการอธิบายให้ครอบคลุมถึง electronic excited state โดยการใช้อยู่ระเบียบวิธีที่เกี่ยวข้องกับ multiple configuration หรือ การเพิ่มรูปแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้น เพื่อให้ได้ค่าพลังงานที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้น โดย wave function ที่ใช้จะเกิดจากการพิจารณารูปแบบทั้งหมดของการจัดอิเล็กตรอน 2 ตัวใน 2 ออร์บิทัลในสถานะ singlet ซึ่งโปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณคือโปรแกรม MOPAC2000 [15] ที่ได้รับการปรับเพิ่มระเบียบวิธี FOMO-CI [14] ลงไป โดยใช้พารามิเตอร์จากงานของ Ciminelli, C. และคณะ [4] ที่มีการปรับเทียบให้เหมาะสมกับ azobenzene โดยเฉพาะ

ในส่วนของ MM จะคำนวณด้วยระเบียบวิธีที่ใช้กลศาสตร์ดั้งเดิมที่พิจารณาให้แต่ละนิวเคลียสในโมเลกุลเปรียบเสมือนลูกบอลที่มีประจุและเชื่อมกันด้วยพันธะที่เปรียบเสมือนสปริง ซึ่งพลังงานที่เกิดขึ้นจะคำนวณได้จากเซตของพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการสั่นในแบบต่างๆ ของโมเลกุล รวมทั้งอันตรกิริยาทางไฟฟ้าและ แรง van der Waal ซึ่งในงานนี้จะใช้เซตของพารามิเตอร์ที่เรียกว่า OPLS-AA [16]

## 2.2 The Full Multiple Spawning dynamics (FMS) [17, 18]

การศึกษากลไกการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันด้วยการจำลองพฤติกรรมเชิงไดนามิกส์ของโมเลกุล azobenzene นั้นจะปล่อยให้นิวเคลียสสามารถเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ ภายใต้ potential energy surface (PES) ที่ได้มาจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี QM/MM เป็นตัวกำหนด configuration ของนิวเคลียสที่เป็นไปได้ ณ เวลา  $t$  ใดๆ การจำลองเหตุการณ์เพื่อให้ได้ molecular dynamics นั้นได้จากการแก้ Schrödinger equation ในส่วนของอิเล็กตรอนเพื่อให้ได้ PES โดยในส่วนของนิวเคลียสนั้น quantum effect เช่น การเปลี่ยนสถานะของโมเลกุลซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญของปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene จะสามารถทำได้ด้วยระเบียบวิธี Full Multiple Spawning dynamics method (FMS) [17, 18] ซึ่งมีหัวใจสำคัญ คือ การขยาย nuclear basis set หรือ set ของ wave function เพื่อเป็นการเพิ่มจำนวน time-dependent wave function ทำให้สามารถบรรยายโมเลกุลที่มีความน่าจะเป็นที่จะอยู่ในหลายๆสถานะ หรือมีการแลกเปลี่ยนประชากรระหว่างสถานะได้ อันเป็นลักษณะสำคัญของกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชัน ทั้งนี้สิ่งที่จะเป็นตัวกำหนดว่าจะเกิดการขยาย basis set ได้เมื่อใด คือ non-adiabatic coupling ที่จะบ่งบอกถึงความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนสถานะของโมเลกุล โดยจะสามารถคำนวณได้จากระเบียบวิธี FOMO-CI

## 2.3 Umbrella Sampling

โดยทั่วไปในการบอกพฤติกรรมของโมเลกุลหนึ่งๆที่ได้จากการคำนวณพลังงาน ในรูปของ potential energy surface (PES) สามารถทำได้โดยการกำหนด nuclear coordinate เอาไว้แล้วจึงคำนวณพลังงานออกมา ซึ่งอาจไม่เพียงพอในการอธิบายกลไกการเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ในธรรมชาติ เนื่องจากอิทธิพลเชิงไดนามิกส์ อาจมีความสำคัญ ดังนั้นคุณลักษณะสำคัญในการศึกษาคือ จากที่เคยบังคับตำแหน่งให้นิวเคลียสอยู่กับที่ ก็จะมีการปล่อยให้นิวเคลียสสามารถขยับได้อย่างอิสระ เพื่อจะศึกษาดู energy barrier จากค่าพลังงานอิสระ (free energy) โดยความสูงของ barrier จะสามารถบอกความเร็วหรือความยากง่ายในการเกิดปรากฏการณ์เชิงไดนามิกส์ได้

ค่าพลังงานอิสระ (free energy) คำนวณได้จากการแจกแจงความน่าจะเป็น (probability distribution) ที่ได้จากการทำแบบจำลองเชิงไดนามิกส์ของโมเลกุล (molecular dynamics) ซึ่งในบางกรณี โมเลกุลจะไม่ปรากฏในทุกบริเวณที่เราสนใจบน phase space โดยเฉพาะบริเวณที่มีพลังงานสูง ทำให้ไม่สามารถหา probability distribution ในส่วนนั้นได้ จึงต้องมีการบังคับให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงตลอดช่วง reaction coordinate ที่เราสนใจด้วยระเบียบวิธี umbrella sampling [19] ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการสุ่มตัวอย่างใน phase space โดยจะเพิ่มพลังงานศักย์พิเศษที่เรียกว่า umbrella potential (ในรูปแบบของฮาร์โมนิก ออสซิลเลเตอร์) เข้าไปในพลังงานรวมของ PES ( $V$ ) ดังสมการ (1)

$$V(R, \xi_r) = V_0 + U(\xi_r) = V_0(R) + k(\xi_r - \xi_0)^2 \quad (1)$$

เมื่อ  $U$  = umbrella potential;  $V_0$  = potential energy เดิม;  $R$  = nuclear coordinate ของระบบ;  $\xi_r$  = reaction coordinate (ในที่นี้คือมุมทอร์ชัน);  $\xi_0$  = reaction coordinate บังคับ; และ  $k$  = force constant (ค่าคงที่ของแรง)

หลังจากนั้นจะทำการกำจัดผลของ umbrella potential ในภายหลัง เพื่อให้ได้มาซึ่งพลังงานอิสระที่แท้จริง หรือเรียกว่า unbiased free energy โดยใช้วิธี Weighted Histogram Analysis Method หรือ WHAM [20] จากโปรแกรมซึ่งเขียนโดย Grossfield, A. ซึ่งตั้งอยู่บนหลักการที่ว่า ค่าพลังงานอิสระที่แท้จริง,  $\Delta F(\xi_r)$  นี้จะคำนวณได้จากค่าลบของลอการิทึมธรรมชาติ (natural logarithm) ของ unbiased probability distribution หรือ  $P(\xi_r)$  ดังสมการ (2)

$$\Delta F(\xi_r) \propto -k_B T \ln[P(\xi_r)] \approx -\frac{2}{3N} \langle E_{kinetic} \rangle \ln[P(\xi_r)] \quad (2)$$

เมื่อ  $\langle E_{kinetic} \rangle$  = พลังงานจลน์เฉลี่ย;  $N$  = จำนวนอะตอมในระบบ;  $k_B$  = Boltzmann constant; และ  $T$  คืออุณหภูมิของระบบ

โดยระเบียบวิธี umbrella sampling ได้รับการเพิ่มเติมเข้าไปในวิธี FMS เพื่อทำการจำลองเชิงไดนามิกส์ในสถานะกระตุ้นของ azobenzene ที่อยู่ภายใต้ umbrella potential อันจะนำไปสู่การคำนวณพลังงานอิสระ และ energy barrier ในที่สุด

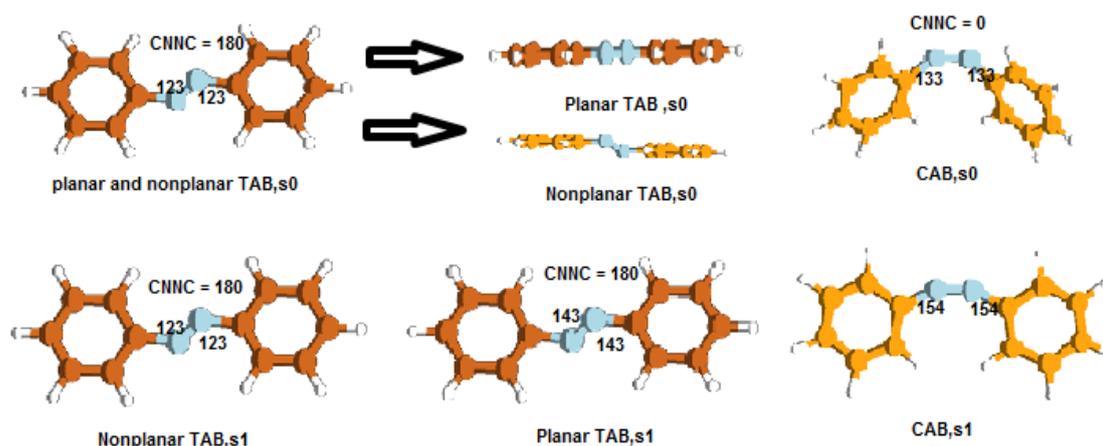
ในงานนี้จะเริ่มที่การทำ optimization ในสุญญากาศเพื่อให้ได้โครงสร้างของ azobenzene ที่เสถียร (มีพลังงานต่ำสุด) หลังจากนั้นจะทำการศึกษาพลังงานของ azobenzene ที่ขึ้นกับมุมทอร์ชันเพื่อดูแนวโน้มความยากง่ายในการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชัน โดยจะคำนวณพลังงานด้วยระเบียบวิธี semiempirical method ที่อาศัยวิธี FOMO-CI และทำการจำลองเหตุการณ์เชิงไดนามิกส์ด้วยระเบียบวิธี FMS เพื่อศึกษาอัตราและประสิทธิภาพในการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชัน ในส่วนสุดท้ายจะเป็นการใช้ระเบียบวิธี umbrella sampling เพื่อศึกษาพฤติกรรมเชิงไดนามิกส์ของ azobenzene ในคลอโรฟอร์ม เนื่องจากขนาดของระบบที่ใหญ่ขึ้นและด้วยเวลาการศึกษาที่จำกัดจึงไม่สามารถทำการจำลองเหตุการณ์เชิงไดนามิกส์ได้โดยตรงเหมือนในกรณีสุญญากาศ แต่ผลที่ได้สามารถทำนายความยากง่ายของการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันได้ โดยพลังงานในกรณี azobenzene ในคลอโรฟอร์มนี้จะคำนวณด้วยระเบียบวิธี QM/MM

### 3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

#### 3.1 โครงสร้าง azobenzene บนสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นที่ได้จากการ optimization

จากผลการ optimization เพื่อหาโครงสร้างที่เสถียร หรือมีพลังงานต่ำสุด ทั้งบนสถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ในสุญญากาศ ซึ่งแสดงในรูปที่ 2 จะเห็นว่า โครงสร้าง *trans*-azobenzene (TAB) จะมีมุม dihedral CNNC (แสดงการหมุนรอบพันธะคู่ N=N) เป็น  $180^\circ$  ส่วนโครงสร้าง *cis*-azobenzene (CAB) จะมีมุม dihedral CNNC =  $0^\circ$  บนสถานะพื้น และประมาณ  $2^\circ$  บนสถานะกระตุ้น โดยในทุกกรณีโมเลกุลจะมีโครงสร้างที่สมมาตร อันจะเห็นได้จากมุม CNN ที่มีค่าเท่ากันทั้งสองข้าง

โครงสร้าง *trans*-azobenzene ที่ได้จากการ optimization มี 2 แบบคือ planar (วงฟีนิล 2 วงของ azobenzene อยู่ในระนาบเดียวกับมุม dihedral CNNC) และ nonplanar (ระนาบของ dihedral CNNC ทำมุมเล็กน้อยกับวงฟีนิลทั้งสอง ทำให้มีลักษณะเป็นขั้นบันได) ทั้งบนสถานะพื้น และ สถานะกระตุ้น ส่วน *cis*-azobenzene บน  $S_0$  จะมีลักษณะเดียวคือ วงฟีนิล 2 วงประกบเข้าหากันทำให้โครงสร้างไม่อยู่ในระนาบเดียวกัน ในขณะที่ *cis*-azobenzene บน  $S_1$  จะมีโครงสร้างที่วง phenyl อยู่ในระนาบเดียวกันเท่านั้น ผลที่ได้ในงานนี้มี ความใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Tsuji, et al. [21] รวมทั้งผลการคำนวณของ Ciminelli, et al [4] และ Cembren, et al. [3] ยกเว้น โครงสร้าง non-planar TAB ที่ไม่ปรากฏในการศึกษาดังกล่าว แต่จะปรากฏในผลการทดลองของ Traetteberg, et al. [22] และการคำนวณของ Wang & Wang [5] ที่มุม dihedral CCNN (มุมระหว่างระนาบวงฟีนิลและพันธะ N=N) จะมีค่าประมาณ  $20^\circ$ - $30^\circ$  ซึ่งจากการศึกษาเหล่านี้พบว่า การเปลี่ยนไปมาระหว่างโครงสร้าง planar และ nonplanar มี energy barrier ที่ไม่สูงมากนัก ทำให้สามารถสลับไปมาได้ด้วยพลังงานที่ไม่มากนักอย่าง thermal energy [5]

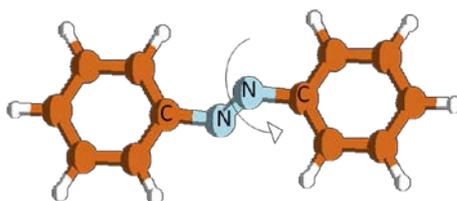


**รูปที่ 2** แสดงผลการคำนวณโครงสร้าง azobenzene บนสถานะพื้น ( $S_0$ ) และสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ในสุญญากาศ ที่ได้จากการ optimization ด้วยระเบียบวิธีเคมีควมพิริคัล ตัวเลขที่ปรากฏคือค่ามุม CNNC ที่เกิดจาก C ของหมู่ฟีนิล และ N=N ตรงกลาง สีส้มหรือเหลืองแทนคาร์บอน สีขาวแทนไฮโดรเจน และสีฟ้าแทนไนโตรเจน

สำหรับการทำ optimization ในคลอโรฟอร์มพบว่า มีเพียง CAB และ non-planar TAB เท่านั้นที่เสถียร โดยมีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับในสุญญากาศ ซึ่งมีมุม CNNC เบี่ยงเบนไปเพียง  $1^\circ$  จากในสุญญากาศในกรณีบน  $S_0$  แต่สำหรับกรณีบน  $S_1$  จะพบว่ามุม CNNC ของ CAB จะบิดไปประมาณ  $98^\circ$  ซึ่งจะต่างจากในกรณีสุญญากาศ ทั้งนี้บนสถานะพื้นพบว่า ในคลอโรฟอร์มนั้น โครงสร้าง TAB มีค่าพลังงานต่ำกว่า CAB เช่นเดียวกับในสุญญากาศ แสดงถึงความเสถียรกว่าของโครงสร้างแบบ *trans* ในทั้งสองสภาวะ

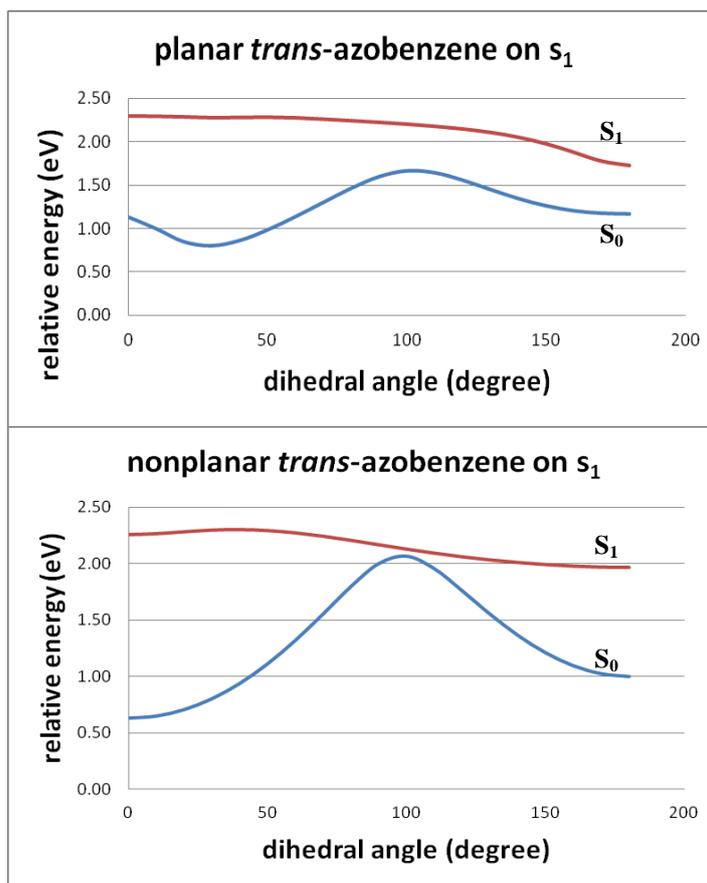
### 3.2 แนวโน้มค่าพลังงานศักย์ที่ได้จากการทำ rigid torsion cut บนสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) ในสุญญากาศ

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาแนวโน้มค่าพลังงานศักย์จากการบิดมุมทอร์ชัน (torsion angle หรือ dihedral angle) CNNC ของโมเลกุล azobenzene เพื่อดูแนวโน้มการเกิดกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชัน โดยคำนวณบนสถานะกระตุ้น ( $S_1$ ) มีขั้นตอน คือ นำ TAB และ CAB ที่ได้จากการ optimization บน  $S_1$  มาหมุนมุมทอร์ชัน CNNC บริเวณรอบพันธะคู่ N=N ดังรูปที่ 3 เริ่มหมุนมุมทอร์ชันครั้งละ 10 องศา ตั้งแต่ 0-180 องศา โดยที่มุม 0 องศาคือ *cis*-azobenzene และมุม 180 องศา คือ *trans*-azobenzene แล้วคำนวณหาค่าพลังงานศักย์ที่มุมทอร์ชันต่างๆ เพื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์และมุมทอร์ชัน



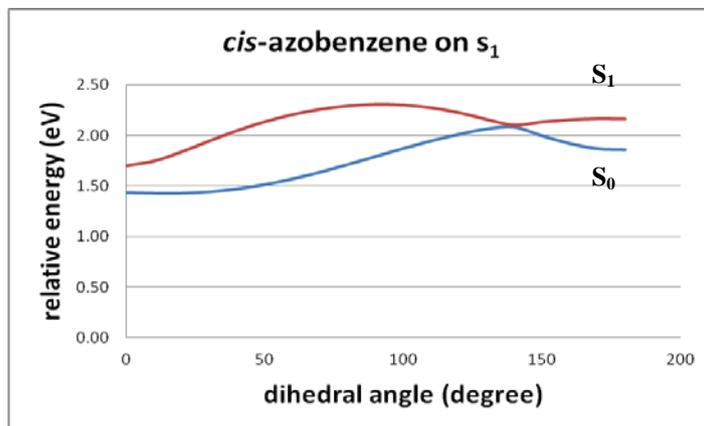
รูปที่ 3 แสดง dihedral CNNC ของ โมเลกุล azobenzene

#### 3.2.1 หมุนโครงสร้าง *trans*-azobenzene หรือเริ่มต้นที่ CNNC = 180 องศา



รูปที่ 4 แสดงค่าพลังงานศักย์ที่มุมทอร์ชันรอบพันธะคู่ N=N (CNNC) ต่างๆของ planar *trans*-azobenzene (รูปบน) และของ nonplanar *trans*-azobenzene (รูปล่าง) บนสถานะกระตุ้น

### 3.2.2 หมุนด้วยโครงสร้าง *cis*-azobenzene หรือ เริ่มต้นที่ CNNC = 0 องศา



รูปที่ 5 แสดงค่าพลังงานศักย์ที่มุมทอร์ชันรอบพันธะคู่ N=N (CNNC) ต่างๆของ *cis*-azobenzene บนสถานะกระตุ้น

จากรูปที่ 4 และ 5 จะเห็นว่าทั้ง *trans*- และ *cis*-azobenzene ต่างมีจุด minimum energy gap หรือ  $\Delta E_{\min}$  (ผลต่างระหว่างพลังงาน  $S_1-S_0$  ที่น้อยที่สุด) ที่มุม CNNC ต่างกัน โดยสำหรับโครงสร้าง *trans* จะอยู่ที่ประมาณ  $100^\circ$  แต่สำหรับโครงสร้าง *cis* จะอยู่ที่ประมาณ  $140^\circ$  ทั้งนี้ผลที่ได้ในกรณี TAB จะคล้ายกับผลของ Ciminelli, et al. [4] แต่กรณี CAB จะต่างกับผลการคำนวณดังกล่าว [4] ซึ่งอาจเป็นผลจากเงื่อนไขที่กำหนดในการคำนวณต่างกัน อย่างไรก็ตามการทำ rigid torsion cut บนสถานะกระตุ้นจะสามารถอธิบายแนวโน้มการเกิดปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอไรเซชันได้ในเบื้องต้นก่อนที่จะดำเนินการทำ dynamics ซึ่งจากผลที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าทั้ง TAB และ CAB สามารถเกิด isomerization ได้เพราะมีจุด minimum energy gap ที่เมื่อโมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้นสามารถเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจาก *trans*-to-*cis* และ *cis*-to-*trans* จากสถานะกระตุ้นไปยังสถานะพื้นได้ผ่านจุด minimum energy gap และมีกำแพงพลังงาน (energy barrier) ที่ไม่สูงมากนัก ซึ่งจะทำให้สามารถเกิดกระบวนการ isomerization ได้ไม่ยาก

### 3.3 การจำลองเหตุการณ์เชิงไดนามิกส์ (dynamics simulations) ของ azobenzene ในสุญญากาศบนสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

ขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ในสุญญากาศ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวจะเริ่มต้นในสถานะกระตุ้นและเปลี่ยนไปยังสถานะพื้น ซึ่งจะศึกษาด้วยการทำแบบจำลองเชิงไดนามิกส์ โดยใช้วิธี Full Multiple Spawning (FMS) [17, 18] ซึ่งจากการจำลองเชิงไดนามิกส์จะพิจารณาผลจาก transition geometry ซึ่งคือโครงสร้างของ azobenzene ณ จุดที่เกิดการเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  มายัง  $S_0$  และจะวิเคราะห์หา quantum yield ในการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันรวมทั้งเวลาที่เกิดการ isomerization

ในการจำลองเชิงไดนามิกส์จะคำนวณเป็นจำนวน 5 ครั้ง โดยที่มี parameter เหมือนเดิม แต่สิ่งที่ต่างคือมีตำแหน่งเริ่มต้นในการคำนวณต่างกันโดยอาศัยการสุ่ม (randomization) ของตำแหน่งและโมเมนตัมเริ่มต้น

ของอนุภาคแต่ละตัวจากการทำ Brownian motion ที่ 298 K ผลจากการจำลองเหตุการณ์เชิงไดนามิกส์ให้ผลเฉลี่ยของการคำนวณ 5 ครั้งแสดงดังตารางต่อไปนี้

**ตารางที่ 1** แสดงผลสรุปของลักษณะสำคัญของ azobenzene ในสุญญากาศ จาก dynamics simulations บนสถานะกระตุ้น

azobenzene	เวลาเฉลี่ย (fs) ในการเริ่มเกิด isomerization หรือเริ่มเปลี่ยนสถานะจาก $S_1$ ไป $S_0$		ค่าเฉลี่ยของ CNNC dihedral angle (องศา) ที่ azobenzene เริ่มเปลี่ยนสถานะจาก $S_1$ ไป $S_0$	
	งานนี้	ผลงานอ้างอิง[4]	งานนี้	ผลงานอ้างอิง[4]
planar TAB	78±41	322±152	147±20	104±10
nonplanar TAB	67±20	-	141±18	-
CAB	43±18	62±23	86±3	82±4

[4] เป็นผลจากการคำนวณด้วยระเบียบวิธีเคมีอมพัริคัล, active space = 4 e- ใน 4 MOs

จากตารางที่ 1 สามารถสรุปได้ว่า

- เมื่อพิจารณาเวลาที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1 \rightarrow S_0$  พบว่า CAB สามารถ decay จาก  $S_1$  ไป  $S_0$  ได้เร็วกว่า TAB ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณของ Ciminelli, et al. [4] และ Ootani, et al. [7] อีกทั้งให้ผลในการทำงานเดียวกับ lifetime ของ CAB ในคลอโรฟอร์มคือ 0.15-0.6 ps ซึ่งจะสั้นกว่าของ TAB คือ 0.6-3 ps [8]

- มุม CNNC เฉลี่ยเมื่อเกิดการ transition จาก  $S_1 \rightarrow S_0$  พบว่า *cis*-azobenzene บนสถานะกระตุ้นจะตกกลับสู่สถานะพื้นที่มี CNNC  $\approx 90^\circ$  (อยู่ในช่วง  $83^\circ$ - $89^\circ$ ) ส่วน *trans*-azobenzene จะตกกลับสู่สถานะพื้นที่มี CNNC  $> 90^\circ$  (อยู่ในช่วง  $123^\circ$ - $167^\circ$ ) ซึ่งผลที่ได้แม้จะไม่สอดคล้องกับ rigid torsion cut ของ *cis*-azobenzene บน  $S_1$  ที่มี CNNC =  $140^\circ$  ที่  $\Delta E_{\min}$  แต่ให้ผลสอดคล้องกับผลจากการทำ dynamics simulations ของ Ciminelli, et al. [4] ที่พิจารณา transition geometry และ rigid torsion cut นั่นคือ CAB มี CNNC ประมาณ  $90^\circ$  ที่  $\Delta E_{\min}$  และ TAB มี CNNC  $> 90^\circ$  (ประมาณ  $95^\circ$ - $100^\circ$ ) ที่  $\Delta E_{\min}$  [4] และยังเป็น การแสดงให้เห็นว่าการทำ rigid torsion cut เพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอกับการอธิบายการเกิด isomerization ของ azobenzene นั้นหมายถึงการเปลี่ยนแปลงเชิงไดนามิกส์มีบทบาทสำคัญต่อกระบวนการดังกล่าว

ค่า isomerization quantum yield ( $\Phi$ ) สามารถบอกประสิทธิภาพในการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันจาก *trans*-to-*cis* และ *cis*-to-*trans* และใช้พิจารณาว่าความเป็น planar มีผลต่อประสิทธิภาพดังกล่าวหรือไม่ โดยจากตารางที่ 2 สรุปผลได้ดังนี้ คือ  $\Phi_{\text{nonplanar trans-to-cis}} < \Phi_{\text{planar trans-to-cis}} < \Phi_{\text{cis-to-trans}}$  ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ว่า โครงสร้างแบบ nonplanar *trans*-azobenzene บนสถานะกระตุ้น ไม่เปลี่ยนเป็น *cis* บนสถานะพื้นเลย ส่วนโครงสร้าง planar *trans*-azobenzene เกิดปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันได้ดีกว่าแบบ nonplanar เนื่องจากมีค่า quantum yield สูงกว่า และโครงสร้าง *cis*-azobenzene เกิดปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันได้ดีที่สุด เนื่องจากมีค่า quantum yield ที่สูงที่สุด

ตารางที่ 2 แสดง quantum yield หรือประสิทธิภาพของการเกิด photoisomerization บน  $S_1$

Quantum yield ( $\Phi$ )	Computed	Experiment[8-11]
planar <i>trans-to-cis</i>	0.28	0.20-0.36
nonplanar <i>trans-to-cis</i>	0.00	-
<i>cis-to-trans</i>	0.45	0.40-0.75

$$\Phi_{trans \rightarrow cis} = \frac{\text{population of cis isomer on } S_0}{\text{total population on } S_0}$$

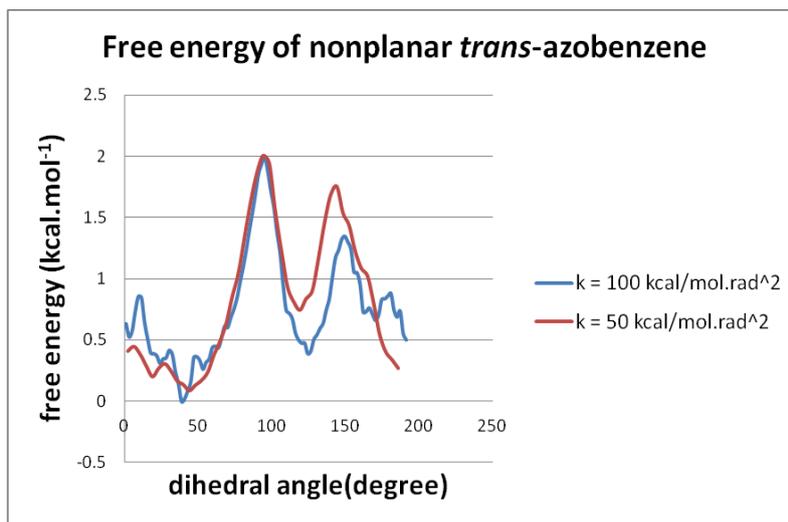
$$\Phi_{cis \rightarrow trans} = \frac{\text{population of trans isomer on } S_0}{\text{total population on } S_0}$$

ค่า quantum yield ที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองของ azobenzene ใน hexane และ ethanol และผลจาก density functional theory calculations (DFT calculations) ในสุญญากาศของ Wazzan, N. [8] รวมทั้งการทดลองในตัวทำละลายต่างๆ [9-11] และผลการทำ simulations ในสุญญากาศจากหลายกลุ่มวิจัย [2, 7, 12] นั่นคือประสิทธิภาพ หรือ  $\Phi_{cis-to-trans}$  มากกว่า  $\Phi_{trans-to-cis}$  ซึ่งหมายถึง กระบวนการเกิดโฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันจาก *cis* ไป *trans* เกิดได้ดีกว่า จาก *trans* ไป *cis*

#### 3.4 การศึกษาพฤติกรรมของ azobenzene ในคลอโรฟอร์ม บนสถานะกระตุ้นโดยใช้ระเบียบวิธี umbrella sampling

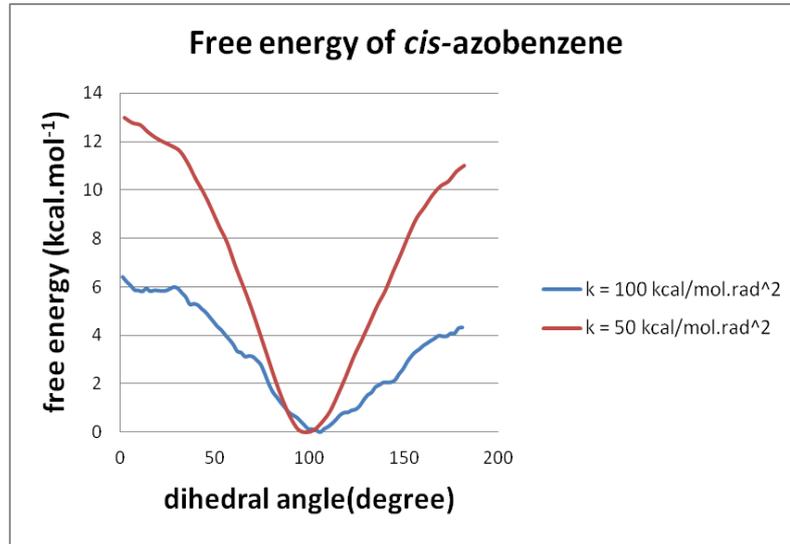
ในขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาแนวโน้มค่าพลังงานอิสระ (free energy) เพื่อบอกความยากง่ายในการเกิดปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอร์ไรเซชันจาก *cis-to-trans* และจาก *trans-to-cis* เมื่อ azobenzene อยู่ในคลอโรฟอร์ม โดยพิจารณาจากกำแพงพลังงาน (energy barrier) ของการหมุนมุม CNNC และ จุด minimum energy บนสถานะกระตุ้น ( $S_1$ )

การคำนวณจะใช้ระเบียบวิธี umbrella sampling บนสถานะกระตุ้น ที่อุณหภูมิ 298 K โดยจะกำหนดค่าคงที่ของแรง หรือ force constant,  $k$  ดังปรากฏในสมการ (1) ในส่วน umbrella potential เป็น 50 และ 100 kcal/mol.rad<sup>2</sup> แล้วดูว่าจะให้แนวโน้มค่าพลังงานอิสระไปในทิศทางเดียวกันหรือไม่ ซึ่งค่าคงที่ดังกล่าวจะส่งผลต่อการแกว่งของมุม CNNC ที่บังคับเอาไว้ให้เป็น 0°, 10°, 20°, ..., 180° โดยจะเรียกแต่ละค่าของมุมดังกล่าวว่า จุดศูนย์กลางของหนึ่งวินโดว์ หรือ  $\xi_0$  (reaction coordinate บังคับ) ในสมการ (1) ฉะนั้น ถ้าค่า  $k$  สูง มุม CNNC จะแกว่งน้อยมากจากจุดศูนย์กลาง เมื่อนำข้อมูลจากแต่ละวินโดว์มาต่อกันจะทำให้เกิดการซ้อนทับของการแจกแจงความน่าจะเป็น (probability distribution) น้อย ดังนั้นเมื่อวิเคราะห์กราฟด้วยการใช้โปรแกรม WHAM เพื่อคำนวณพลังงานอิสระที่แท้จริง จะได้กราฟที่ไม่ค่อยเรียบ ซึ่งสามารถแก้ปัญหาโดยการลด force constant ( $k$ ) ลง แต่อย่างไรก็ตามแต่ละค่า  $k$  ควรให้ค่าพลังงานอิสระ (free energy) ที่ไม่ต่างกันมากนัก เนื่องจาก free energy จะขึ้นกับความน่าจะเป็นเพียงอย่างเดียว ไม่ขึ้นกับค่า  $k$  ซึ่งผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 6 และ 7



รูปที่ 6 แสดงแนวโน้มค่าพลังงานอิสระของ nonplanar *trans*-azobenzene ในคลอโรฟอร์มบนสถานะกระตุ้น ตั้งแต่  $0^{\circ}$ - $180^{\circ}$

จากกราฟเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างที่เริ่มหมุนที่มุม  $\text{CNNC} = 180^{\circ}$  ซึ่งก็คือ *trans*-azobenzene พบว่ามีจุด minimum energy ที่มุมประมาณ  $120^{\circ}$ - $130^{\circ}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่โมเลกุลเริ่มเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  ไป  $S_0$  ของ *trans*-azobenzene ในสุญญากาศ (จากการทำ dynamics simulations) แต่อย่างไรก็ตามการเกิดกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ *trans*-azobenzene ในคลอโรฟอร์มนั้นไม่น่าจะสามารถเกิดขึ้นได้ดีนักเมื่อเทียบกับในสุญญากาศ เนื่องจากมี energy barrier สูงประมาณ  $1 \text{ kcal/mol}$  ก่อนการเปลี่ยนสถานะไปยัง  $S_0$  ซึ่งพบว่าให้ผลสอดคล้องกับ dynamics simulations ของ Cusati, et al. ที่พบว่าการเปลี่ยนสถานะในสุญญากาศในกรณีของ *trans*-azobenzene จะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าในของเหลวคือ เฮกเซน และ เมทานอล [12] และจากการทดลองก็พบว่าสภาพขั้วของตัวทำละลายต่างๆซึ่งรวมทั้งคลอโรฟอร์มมีผลเพียงเล็กน้อยต่อโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene [23] จึงทำให้ประมาณได้ว่าการมีตัวทำละลายล้อมรอบ azobenzene ทำให้อัตราการเกิดกระบวนการนี้ช้าลงเมื่อเทียบกับสภาวะสุญญากาศ ส่วนจะช้าลงเท่าใดนั้นก็ขึ้นกับทั้งสภาพขั้วและความหนืดของตัวทำละลาย [12, 23] โดยสภาพขั้วจะส่งผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนที่ทำให้ค่าพลังงานที่ได้แตกต่างกัน ส่วนความหนืดจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสในโมเลกุลในระหว่างการหมุนพันธะเพื่อเกิดการไอโซเมอไรเซชัน



รูปที่ 7 แสดงแนวโน้มค่าพลังงานอิสระของ cis-azobenzene ในคลอโรฟอร์มบนสถานะกระตุ้นตั้งแต่ 0°-180°

ในกรณี cis-azobenzene พบว่าค่าพลังงานอิสระที่ได้จาก  $k = 50 \text{ kcal/mol.rad}^2$  และ  $k = 100 \text{ kcal/mol.rad}^2$  มีค่าต่างกันมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก เมื่อตรวจสอบการหมุนของมุมทอร์ชัน CNNC ในแต่ละวินโดว์แล้วพบว่า มีการขยับของ bond length, bond angle และ dihedral angle จากโคออร์ดิเนตอื่นๆอีก ทำให้ตีความได้ว่า ไม่ใช่มีเพียงแค่มุมทอร์ชันของ CNNC อย่างเดียว ที่ส่งผลต่อการเกิด isomerization โดยในแต่ละค่า  $k$  จะมีความมากน้อยของการขยับดังกล่าวไม่เท่ากัน ทำให้ค่าแนวโน้มพลังงานอิสระจาก 2 ค่าคงที่ของแรงนี้ค่อนข้างจะแตกต่าง แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือจากกราฟ หากเริ่มพิจารณาจากฝั่งโครงสร้างที่เริ่มหมุนคือ มุม 0 องศา หรือ cis-azobenzene พบว่ามีจุด minimum free energy ที่เด่นชัดมากคือที่ 100 องศา ซึ่งมีค่าตรงกับมุม CNNC จากโครงสร้างของ cis-azobenzene ที่ถูก optimize บนสถานะกระตุ้นในคลอโรฟอร์ม รวมทั้งเป็นมุมที่ใกล้เคียงกับค่าที่โมเลกุลเริ่มเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  ไป  $S_0$  ของ cis-azobenzene ในสุญญากาศ (จาก dynamics simulations) นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าการหมุนจาก cis-azobenzene ไปยังจุด minimum free energy จะไม่ปรากฏ energy barrier ทำให้สามารถเกิดปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอไรเซชันได้ง่ายกว่าโครงสร้าง trans-azobenzene และผลที่ได้สอดคล้องกับเวลาที่ใช้ในการเกิดการไอโซเมอไรเซชันหรือเวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  ไปยัง  $S_0$  ในสุญญากาศจากการทำ dynamics simulations นั่นคือ trans-azobenzene ทั้งแบบ planar และ nonplanar จะใช้เวลามากกว่า cis-azobenzene และทั้งนี้ก็ปรากฏว่าให้ผลที่สอดคล้องกับผลจาก simulations ของ Cusati, et al. ที่พบว่าโฟโตไอโซเมอไรเซชันจาก cis-to-trans จะเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่า trans-to-cis ในทุกสถานะทั้งในสุญญากาศและตัวทำละลายต่างๆ [12]

#### 4. สรุปผลการวิจัย

จากการทำ dynamics simulations เมื่อพิจารณาจากค่า photoisomerization quantum yield และเวลาที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนสถานะจาก  $S_1$  ไป  $S_0$  พบว่าในการเกิดกระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ในสุญญากาศนั้น โครงสร้าง cis-azobenzene เกิดได้เร็วกว่าและมีประสิทธิภาพที่ดีกว่า trans-azobenzene

การศึกษากระบวนการโฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ในคลอโรฟอร์ม จากการทำ umbrella sampling พบว่า cis-azobenzene เกิดการ isomerization ได้ดีกว่า trans-azobenzene เนื่องจากไม่มี free energy barrier โดยพิจารณาจากกราฟแนวโน้มของค่าพลังงานอิสระ ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับเวลาที่เกิดการไอโซเมอไรเซชัน จากการทำ dynamics simulations ในสุญญากาศ ซึ่งทำให้สรุปได้ว่า cis-azobenzene สามารถเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันได้ดีกว่า trans-azobenzene ทั้งในสุญญากาศและในคลอโรฟอร์ม ซึ่งก็ให้ผลไปในทำนองเดียวกันกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ศึกษาในตัวทำละลายอื่นๆ อันน่าจะเป็นผลจากโครงสร้างที่มีความเสถียรน้อยกว่าของ cis-azobenzene จึงทำให้พร้อมที่จะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่เสถียรมากกว่า นั่นคือโครงสร้างแบบ trans

อย่างไรก็ตาม จากการทำ umbrella sampling นอกจากมุมทอร์ชัน CNNC แล้วยังอาจจะมีโคออร์ดิเนตอื่นๆ เช่น มุมทอร์ชัน CCNN ที่เกี่ยวข้องกับความเป็น planar ของโมเลกุล ซึ่งมีผลต่อการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชัน เนื่องจากแนวโน้มค่าพลังงานอิสระของ cis-azobenzene ค่อนข้างแตกต่างกันมากจาก 2 force constants ซึ่งก็เป็นหนึ่งในแนวทางที่ควรทำการศึกษาในอนาคต

นอกจากนี้ ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนปรากฏการณ์โฟโตไอโซเมอไรเซชันของ azobenzene ในคลอโรฟอร์มด้วย dynamics simulations บน  $S_1$  เพื่อหา isomerization time, quantum yield และ transition geometry ซึ่งจะช่วยให้สามารถบ่งชี้ได้ชัดเจนยิ่งขึ้นว่ากลไกของกระบวนการเกิดโฟโตไอโซเมอไรเซชันในสุญญากาศและคลอโรฟอร์มให้ผลเหมือนกันหรือต่างกันอย่างไร

#### 5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Asanuma, H., et al., *Synthesis of azobenzene-tethered DNA for reversible photo-regulation of DNA functions: hybridization and transcription*. Nature Protocols, 2007. **2**: p. 203-212.
- [2] Toniolo, A., et al., *Simulation of the photodynamics of azobenzene on its first excited state: Comparison of full multiple spawning and surface hopping treatments* J. Chem. Phys., 2005. **123**: p. 234308.
- [3] Cembran, A., et al., *On the mechanism of the cis-trans isomerization in the lowest electronic states of azobenzene:  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $T_1$* . J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**(10): p. 3234-3243.
- [4] Ciminelli, C., G. Granucci, and M. Persico, *The Photoisomerization Mechanism of Azobenzene: A Semiclassical Simulation of Nonadiabatic Dynamics*. Chem. Eur. J, 2004. **10**: p. 2327-2341.

- [5] Wang, L. and X. Wang, *An ab initio study of stable conformation and thermal isomerization of p-aminoazobenzene*. J. Mol. Struct: THEOCHEM, 2007. **806**: p. 179-186.
- [6] Dou, Y., et al., *Detailed mechanism of trans-cis photoisomerization of azobenzene studied by semiclassical dynamics simulation*. Mol. Phys., 2009. **107**(2).
- [7] Ootani, Y., et al., *Ab initio molecular dynamics simulation of photoisomerization in azobenzene in the  $n\pi^*$  state*. J. Chem. Phys., 2009. **131**: p. 194306.
- [8] Wazzan, N., *Cis-Trans Isomerisation of Azobenzenes Studied by NMR Spectroscopy with In situ Laser Irradiation and DFT Calculations*. 2009, Edinburgh University: Edinburgh, United Kingdom.
- [9] Zimmerman, G., L.-Y. Chow, and U.-J. Paik, *The Photochemical Isomerization of Azobenzene*. J. Am. Chem. Soc., 1958. **80** (14): p. 3528-3531.
- [10] Pietro, B. and S. Monti, *Cis-trans photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donors effects*. J. Phys. Chem., 1979. **83**(6): p. 648-652.
- [11] Nägele, T., et al., *Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene*. Chem. Phys. Lett., 1997. **272**(5-6): p. 489-495.
- [12] Cusati, T., G. Granucci, and M. Persico, *Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation*. J. Am. Chem. Soc., 2011. **133**(13).
- [13] Warshel, A. and M. Levitt, *Theoretical Studies of Enzymic Reactions: Dielectric, Electrostatic and Steric Stabilization of the Carbonium Ion in the Reaction of Lysozyme*. J. Mol. Biol., 1976. **103**: p. 227-249.
- [14] Granucci, G. and A. Toniolo, *Molecular Gradients for Semiempirical CI Wave Functions with Floating Occupation Molecular Orbitals*. Chem. Phys. Lett., 2000. **325**: p. 79-85.
- [15] Stewart, J.J.P., *MOPAC 2000*. 1999, Fujitsu Limited: Tokyo, Japan.
- [16] Jorgensen, W.L., D.S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Computational Energetics and Properties of Organic Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 1996. **118**: p. 11225-11236.
- [17] Ben-Nun, M., J. Quenneville, and T.J. Martinez, *Ab Initio Multiple Spawning: Photochemistry from First Principles Quantum Molecular Dynamics*. J. Phys. Chem., 2000. **104**(22): p. 5161-5175.
- [18] Ben-Nun, M. and T.J. Martínez, *Ab Initio Quantum Molecular Dynamics*. Adv. Chem. Phys., 2002. **121**: p. 439-512.
- [19] Torrie, G.M. and J.P. Valleau, *Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling*. J. Comp. Phys., 1977. **23**(2): p. 187-199.

- [20] Kumar, S., et al., *The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method.* J. Comp. Chem., 1992. **13**: p. 1011-1021.
- [21] Tsuji, T., et al., *Molecular Structure and Torsional Potential of trans-Azobenzene. A Gas Electron Diffraction Study.* J. Phys. Chem. A, 2001. **105**(41): p. 9347-9353.
- [22] Traetteberg, M., I. Hillmo, and K. Hagen, *A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-azobenzene.* J. Mol. Struct., 1977. **39**(2): p. 231-239.
- [23] Serra, F. and E.M. Terentjev, *Effects of Solvent Viscosity and Polarity on the Isomerization of Azobenzene.* Macromolecules, 2008. **41**: p. 981-986.