

Na⁺/ammonia are 2 times higher than in the aqueous system.²¹ Furthermore, a Monte Carlo simulation by Marchi et al.²² gave a surprisingly small solvation number of 5. In this work, a classical pair potential augmented by implicit ion-dipole polarization terms averaging some of the many-body interactions was used. Hence, one could expect that inclusion of higher many-body interactions by ab initio QM/MM treatment of the whole first solvation shell would eliminate discrepancies among previous studies, thus leading to a more or less final result.

2. Models and Methods

2.1 QM/MM terms and Definitions. Interactions within a QM/MM system consist of three parts: (1) the QM part, (2) the MM part, and (3) the interaction between QM and MM regions. The Hamiltonian of this system, modified from Ref.,²³ can be written as

$$H = H_{QM} + H_{MM} + H_{QM/MM} \quad (1)$$

where

$$H_{QM} = \sum_I \frac{P_I^2}{2m_I} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \langle \Psi | \hat{H}^I | \Psi \rangle \quad (2)$$

$$H_{MM} = \sum_A \frac{P_A^2}{2m_A} + V_{MM} \quad (3)$$

and

$$H_{QM/MM} = \sum_I \sum_A \frac{Z_I Q_A}{R_{IA}} - \sum_I \sum_{MM} \left\langle \Psi \left| \frac{Q_A}{r_{IA}} \right| \Psi \right\rangle + V_{IA}^{nc} \quad (4)$$

where *I* and *A* denote the atoms of the QM and MM molecules, respectively. The first term in eq 2 represents the kinetic energy, whereas the second and the third describe internuclear repulsions and electronic potential in the QM region, respectively. The electronic Hamiltonian operator in our work is defined for the isolated QM region only, thus excluding electron polarization effects induced by the surrounding MM molecules. *H_{MM}* comprises kinetic and potential energies for which the potential function *V_{MM}* is described in Section 2.3.

The coupling between QM and MM regions, eq 4, is more complex. The first term describes electrostatic interactions between nuclear charges of atoms in QM molecules and partial atomic charges of the MM atoms. The second term represents electrostatic interactions between electrons of the QM molecules and partial atomic charges located on the MM atoms. *V_{IA}^{nc}* is the non-Coulombic part of *V_{MM}*. Equation 4 can be approximated by

$$H_{QM/MM} \approx \sum_I \sum_A \frac{Z_I Q_A}{R_{IA}} - \sum_I \sum_A \frac{Q_I Q_A}{R_{IA}} + V_{IA}^{nc} \quad (5)$$

where *Q_I* is the effective electronic charge on atom *I* that after averaging over nuclear charge leads to

$$H_{QM/MM} = V_{QM/MM} = \sum_I \sum_A \frac{Q_I Q_A}{R_{IA}} + V_{IA}^{nc} \quad (6)$$

The *V_{QM/MM}* of eq 6 is used in our simulation and is described in Section 2.4.

2.2 QM potential model. The first QM/MM scheme for ion solvation defines the QM part as a sphere centered on the ion of interest.²⁴ In that scheme, it was seen that the suitable size of a spherical QM region may be obtained by a compromise between accuracy and computing time requirement through multiple trial QM/MM simulations. In practice, the diameter of the QM sphere can be selected in such a way that the "chemically relevant" area is totally included, e.g., in the case of solvated ions the first solvation shell whose size can be evaluated by classical MM simulations as performed in all subsequent simulations.¹⁶⁻¹⁹

However, in the present work, we have extended the spherical QM region even beyond this first solvation shell. Although the time consumption thus increases considerably from the usual 4–5 months to approximately 1 year on a fast workstation (SGI R10000 processor), this extension gives the benefit that the solvation structure up to the second shell can be studied. In addition to that, the first solvation shell itself can be better described since the electronic Hamiltonian operator in eq 2 is improved by the inclusion of electron polarization effects from the outer sphere influencing the first solvation shell.

The QM sphere is modeled by the Hartree-Fock theory based on the effective core potential (ECP) basis functions.²⁵ The selection of this basis set is consistent with the earlier finding¹⁹ that an ECP that employs extended functions to describe the valence electrons, i.e., double- ζ , is more reliable than a small all-electron basis set such as STO-3G. In that study, STO-3G overestimates the number of water molecules in the first solvation shell of Ca²⁺ from 8.3 to 10. Further analyses of solvation structure and dynamics also show that a larger basis set is necessary for accurate description of intermolecular interactions in the QM region. However, inclusion of a standard-sized all-electron basis set, i.e., 6-31G or DZP, especially with a rather large QM region as in our case, is still beyond current computing capacity. Therefore, a compromise must be made and an ECP basis set that has good quality of basis functions on the valence electrons can be a good choice, as demonstrated in the previous works.¹⁶⁻¹⁹

Forces on the QM particles can be computed from analytical gradients.²⁶ To allow exchange of particles between the QM sphere and the MM region, forces must be smoothed at the boundary by applying a suitable function.²⁷ Thus the force on a particle in the system is defined as

$$f_i = S_m(r_i) f_{QM} + (1 - S_m(r)) f_{MM} \quad (7)$$

where

$$S_m(r) = 1 \text{ for } r \leq r_1$$

$$S_m(r) = \frac{(r_0^2 - r^2)^2 (r_0^2 + 2r^2 - 3r_1^2)}{(r_0^2 - r_1^2)^3} \text{ for } r_1 < r \leq r_0$$

$$S_m(r) = 0 \text{ for } r_0 < r$$

The QM sphere is selected to have a diameter of 10 Å, which is sufficiently large to include the first and a part of the second solvation shell accommodating around 16 solvent molecules. An interval of 0.2 Å applied for the smoothing function led to the values of 5.0 and 4.8 Å for *r₀* and *r₁*, respectively.

2.3 MM potential model. Because the ammonia molecules in our study are flexible, it is necessary to have an intramolecular potential for solvent molecules in the MM region. No such

TABLE 1: Optimized Parameters for the Na⁺-Ammonia Intermolecular Potential

Na ⁺ -N	a =	-1367.661	kcal mol ⁻¹ Å ⁴
	b =	1598.529	kcal mol ⁻¹ Å ⁶
	c =	20122.26	kcal mol ⁻¹
	d =	2.908240	Å ⁻¹
Na ⁺ -H	a =	22.64286	kcal mol ⁻¹ Å ⁴
	b =	97.03496	kcal mol ⁻¹ Å ⁶
	c =	18.66449	kcal mol ⁻¹
	d =	0.7505583	Å ⁻¹

definition is needed for the QM molecules since in the QM region all atoms move freely on the Born-Oppenheimer energy surface. The intramolecular and intermolecular potentials for MM ammonia molecules were taken from the literature.²⁸ The intramolecular potential of ammonia is based on spectroscopic data by Spirko²⁹ whereas the intermolecular potential was constructed by ab initio methods.²⁸ These potentials have been tested in many simulations^{8-10,20,30-34} and proved reliable and transferable up to supercritical conditions.³⁴ The MM intermolecular potential for ammonia is atom-atom based and takes the following forms, whose parameters are given in Table 1 of ref 28,

$$V_{MM}(N-N) = \sum_A \sum_B \left(\frac{a_{NN}}{R_{AB}^{12}} - \frac{b_{NN}}{R_{AB}^6} + \frac{Q_N Q_N}{R_{AB}} \right) \quad (8)$$

$$V_{MM}(H-H) = \sum_A \sum_B \left(a_{HH} e^{-b_{HH}R} + \frac{Q_H Q_H}{R_{AB}} \right) \quad (9)$$

$$V_{MM}(N-H) = \sum_A \sum_B \left(a_{NH} (e^{-b_{NH}(R_{AB}-2.4)} - 2e^{-c_{NH}(R_{AB}-2.4)}) + \frac{Q_N Q_H}{R_{AB}} \right) \quad (10)$$

For Na⁺-ammonia, several intermolecular potentials are available from literature,^{9,20,22} but we have constructed our own model to demonstrate the dependency of the solvation number on the potential energy model. This model potential is constructed by fitting 600 SCF interaction energies based on the 6-311G++(d,p) basis to an analytical function,

$$V_{MM}(Na^+-N) = \sum_A \sum_B \left(\frac{a_{Na^+N}}{R_{AB}^4} + \frac{b_{Na^+N}}{R_{AB}^6} + c_{Na^+N} e^{-d_{Na^+N}R_{AB}} + \frac{Q_{Na^+} Q_N}{R_{AB}} \right) \quad (11)$$

$$V_{MM}(Na^+-H) = \sum_A \sum_B \left(\frac{a_{Na^+H}}{R_{AB}^4} + \frac{b_{Na^+H}}{R_{AB}^6} + c_{Na^+H} e^{-d_{Na^+H}R_{AB}} + \frac{Q_{Na^+} Q_H}{R_{AB}} \right) \quad (12)$$

Q_{Na^+} is assumed to be 1. Q_N and Q_H obtained from a SCF Mulliken population analysis based on 6-311G++(d,p) using ammonia's experimental geometry are -0.8022 and 0.2674, respectively. The parameters a , b , c , and d in eq 11 and 12 are listed in Table 1. The quality of the fit is demonstrated in Figure 1 by comparing calculated SCF energies with the fitted energies.

2.4 QM/MM Potential Model. From eq 6 the QM/MM potential consists of the Coulombic interactions between the net atomic charges of the QM and MM particles and the non-Coulombic part of the MM potential function. These QM/MM potentials consequently take similar forms to eqs 8 - 12. For

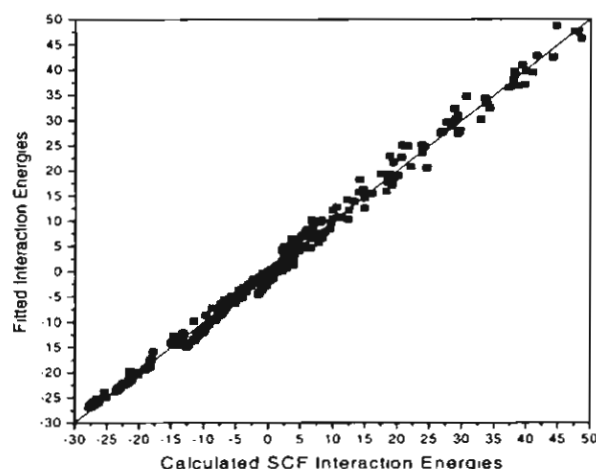


Figure 1. Comparison of calculated SCF interaction energies and fitted energies. Energies are given in kcal/mol. Standard deviation from the fit is 1.3 kcal/mol

instance, the QM/MM potential between nitrogen of QM ammonia and nitrogen of MM ammonia reads,

$$V_{QM/MM}(N-N) = \sum_I \sum_J \frac{Q_N Q_N}{R_{IA}} + V_{IA}^{nc} = \sum_I \sum_A \frac{Q_N Q_N}{R_{IA}} + \sum_I \sum_A \left(\frac{a_{NN}}{R_{IA}^{12}} - \frac{b_{NN}}{R_{IA}^6} \right) \quad (13)$$

The QM/MM potentials for other interaction pairs can be constructed in the same way as in eq 13.

2.5 Simulation Details. All simulations were performed in the NVT ensemble at 235 K with a time step of 0.2 fs so that fast motion of hydrogen atoms could be described accurately. A periodic cube of length 20.66 Å containing 1 Na⁺ and 215 ammonia molecules was chosen, corresponding to the experimental density of liquid ammonia at atmospheric pressure. The potential and forces are smoothed by using a shifted force algorithm and zeroed out at the half-box length.²⁸ Since the simulated cube is not a neutrally charged system, we employed a reaction field method³⁵ to handle long-range electrostatic potentials and forces. The simulation started from a randomized configuration and was equilibrated for 30,000 time steps. The simulation was continued for 60,000 time steps to collect configurations every 20th step. For these runs only MM potentials were used, and they will therefore be referred to as the "pair potential simulation". After that, the QM potential was turned on. The corresponding QM/MM simulation then started from the last configuration, with a reequilibration for 10,000 time steps, after which the simulation was continued for another 10,000 time steps to collect samples every 5th step. Although nowadays a classical simulation of ionic solutions can be extended to several hundred pico-seconds ps, even the 2 ps interval of our QM/MM run approaches the limits of high-speed computing capacity because the QM/MM simulation requires about 15-20 min for a single step on a SGI Power Challenge R10000, which means more than 200 days of computing time for the whole simulation. It has been shown earlier that 2 ps can be sufficient for the analysis of solution structure and some associated dynamics in the simulations of diluted solutions of Be²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Na⁺, and K⁺ in water^{17-19,36} and Li⁺ and Na⁺ in ammonia.^{16,20,28} In an ab initio molecular dynamics simulation

TABLE 2: Comparison of Solvation Parameters for Na^+

system	r_{max}	RDF(r_{max})	r_{min}	solvation no. (first shell)	T (K)	ion/solvent	method	reference
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.55	14.8	3.3	8	235	1/215	MD (2-body)	this work
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.55	4.4	3.7	5	235	1/215	MD (QM/MM)	this work
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.49	16.6	3.2	8	235	1/215	MD (2-body)	20
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.42	14.6	3.2	7	266	1/215	MD (2-body)	20
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.68	11.6	3.6	9	277	1/201	MC (2-body)	9
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.68	10.0	3.5	8	277	1/201	MC (3-body)	9
$\text{Na}^+/\text{ammonia}$	2.25	9.5	3.0	5	260	1/250	MC (empirical)	22
Na^+/water	2.36	8.1	3.0	6.5	298	1/199	MD (2-body)	18
Na^+/water	2.33	5.5	2.9	5.6	298	1/199	MD (QM/MM)	18
Na^+/water	2.45		3.5	6.6	298	1/215	MD (2-body)	39
NaNO_3 (aq)	2.44			6		6.0 M	X-ray	40
NaNO_3 (aq)	2.40			4.9		3.1 M	X-ray	41

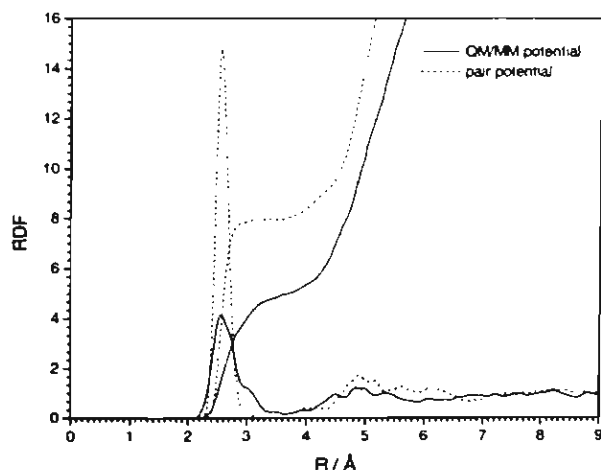


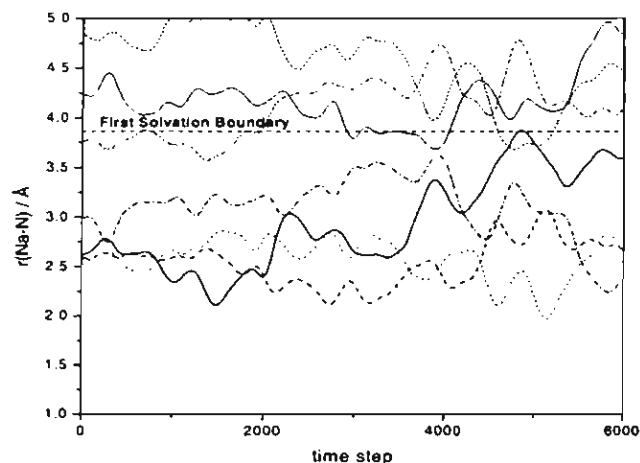
Figure 2. Na-N radial distribution function and its running integration numbers.

of aqueous Be^{2+} by Parrinello et al.,³⁶ it was observed that two water molecules escape from the first solvation shell within only 0.25 ps after ab initio potentials are switched on from a classical simulation, thus leading to the coordination number of 4, which is maintained for the total simulation length of 1 ps. In the present work, QM/MM simulation also followed from a classical simulation that has a starting coordination number of 8. Within 0.5 ps, three ammonia molecules were observed to leave the solvation shell. However, calculation of some sensitive dynamical properties such as self-diffusion coefficient require a simulation length up to 100 ps and this is beyond the scope of the present study.^{37,38}

3. Results and Discussion

Figure 1 demonstrates the quality of fitting the analytical pair potential functions of eqs 11 and 12 to 600 calculated ab initio interaction energies. A good agreement between ab initio interaction energies and fitted values, within both attractive and repulsive regions of the interaction energies, can be seen from points located close to the diagonal line. The global energy minimum for the Na^+ -ammonia complex has the Na^+ -N distance of 2.38 Å, which corresponds to the interaction energy of -27.81 kcal/mol. Although this optimal Na^+ -N distance is equivalent to that obtained by Hannongbua,⁹ where Dunning's DZP basis set was used, our potential model leads to a slightly smaller stabilization.

The Na^+ -N radial distribution functions (RDF) and their running integration numbers obtained from pair potential and QM/MM simulations are presented in Figure 2. To demonstrate the sensitivity of solvation structure on the potential model, a comparison between characteristics of the RDFs obtained from

Figure 3. Time evolution of distances between Na^+ and nitrogen of ammonia molecules. The plot includes only ammonia molecules that are involved with the first solvation shell, i.e., locating inside, entering into, or exiting from. In this plot, the seven ammonia molecules involved are depicted with different type of lines.

various simulations is given in Table 2. The Na^+ -N RDF of the pair potential simulation exhibits a sharp, narrow, and well-separated peak located between 2.3 and 3.3 Å, which leads to a solvation number of 8. The QM/MM method depicts a less rigid solvation structure, as can be observed from the lower, broader, and less symmetric 1st shell peak, which corresponds to an average solvation number of 5. In contrast to the pair potential simulation, the first solvation shell of the QM/MM simulation is not clearly separated from the second one, which indicates that an exchange of solvent molecules between both shells takes place much more easily than expected from the "classical" simulation. Motions of solvent molecules that enter into and exit from the first solvation shell were monitored in the course of the simulation, and the ion-nitrogen distances with the time evolution for these solvent molecules are plotted in Figure 3. This plot excludes solvent molecules that have moved close to the first solvation shell but never entered it. It can be seen that during a period of 1.2 ps solvent molecules cross the boundary 13 times in both directions. In fact, only 4 solvent molecules restrict their motions to an area within the first solvation shell, whereas one solvent molecule is exchanged between the first and second shells. This behavior is reflected by a shoulder in the first Na^+ -N RDF peak. Because of this solvent exchange, the first solvation shell becomes larger than that obtained from the classical simulation. This result also indicates that for discussion of ligand exchange mechanisms of weak complexes, a basis of a highly accurate simulation is needed to predict the microspecies present in solution because the simultaneous presence of more than one species will have a

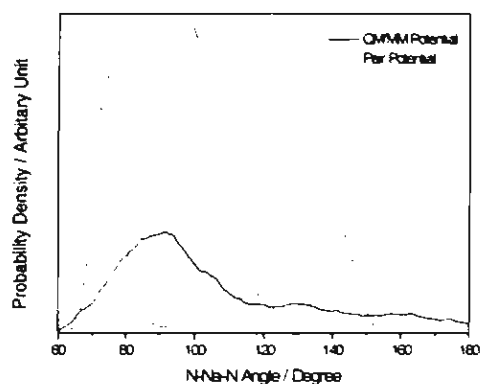


Figure 4. N-Na-N angular distribution for the first solvation shell.

considerable influence on the reaction pathways for such exchange processes.

As a consequence of the absence of experimental data for Na^+ -ammonia solutions, there is no way to ascertain whether the solvation number obtained from the QM/MM simulation is the "true" value. However, the comparison of the results obtained by this method for other similar systems can help in evaluating its reliability: A previous QM/MM simulation of Li^+ in ammonia solution gave a coordination number of 4, in line with neutron diffraction experiments, while pair and three-body potential simulations yielded an octahedral solvation structure.¹⁶ It has been shown that many-body interactions in $\text{Li}(\text{NH}_3)_6^+$ are as large as 26% and still amount to 21% in $\text{Na}(\text{NH}_3)_6^+$.²¹ This is sufficiently high to effect the solvation number. Therefore, we believe that the solvation number of 5 obtained in our QM/MM simulation should be correct. The discrepancy between our QM/MM and three-body simulation results may be attributed to the incompleteness of the three-body function itself and the inclusion of higher contributions (up to the order of 15) in the QM/MM potential.

The orientation of solvent molecules around the ion in the first solvation shell is demonstrated in terms of angular N-Na⁺-N distribution as shown in Figure 4. The distribution pattern in the case of pair potential simulation is similar to that found for Mg^{2+} in ammonia⁹ and Ca^{2+} in ammonia,³⁰ for which the solvation numbers are 8 as well. Therefore, a distorted cubic structure has been assigned to these solvation shells. For the solvation number of 5, one could assume two main structures, namely a trigonal bipyramid and a square pyramid. The bipyramidal structure is characterized by N-Na⁺-N angles of 90, 120, and 180 degrees with a probability ratio of 6:3:1. The square pyramid would provide angles of 90 and 180 degrees with a probability ratio of 8:2. As seen from Figure 4, a well-pronounced peak around 90 degrees emerges with a relatively high probability ratio, which indicates that a distorted square pyramidal solvation shell would be more likely than the bipyramidal one whose structure has lower probability for the angle of 90 degrees. Within this context one should also consider the small shoulder observed in the Na⁺-N RDF between 3 and 3.7 Å. Without this shoulder, a near-tetrahedral structure could have been obtained (as seen from the running integration number of 4 up to this distance). The close approach of a further solvent molecule into this structure could lead to a rather square pyramidal or planar arrangement of the first four solvent molecules plus an additional elongated Na⁺-N bond to the incoming solvent molecule. The resulting structure would allow an easier solvent exchange. Figure 3 confirms that it is always the solvent molecule with elongated Na⁺-N distance, i.e., between 3 and 3.7 Å, that is exchanged with another one from the bulk and is, hence, supportive of this model.

4. Concluding Remarks

It is believed that the present work confirms again the importance of higher n-body terms for a correct description of solvated ions, in particular for the case of nonaqueous solvents. The separation of the system into a QM and a MM region does not seem to be a problem for the quality of the results. A further improvement could probably be achieved only by the use of large basis sets and/or inclusion of correlation effects in the QM treatment. This is, however, still beyond any reasonable computational feasibility.

Acknowledgment. The access to computing facilities of the High Performance Computing Center at NECTEC is gratefully acknowledged. This project is financially supported by the Thailand Research Fund (Grant No. PDF/24/2541).

References and Notes

- (1) Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.
- (2) Metropolis, N.; Metropolis, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- (3) Matsuoka, O.; Clementi, E.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1351.
- (4) Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1475.
- (5) Catlow, C. R. A. *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands **1990**.
- (6) Sprik, M. *Computer Simulation in Chemical Physics*; Allen, M. P.; Tildesley, D. J., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Amsterdam, **1993**; p 211.
- (7) Ortega-Blake, I.; Novaro, O.; Les, A.; Rybak, S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5405.
- (8) Hannongbua, S.; Kerdcharoen, T.; Rode, B. M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6945.
- (9) Hannongbua, S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6076.
- (10) Hannongbua, S. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 663.
- (11) Warshel, A.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5612.
- (12) Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700.
- (13) Dunning, T. H., Jr.; Harding, L. B.; Wagner, F. A.; Schatz, G. C.; Bowman, J. M. *Science* **1988**, *240*, 453.
- (14) Bash, P. A.; Field, M. J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8092.
- (15) Gao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2930.
- (16) Kerdcharoen, T.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 313.
- (17) Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 56.
- (18) Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10340.
- (19) Tongraar, A.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6299.
- (20) Hannongbua, S. *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 447.
- (21) Kerdcharoen, T.; Hannongbua, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 333.
- (22) Marchi, M.; Sprik, M.; Klein, M. L. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 5833.
- (23) Wang, J.; Boyd, R. J.; Laaksonen, A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7261.
- (24) Kerdcharoen, T. "Hot-Spot" Molecular Dynamics. Ph.D. Thesis, University of Innsbruck, **1995**.
- (25) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- (26) Pulay, P. *Ab initio Methods in Quantum Chemistry II*; Lawley, K. P., Ed.; Wiley: New York, **1987**; p 241.
- (27) Brooks, B. R.; Bruccoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187.
- (28) Hannongbua, S.; Ishida, T.; Spohr, E.; Heinzinger, K. *Z. Naturforsch.* **1988**, *43a*, 572.
- (29) Spirko, V. *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *101*, 30.
- (30) Sidhisoradej, W.; Hannongbua, S.; Ruffolo, D. *Z. Naturforsch.* **1998**, *53a*, 208.
- (31) Hannongbua, S.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **1992**, *162*, 257.
- (32) Tongraar, A.; Hannongbua, S.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **1997**, *219*, 279.
- (33) Pranowo, H. D.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4298.
- (34) Kiselev, M.; Kerdcharoen, T.; Hannongbua, S.; Heinzinger, K. *submitted*.
- (35) Adams, D. J.; Adams, E. H.; Hills, G. J. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 387.

- (36) Marx, D.; Sprik, M.; Parrinello, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 273, 360.
(37) Obst S.; Bradaczek, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15677.
(38) Martinez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sanchez Marcos, E.; Refson, K.; Diaz-Moreno, S.; Munoz-Paez, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3272.

- (39) Lee, S. H.; Rasaiah, J. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6964.
(40) Caminiti, R.; Licheri, G.; Paschina, G.; Pinna, G. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 4552.
(41) Skipper, N. T.; Neilson, G. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 4141.

ภาคผนวก ค.

Running Title: MD Simulations of Zn^{2+} in Liquid Ammonia

Molecular Dynamics Simulations of Zn^{2+} in Liquid Ammonia: The Role of Many-Body Interactions for Solvation Structure and Dynamics

Teerakiat Kerdcharoen *

Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400,

THAILAND

Supot Hannongbua

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330,

THAILAND

ABSTRACT

Two constant-energy molecular dynamics simulations of Zn^{2+} in liquid ammonia were performed, one employing only two-body pair potentials and another with the inclusion of three-body interactions. The role of three-body interactions was investigated by the comparison of structural and dynamical properties of the solution between these simulations. Inclusion of three-body interactions is necessary to obtain the correct coordination number of 6. They also play an important role in the dynamical behavior of the solution.

KEYWORDS

Zn^{2+} , molecular dynamics, solvation structure, many-body effects, three-body effects, computer simulation.

* Corresponding author e-mail: sctkc@mucc.mahidol.ac.th

INTRODUCTION

Many-body effects play a significant role in many molecular systems ¹⁻⁵⁾, especially in ion-ligand complexes ⁶⁻¹⁰⁾ in which their neglect may lead to serious shortcomings in simulation results. Non-additive potentials are important not only in multi-charged ion complexes but also in singly charged ones. Quantum chemical calculations on $[M(NH_3)_6]$ complexes with $M = Li^+$, Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} show many-body interaction energies to contribute 23, 17, 43, 30, and 42 % of the pair potentials, respectively, which is obviously not negligible ¹¹⁾. A recent study of Li^+ solvation in ammonia by means of combined quantum mechanical / molecular mechanical (QM/MM) molecular dynamics in which the classical pair potential was replaced by many-body quantum-mechanical potential yields a coordination number of 4 ¹²⁾ while pair-potential simulations result in an octahedral coordination shell ¹³⁾. For Zn^{2+} ⁹⁾ and Mg^{2+} ¹⁴⁾ in ammonia, three-body effects must also be taken into account so as to achieve a reasonable solvation shell structure. Many-body effects are critical not only to the solvation shell structure but also to other thermodynamic properties such as the solvation energy. ^{8,15,16)}

Notwithstanding the necessity to incorporate many-body effects into the simulations, most simulations today still rely on the use of pair potentials alone (see reviews in refs. 17 and 18). The reason is the complicated orientation dependence of molecular systems that prohibits construction of accurate three-body potential, not to mention pair potential that is often impossible to cover all regions in configuration space. The present work is aimed at conveying the information that ignorance of non-additive interactions can lead to unacceptable results in both structural and dynamic aspects of the simulation results. A molecular dynamics computer simulation of Zn^{2+} in liquid ammonia was chosen to demonstrate these perspectives. In general, three-body potentials are adequate to produce proper coordination numbers and binding enthalpies ^{9,19-21)}. Therefore, our effort to include many-body effects was limited to the three-body level.

SIMULATION DETAILS

A flexible model of ammonia was employed so that many-body effects on the intramolecular degrees of freedom of the solvent could be investigated. Both inter- and intramolecular potentials for ammonia were taken from the literature ¹³⁾. Zn^{2+} -ammonia *ab initio* pair potential and $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ three-body interactions from a previous Monte Carlo simulation ⁹⁾ were employed as described in Tables 1 and 2.

Two constant-energy molecular dynamics simulations, one incorporating three-body effects and another one employing only the pair potentials, were performed at an average temperature of 235 K. The simulation cube of 20.66 Å length contains one Zn^{2+} and 215 ammonia molecules, corresponding to the experimental density of liquid ammonia of 0.690 g/cm³. The shifted force method ²²⁾ was employed to make short-range interactions vanish smoothly at half box-length. Since the simulation cube contains unbalanced charge, the reaction-field method ^{23,24)} rather than Ewald summation ²⁵⁾ had to be selected to account for long-range interactions. A time-step length of 0.2 femto-second is chosen, small enough for fast vibrational motions of hydrogen atoms to be modeled correctly. The pair potential simulation started from a random configuration and was equilibrated for 20000 time-steps from where it was continued for 40000 time-steps to collect configurations every 20 th step. The second simulation, in which three-body effects were included, started from the resulting equilibrium configuration and was re-equilibrated for 20000 steps. Then it was continued for another 40000 time-steps to collect configurations at every 20 th step. Although the simulation time of 8 pico-second seems to be short according to today standard, it is still more than sufficient considering the fast relaxation of ion in solution as shown by previous works. ^{12,13)}

RESULTS AND DISCUSSION

(i) Ion-Solvent Structure

The solvation shell structure is one of the primary interesting properties obtainable from condensed-phase simulations, which can be conveniently elucidated by plotting radial distribution functions (RDF) of the species pairs contained in the solution. Zn-N and Zn-H radial distribution functions and their corresponding integration numbers obtained from 2-body and (2+3)-body simulations are compared in Figs. 1 and 2, respectively.

The Zn-N RDF obtained from 2-body simulation displays a first peak at 2.10 Å, followed by a small broad peak between 2.6-3.0 Å. The integration numbers are 6.0 at the local minimum located between the aforementioned peaks and 9.0 at 3.6 Å, where a well-pronounced minimum limits the first solvation shell. With three-body corrections, the first peak of Zn-N RDF is shifted to 2.18 Å and the small broad peak disappears, thus producing an unambiguous integration number of 6.0 for the first solvation shell, in agreement with previous (2+3)-body Monte Carlo simulations ⁹⁾. A similar trend was also found for Zn²⁺ in water, where inclusion of three-body effects reduces the coordination number from 8 to 6 ²⁶⁾.

The orientational arrangement of solvent molecules inside the first solvation shell can be better understood in terms of the N-Zn-N angular distribution as shown in Fig. 3. The (2+3)-body simulation gives peaks corresponding to a clear octahedral arrangement, one high peak centered at 90 degrees and small broad peak near 180 degrees. For the 2-body simulation, the angular distribution reflects octahedral characteristics of the six ammonia molecules distorted by three close ammonia neighbors (as the Zn-N RDF yields an integration number of 6.0 at a shallow local minimum and 9.0 at the well-pronounced global minimum). The three outer ammonia molecules thereby try to arrange most separately, as shown by a small peak in Fig. 3 located near 120 degrees. This arrangement is different from the case of Zn²⁺ in water, where all 8 water molecules are located uniformly around the ion ²⁶⁾.

(ii) Inter- and Intramolecular Structures of the Solvent

The N-N, N-H, and H-H RDFs from the 2-body and (2+3)-body simulations do not show any significant differences, and are therefore not presented here. This indicates that $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ three-body corrections do not have any influence on the structure of the bulk solvent. The nearest self-solvation sphere of a bulk solvent molecule incorporates 12 ammonia molecules to build up a closest packing.

The Zn^{2+} ion's influence on the intramolecular geometry can be studied by comparing the N-H bond length and H-N-H bond angle distributions of solvate and bulk ammonia, as shown in Figs. 4 and 5. The average N-H bond-length is longer and the average H-N-H bond-angle is narrower for ammonia in the solvation shell than in the bulk, clearly a consequence of ion attraction of nitrogen and repulsion of hydrogen. In comparison with the 2-body simulation, three-body corrections shift the average N-H bond length of solvate molecules to a longer distance by about $0.01 \text{ \AA}$ and the average H-N-H angle to a smaller value by about 2-3 degrees, because in an unperturbed octahedral environment the solvate molecules are more strictly dipole oriented towards the central ion, enabling a strong electrostatic interaction between the ion and ligands.

(iii) Dynamical Properties

A major advantage of molecular dynamics methods over Monte Carlo simulations is the ability to study dynamic properties via analysis of the velocities. Figure 6 presents the center-of-mass velocity autocorrelation functions (VACF) of ammonia, plotted separately for bulk and solvate molecules. The center-of-mass motions of ammonia in the first solvation shell indicate a more hindered diffusion than for ammonia in the bulk. The differences in the VACFs of solvate ammonia obtained from the 2-body and (2+3)-body simulations are difficult to interpret. In fact,

a direct interpretation of the VACF gives only rough information about dynamics in the solution and more informative results can be obtained by the Fourier transformation of the VACF,

$$f(\omega) = \int_0^{\infty} c_v(t) \cos(\omega t) dt,$$

where $f(\omega)$ is the spectral density at the angular frequency ω . The meaning of the Fourier transform is related to the velocity component of the involved atoms used to calculate the VACF. For example, Fourier transform of the center-of-mass VACF of ammonia supplies spectroscopic information in terms of hindered translational motion of ammonia molecules as displayed in Fig. 7, in which the spectra are plotted separately for ammonia in the bulk and in the solvation shell. The peak at zero wave number indicates relatively free motion of ammonia in the bulk solvent, whereas the presence of the ion leads to hindered translations of solvate ammonia as can be deduced from the broad bands at higher frequencies. A specific characteristic peak cannot be observed in the spectrum obtained from the 2-body simulation. As seen in Fig. 7, comparable spectral densities occur at all frequencies, corresponding to a disordered translation mode (a random walk) of motions of ammonia molecules in the primary shell. For the (2+3)-body simulation, broad peaks are found at 120-250 and 380-450 cm^{-1} , respectively. In analogy to a previous molecular dynamics simulation of Li^+ in liquid ammonia¹²⁾, $\text{BeCl}_2(\text{aq})$ ²⁷⁾, $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ ²⁸⁾ and $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ ²⁹⁾ peaks at lower and higher frequencies can be assigned to hindered translational motions perpendicular and parallel to the dipole moment of ammonia molecule, respectively. The lower-frequency peaks between 50-200 cm^{-1} are characteristic of an octahedral solvation shell. Evidence supporting this hypothesis is the disappearance of such peaks in the QM/MM molecular dynamics simulation of Li^+ in liquid ammonia⁹⁾ where a tetrahedral solvation structure was observed and a classical molecular dynamics simulation of K^+ in liquid ammonia³⁰⁾ where a coordination number of 9 was found

and such peaks were also not found. In addition, these peaks do also not appear in the 2-body simulation of the present work, as the resulting solvation shell is not strictly octahedral.

Rotational dynamics of the solvent molecules can also be studied through the Fourier transform of the angular velocity components of the VACF. Spectra for rotations about the reference axis perpendicular and parallel to the dipole moment of ammonia are plotted in Figs. 8 and 9, respectively. The (2+3)-body simulation preserves similar rotational dynamics, around the perpendicular axis of ammonia's dipole moment, as found in the bulk solvent, as can be seen in the broad spectrum centered at 200 cm^{-1} . The spectral density surprisingly peaks near 0 cm^{-1} , denoting that free motion around this axis can occur. Without 3-body interactions, solvate ammonia renders a quite hindered rotation around the axis perpendicular to the dipole vector, as observed in a shift from a lower frequency at about 200 cm^{-1} in bulk ammonia to a higher-frequency broad band around $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. In Fig. 9, the zero frequency indicates that rotation about the dipole moment axis of ammonia is quite free in both solvate and bulk ammonia of all simulations. However, three-body interactions markedly introduce more freedom to such rotations. The explanation for this phenomenon should be the well-defined octahedral solvation structure found in the (2+3)-body simulation.

CONCLUDING REMARKS

The important role of many-body effects in molecular simulations is again emphasized and exemplified by the molecular dynamics simulations of Zn^{2+} in liquid ammonia presented here. Without the inclusion of non-additive interactions of at least the three-body level, correct coordination numbers can not be obtained. The role of three-body interactions in producing correct coordination number can be understood according to the repulsive nature of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ three-body interactions and based on the analysis of the N-Zn-N angular distribution in the first solvation shell. The three-body interactions reduce the overemphasized pair interactions between ion and ligand, thus removing three ammonia molecules from the first solvation shell.

The dynamic properties are also affected by three-body interactions and the resulting change in ion-ligand coordination as observed in the comparison of hindered translational and rotational spectra. A reasonable consequence is that three-body interactions free the first shell ligands from quite hindered translations and rotations imposed by pair interactions.

ACKNOWLEDGEMENTS

T.K. acknowledges financial support by a Research Initiative Grant from the Faculty of Science, Mahidol University and the Thailand Research Fund, grant no. PDF/24/2541. S.H. expresses his gratitude to the Austrian-Thai Center for Computer Assisted Chemical Education and Research (ATC) at Chulalongkorn University for financial support. The High Performance Computing Center (HPCC) of NECTEC in Bangkok is greatly acknowledged for providing computing resources. Thanks are due to Dr. David Ruffolo for proofreading the manuscript.

REFERENCES

- 1) M. Kofranek, A. Karpfen, and H. Lischka, *Chem. Phys.*, **113**, 53 (1987).
- 2) Z. Latajka and S. Scheiner, *Chem. Phys.*, **122**, 413 (1988).
- 3) D. E. Woon and D. R. Beck, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3605 (1990).
- 4) M. M. Szczesniak, R. A. Kendall, and G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5169 (1991).
- 5) G. Chalasinski, M. M. Szczesniak, P. Cieplak, and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2873 (1991).
- 6) I. Ortega-Blake, O. Novaro, A. Les, and S. Rybak, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5405 (1982).
- 7) M. N. D. S. Cordeiro, J. A. N. F. Gomes, A. Gonzalez-Lafont, J. M. Lluch, and J. Bertran, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 379 (1990).
- 8) L. Perera and M. L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1954 (1991).
- 9) S. Hannongbua, T. Kerdcharoen, and B. M. Rode, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6945 (1992).
- 10) M. J. Elrod and R. J. Saykally, *Chem. Rev.*, **94**, 1975 (1994).

- 11) T. Kerdcharoen, Ph.D. Thesis. University of Innsbruck, 1995.
- 12) T. Kerdcharoen, K. R. Liedl, and B. M. Rode, *Chem. Phys.*, **211**, 313 (1996).
- 13) S. Hannongbua, T. Ishida, E. Spohr, and K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.*, **43a**, 572 (1988).
- 14) S. Hannongbua, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6076 (1997).
- 15) T. P. Lybrand and P. A. Kollman, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2923 (1985).
- 16) L. X. Dang, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6970 (1992).
- 17) Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **88**, 1475 (1988).
- 18) Y. M. Kessler, Y. P. Puhovski, M. G. Kiselev, and I. I. Vaisman, *In "Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress,"* ed by G. Mamantov and A. I. Popov, VCH Publisher, New York (1994).
- 19) L. A. Curtiss, J. W. Halley, J. Hautman, and A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2319 (1987).
- 20) M. Natalia, D. S. Cordeiro, A. Ignaczak, and J. A. N. F. Gomes, *Chem. Phys.*, **176**, 97 (1993).
- 21) M. Natalia, D. S. Cordeiro, and J. A. N. F. Gomes, *J. Comput. Chem.*, **14**, 629 (1993).
- 22) W. B. Streett, D. J. Tildesley, and G. Saville, *ACS Symp. Ser.*, **86**, 144 (1978).
- 23) J. A. Barker and R. O. Watts, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 144 (1969).
- 24) F. Miller-Plathe, *Comp. Phys. Commun.*, **78**, 77 (1993).
- 25) D. M. Heyes and J. H. R. Clarke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 1089 (1981).
- 26) G. W. Marini, N. R. Texler, and B. M. Rode, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6808 (1996).
- 27) T. Yamaguchi, H. Ohtaki, E. Spohr, G. Palinkas, K. Heinzinger, and M. M. Probst, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 1175 (1986).
- 28) G. Jancso, K. Heinzinger, and P. Bopp, *Z. Naturforsch.*, **40a**, 1235 (1985).
- 29) M. M. Probst, T. Radnai, K. Heinzinger, P. Bopp, and B. M. Rode, *J. Phys. Chem.*, **89**, 753 (1985).
- 30) A. Tongraar, S. Hannongbua, and B. M. Rode, *Chem. Phys.*, **219**, 279 (1997).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ intermolecular pair potential $a/r^3 + b/r^4 + c \exp(-d r) + \text{Coulomb term}$

<u>Zn-N</u>	a =	-1.550601×10^3	kcal mol ⁻¹ Å ³
	b =	1.173522×10^3	kcal mol ⁻¹ Å ⁴
	c =	4.021063×10^4	kcal mol ⁻¹
	d =	3.374100×10^0	Å ⁻¹
<u>Zn-H</u>	a =	1.763222×10^2	kcal mol ⁻¹ Å ³
	b =	-8.160190×10^1	kcal mol ⁻¹ Å ⁴
	c =	1.501400×10^1	kcal mol ⁻¹
	d =	4.324000×10^{-1}	Å ⁻¹

Table 1. Optimized Parameters of the $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ Intermolecular Pair Potential

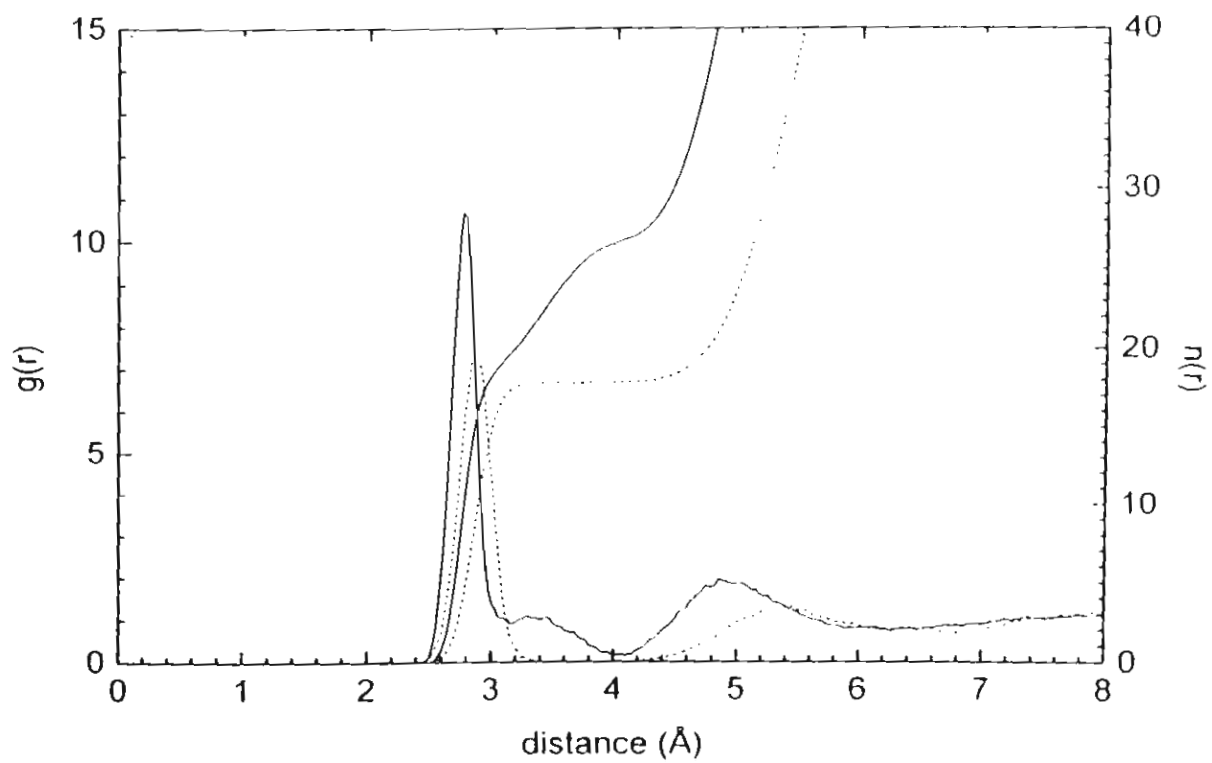
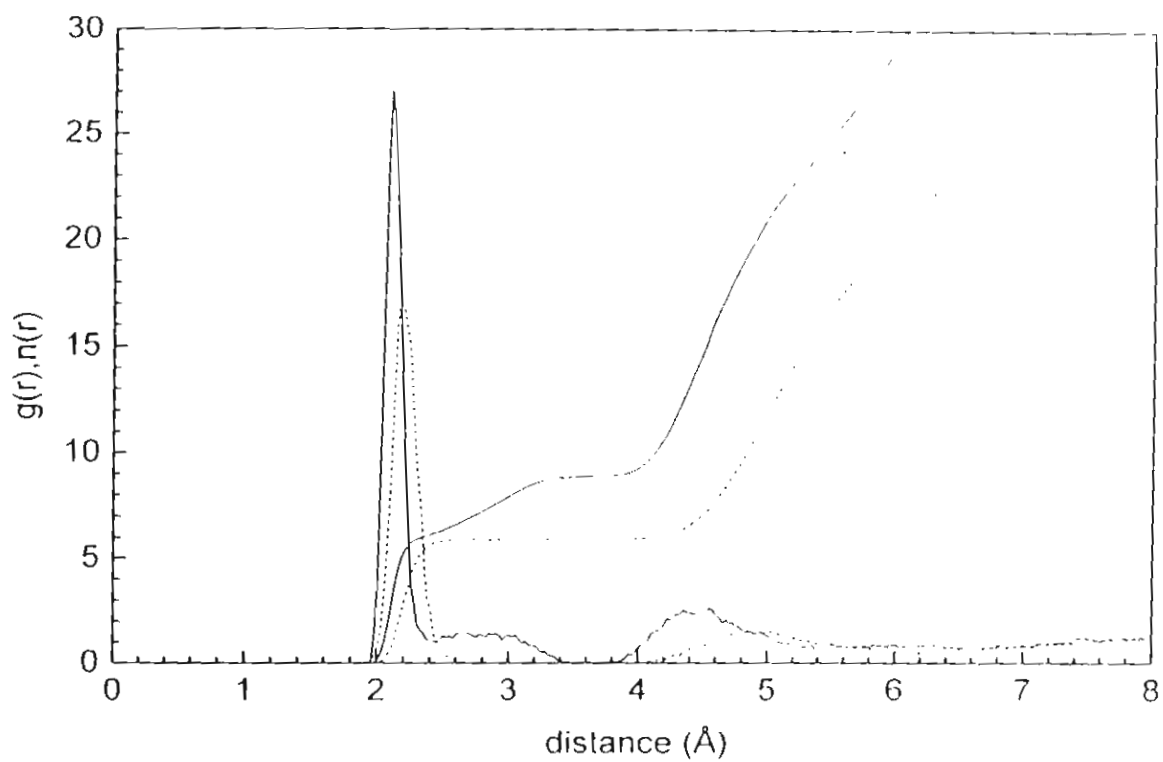
$$\Delta E_{3bd} = a(b\beta + c(1 - \cos(2\alpha))) \exp(-d(r_1^2 + r_2^2))$$

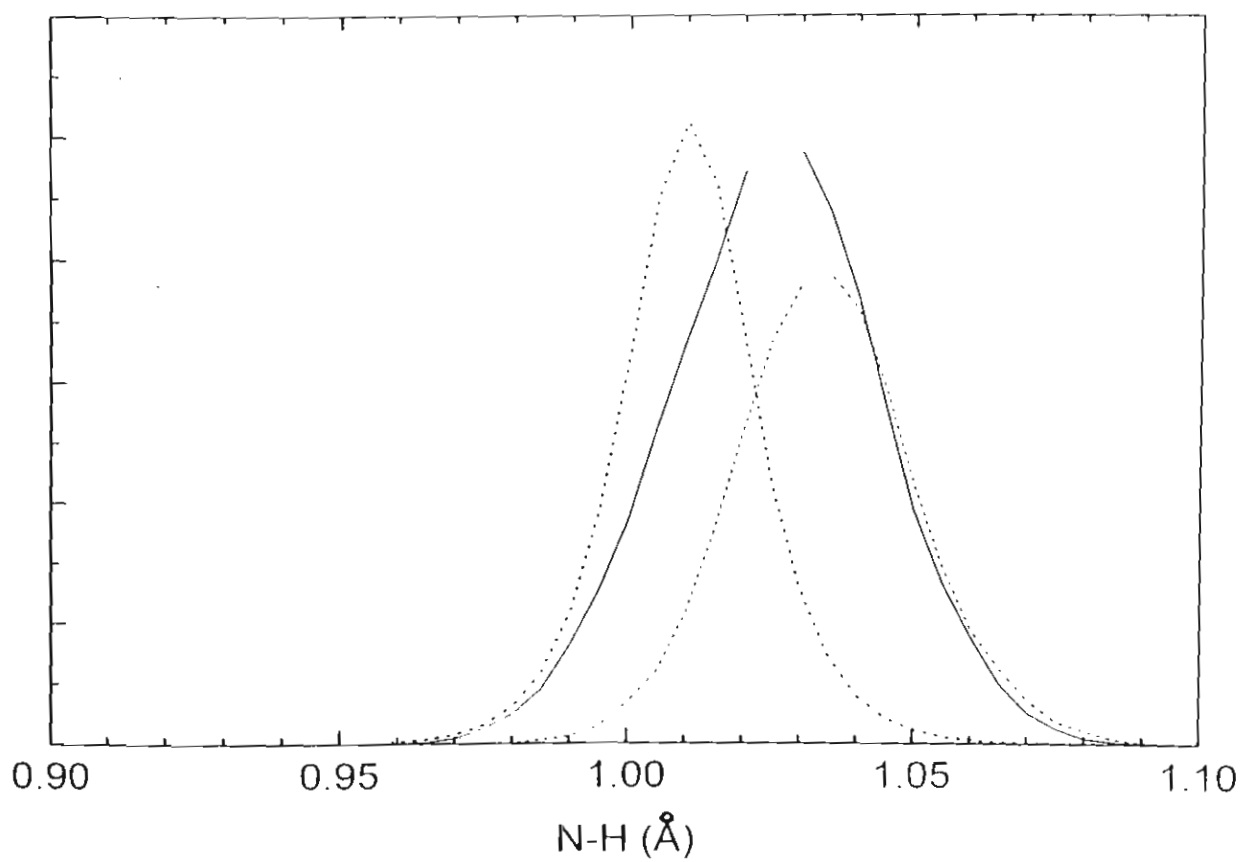
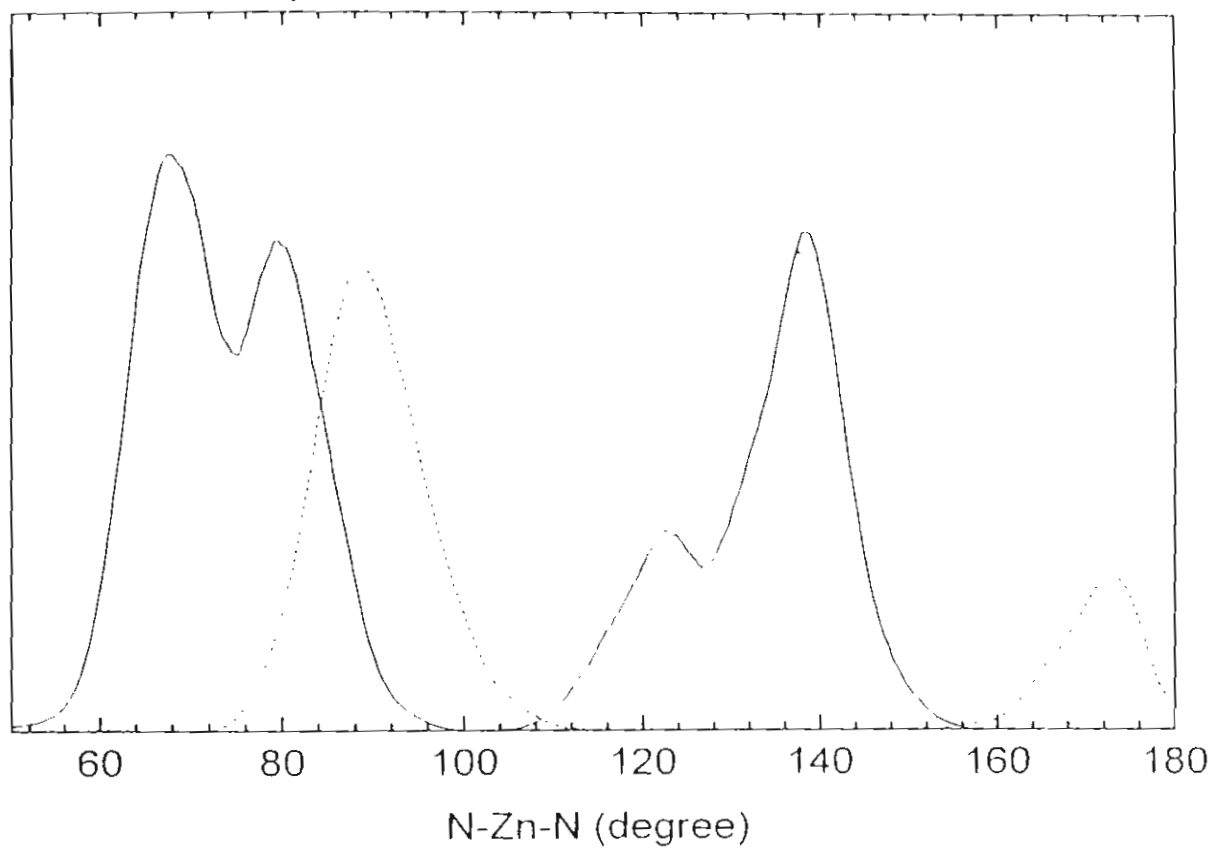
a =	3.03606	kcal mol ⁻¹
b =	0.39079	rad ⁻¹
c =	8.88900	
d =	0.17597	Å ⁻²

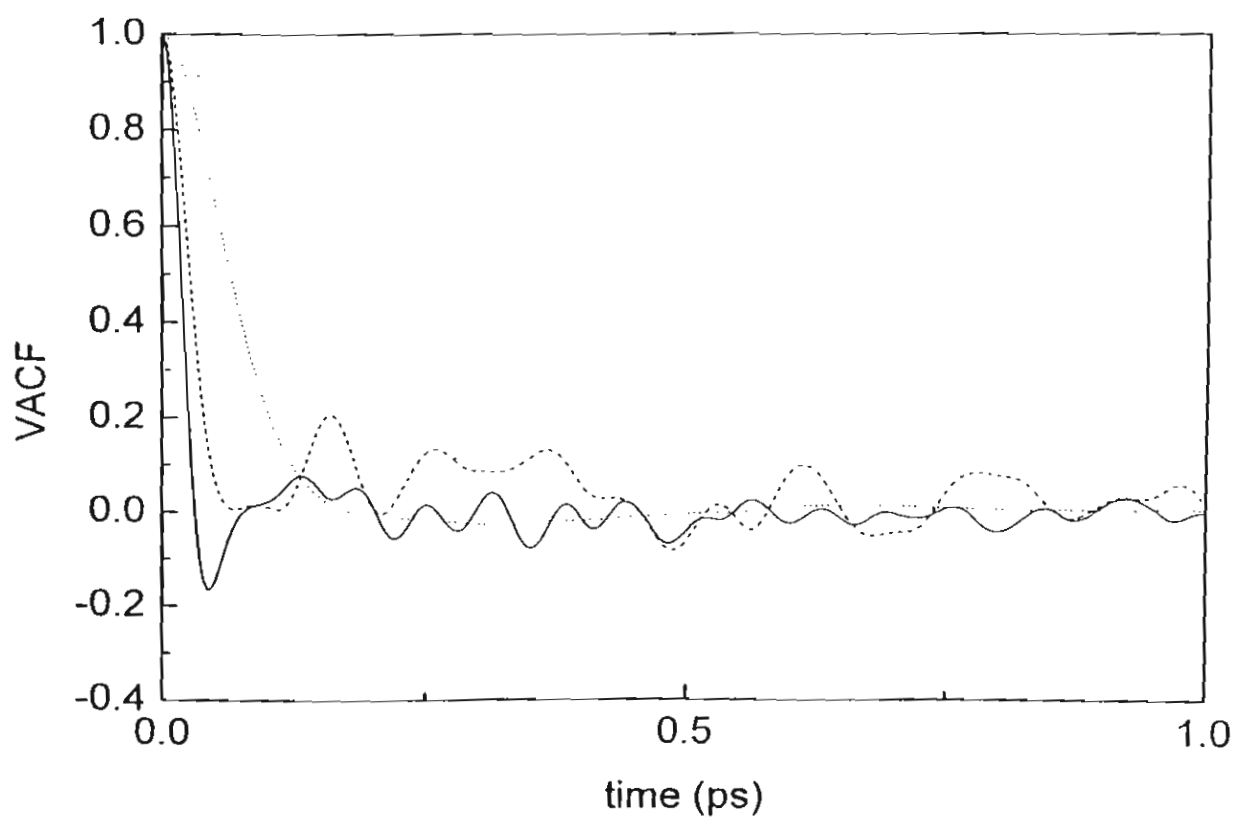
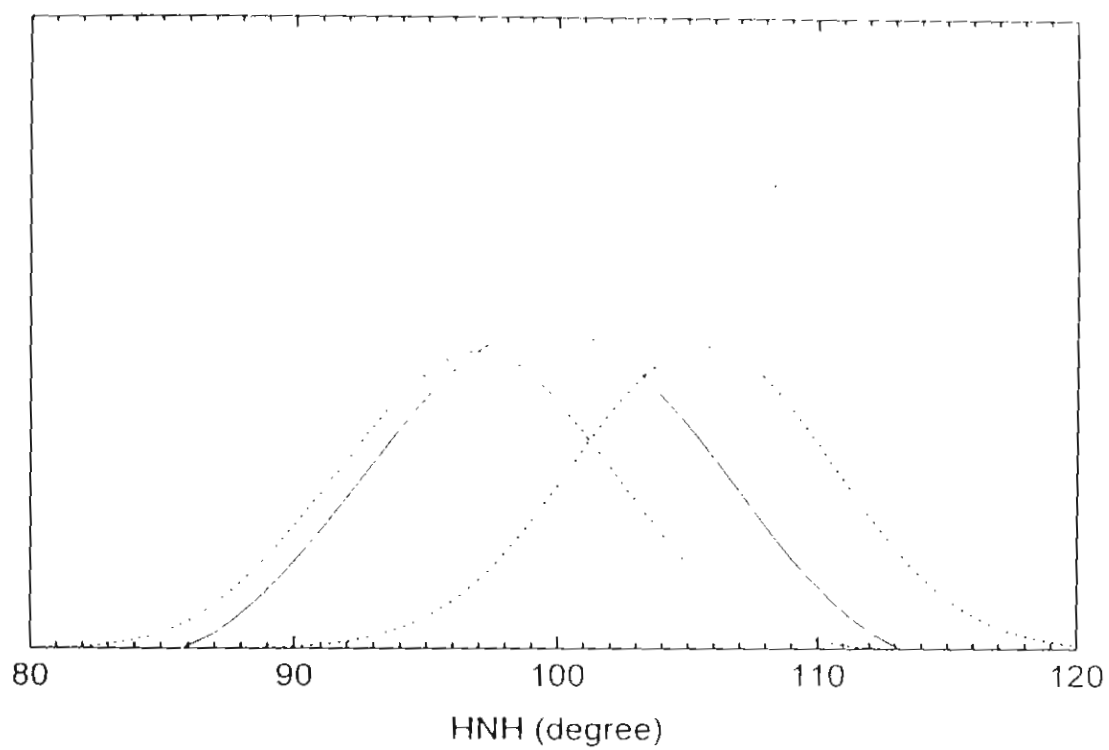
Table 2. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ Three-body Potential. α and β Denote the $\text{N}_1\text{-Zn}^{2+}\text{-N}_2$ Angle and the Angle between the Dipole Vectors of the Two Ammonia Molecules, Respectively, and r_1 and r_2 are the $\text{Zn}^{2+}\text{-N}_1$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-N}_2$ Distances, Respectively.

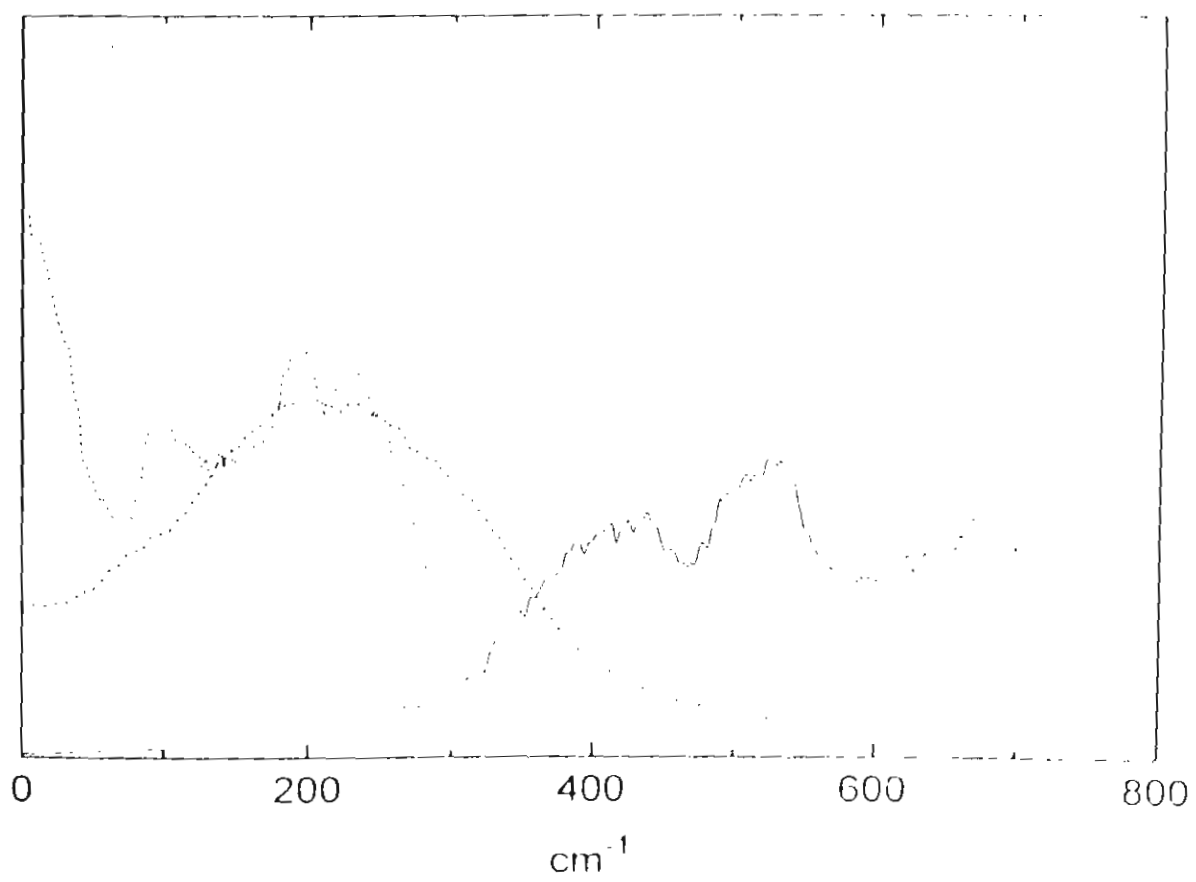
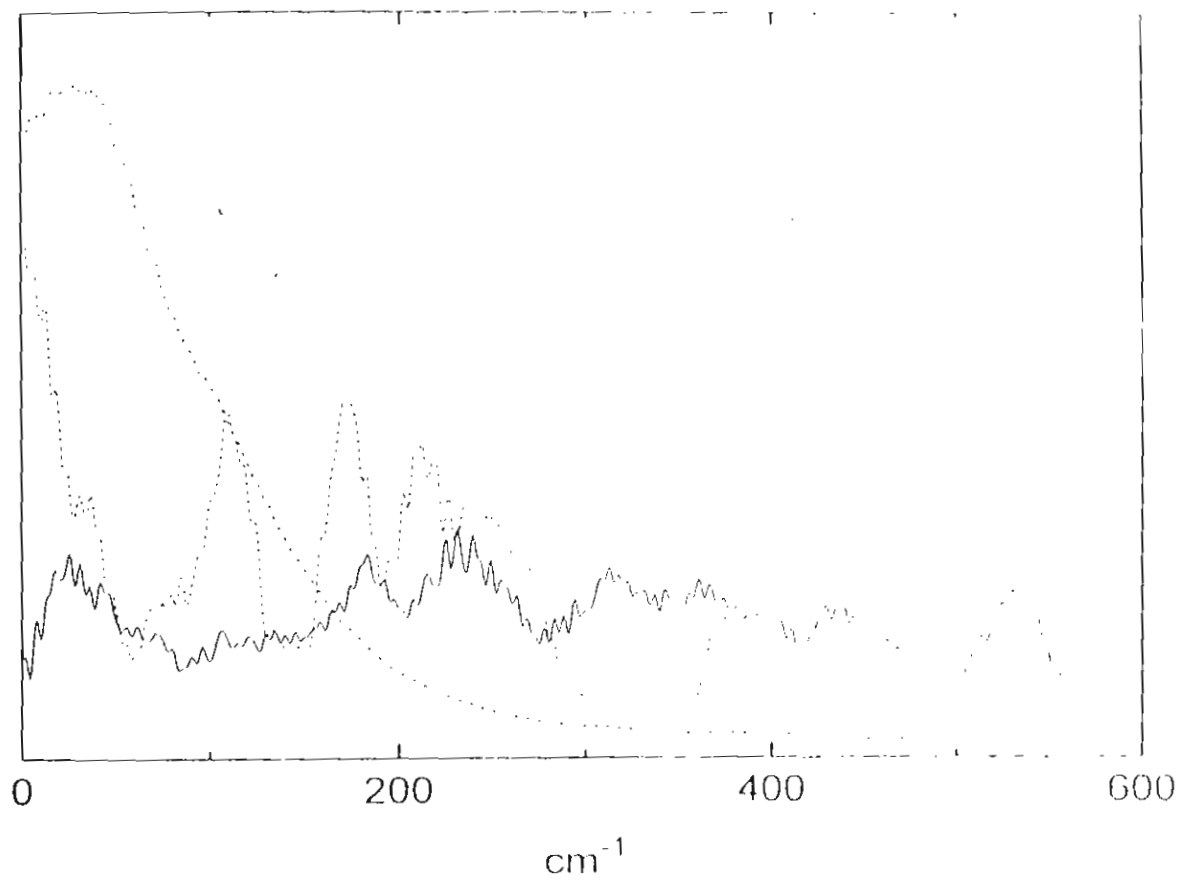
FIGURE CAPTIONS

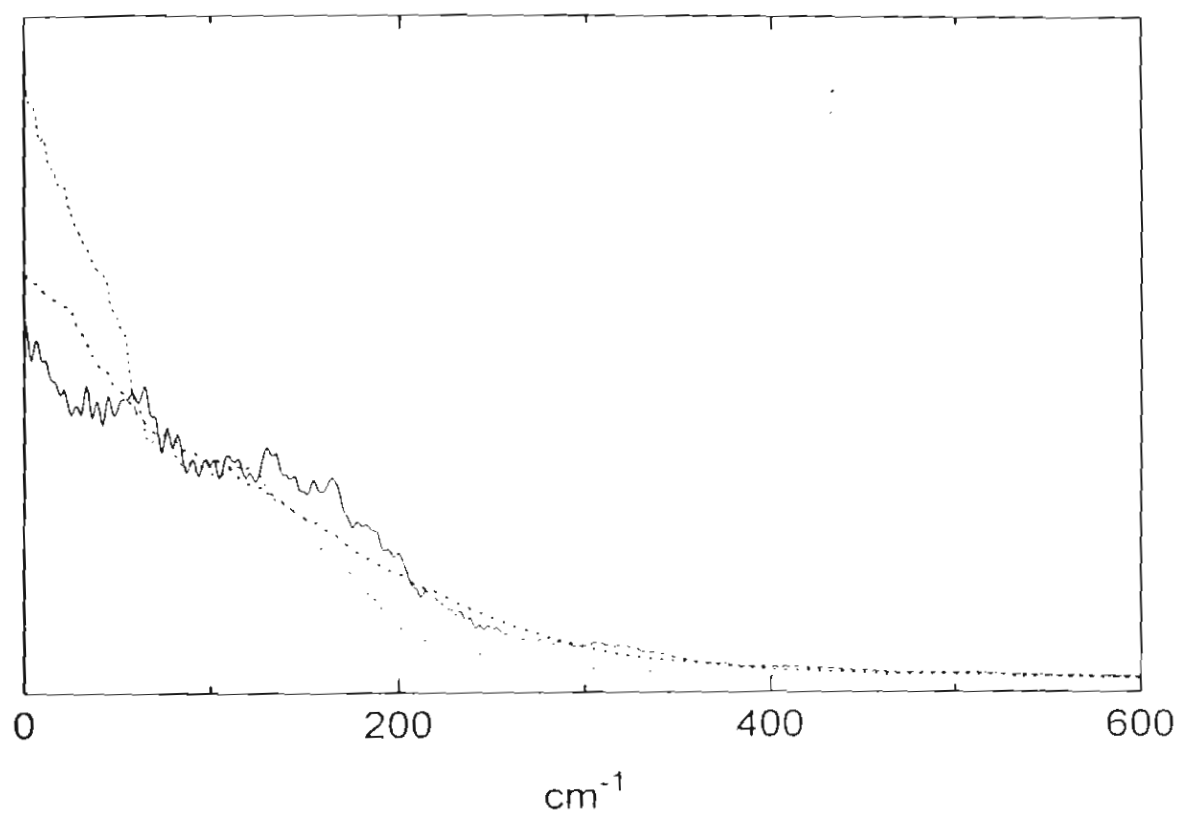
- Figure 1. Radial distribution functions for Zn-N and their corresponding integration numbers obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations.
- Figure 2. Radial distribution functions for Zn-H and their corresponding integration numbers obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations.
- Figure 3. Distribution of the N-Zn-N angles in the first solvation shell, obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations.
- Figure 4. N-H bond-length distribution obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations.
- Figure 5. H-N-H angular distribution obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations for ammonia in the first solvation shell and bulk solvent (dotted).
- Figure 6. Center-of-mass velocity autocorrelation functions of ammonia obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations for the solvation shell and bulk solvent (dotted).
- Figure 7. Spectral densities of the translational motions of ammonia obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations for the solvation shell and bulk solvent (dotted).
- Figure 8. Spectra of rotations about the axis perpendicular to the dipole moment of ammonia obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations for the solvation shell and bulk solvent (dotted).
- Figure 9. Spectra of rotations about the dipole axis of ammonia obtained from 2-body (solid) and (2+3)-body (dashed) simulations for the solvation shell and bulk solvent (dotted).











ภาคผนวก ง.

MTEC

สมาคมวิศวกรรมวัสดุแห่งประเทศไทย

ISSN 0850-1695 ฉบับที่ 17 : ตุลาคม-ธันวาคม 2542 ราคา 55 บาท

บทความแปลและเรียบเรียง

- 74 เกิดใกล้ ๑ เทนนิส...บวมบวม...มทราธา
๐ บุญรักษา กาญจนวราภรณ์

บทความวิชาการ

- 12 สาเหตุที่ทำให้วัสดุโพลิเมอร์เสื่อมสภาพ ตอนที่ 2
๐ จิราภรณ์ อธิษฐาน
- 16 R & D ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ในประเทศ
สหรัฐอเมริกาและญี่ปุ่น ตอนที่ 2
๐ ดร.รัฐมา มานะเลิศ
- 20 เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์ของแข็ง ตอนที่ 1
๐ ดร.สุภาภรณ์ เทอดเกียรติ และคณะ
- 27 นาโนเทคโนโลยี ตอนที่ 1
๐ ดร.ธีรเกียรติ์ เกิดเจริญ
- 40 การเคลื่อนที่และสมบัติเชิงกลของโพลิเมอร์
๐ ดร.ศิริพร คำวงศ์ศักดิ์กุล

บทความทั่วไป

- 35 เบอรัม VS เอเชียน ใครจะแพ้ใครในสงครามการค้าเครื่องจักรกล
๐ ดร.ปาจิรัช ถาวรนิติ
- 65 เทคโนโลยีการประหยัพลังงาน
๐ ศาสตราจารย์ ดร. ปรีดา วิบูลย์สวัสดิ์

วัสดุและอุปกรณ์ทางวิศวกรรม

- 46 กลิ่น(ปาก)มัน ..สำคัญไฉน ตอนที่ 1
๐ สรณัท ตูลยานนท์

วัสดุสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้า

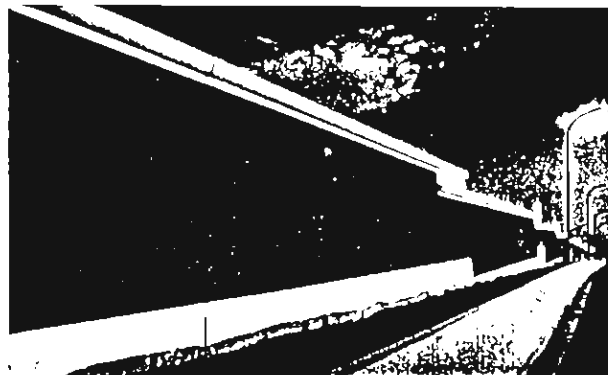
- 31 มหัศจรรย์ยาเทียม ตอนที่ 1
๐ ภักธารวณ คหะวงศ์

ระบบคุณภาพและมาตรฐาน

- 68 เศรษฐศาสตร์และระบบคุณภาพ ISO 14001 ในเอเชีย ตอนที่ 1
๐ อัญชลีลา สหชาติโกสีย์

สัมภาษณ์

- 71 ชัยพล ศักดิ์สุภา รองผู้จัดการใหญ่อาวุโส (ธุรกิจการผลิต)
บริษัท บีโธเคมีแห่งชาติ จำกัด (มหาชน)



เทคโนโลยีจากฝรั่งเศส

- 76 กำแพงกันเสียงสำหรับถนนและทางรถไฟ ความสวยงามและประสิทธิภาพ
๐ Jacques-Franck Degioanni

Moment of Discovery/Invention

- 50 กำเนิดของเซลล์ลอยตัวและเรบอน : วิศุทธทดแทนข้างข้างและไบโอม
๐ ปิยวรรณ สุริยนาจิรสกุล
๐ ดร.วราณี จินศิริกุล

Materials Characterization

- 52 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน ตอนที่ 2
๐ ภักธารวณ คหะวงศ์

Materials Selection & Design

- 56 เข็มขัดนิรภัยสำหรับรถยนต์ ตอนที่ 1
๐ พัทธมน ศรีธรรมวงค์

Advanced Ceramics

- 59 เซรามิกส์สำหรับงานตกแต่งวัสดุ ตอนที่ 1
๐ สุเชษม กังวานตระกูล

ประจำฉบับ

- 2 เทคโนโลยีพืชมงคลไทย
5 บรรณาธิการ ... บอกกล่าว
6 ทอย่าว
8 เทคโนโลยีวัสดุ
26 การ์ตูนวัสดุ 'Mr. M และ เจ้าแม่ (episode xx)'
39 ภาววัสดุ 'Microwave Ware'
45 การ์ตูนวัสดุ 'เครื่องดนตรีทำให้ล้อรถหมุนไปได้ยังไหน'
49 ใบสมัครสมาชิกวารสารเทคโนโลยีวัสดุ
55 ภาววัสดุ 'ความแข็งของไม้'
64 ภาววัสดุ 'เกรฟิโกเซียน'
69 ภาววัสดุ 'ไฟโรเมตริกโคน'
70 ศาสตร์และศิลป์ของวัสดุ
78 Materials in Cyberspace
80 แนะนำหนังสือ



19

บทกวีบททั่วไป

- 12 **มาตรฐานของอิเล็กทรอนิกส์...ก้าวไกลสู่สากล**
○ ดร. บัญชา ธนบุญสมบัติ
- 19 **ของเล่นประเทืองปัญญา**
○ ดร. ภาวดี อังศ์วิริยะ
- 44 **การคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา ตอนที่ 1**
○ ดร. สมเกียรติ ตั้งกิจวานิชย์
- 55 **กบไทยกับเทคโนโลยี ตอนที่ 1**
○ ท่านเจ้าคุณพระธรรมปิฎก (ประยุทธ์ ปยุตโต)
- 72 **พันธกิจของเจ้าแก้วน้อย**
○ ดร. กมลรัตน์ ธนัทประภัสร์

บทกวีเชิงนิยาย

- 14 **โพลีไพลแอตทอยส์ : ตัวประสานในอุตสาหกรรมเซรามิกส์**
○ สุรศักดิ์ ไททยางศ์สกุล
- 31 **เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์ของแก้ว ตอนจบ**
○ ดร.สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงศ์ และคณะ
- 66 **เทคโนโลยี : ความเป็นไปได้และทิศทางในอนาคต ตอนจบ**
○ ดร.ธีรเกียรติ์ เกิดเจริญ

วิเสส: อุปสรรคทางกายภาพ

- 27 **พญากาบทองก้อย (กัณเฑาะ)**
กลิ่น(ปาก)นั้น...สำคัญใจน ตอนจบ
○ สรณันท์ ตุลยานนท์

วิเสสสำหรับอุปสรรคที่ 1

- 70 **มณีดาวรรณยาถิย** ตอนจบ
○ ภักทราวรรณ คหะวงศ์

เทคโนโลยีฝรั่งเศส

- 74 **วิทยาการสำเนา...สู่พลานามัยของสลาเยกนาต**
○ สำนักข่าวเทคโนโลยีฝรั่งเศส

Materials Characterization

- 47 **การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างแบบทรานซิสชัน**
○ ดร. บัญชา มินกาญจน์

Advanced Ceramics

- 58 **เซรามิกอิเล็กทรอนิกส์แบบใหม่ สำหรับการใช้งานเป็นตัวกรองคลื่นเสียง**
○ ดร. อารี ธนบุญสมบัติ

ระบบคุณภาพและระบบบริหาร

- 24 **มาตรฐานและระบบคุณภาพ ISO 14001 ในเอเชีย ตอนจบ**
○ อัญชลียา ลาชาติโกสิย



44

สหภาพ

- 39 **วิธีการเพื่อบริการ แก้วแก้ว**
บริษัท ศิลปอุตสาหกรรมแพคเกจจิ้ง จำกัด

สหภาพพิเศษ

- 78 **การประพันธ์ บทกวีบรรยาย**
ผู้อำนวยการศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

ประจักษ์

- 2 **เทคโนโลยีที่มีอยู่**
- 5 **บรรณาธิการ ... บอกกล่าว**
- 6 **ทอผ้า**
- 8 **เทคโนโลยีวัสดุ**
- 18 **ใบสมัครสมาชิกวารสารเทคโนโลยีวัสดุ**
- 38 **การวิจัยวัสดุ 'ขาลิพันธ์จากผงขอสัก & สารละลาย'**
- 50 **ภาพวัสดุ 'ออสเทมเปอร์'**
- 52 **ดัชนีเรื่อง เล่ม 11-17**
- 64 **ภาพวัสดุ 'มาร์เทมเปอร์'**
- 65 **สารคดีและศิลป์**
- 76 **Materials in Cyberspace**
- 80 **แบบแปลนสื่อ**

บทความวิชาการ

ดร. จีรเกียรติ์ เกียรติเจริญ (scikc@mucc.mahidol.ac.th)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพมหานคร 10400

นาโนเทคโนโลยี

ตอนที่ 1: ความเป็นไปได้ และ ทิศทางในอนาคต ... ตอนที่ 1

นิยามของนาโนเทคโนโลยี

นาโนเทคโนโลยี ดูเหมือนจะเป็นคำที่ค่อนข้างใหม่ แต่จริง ๆ แล้ว ได้มีผู้มองเห็นความเป็นไปได้ของเทคโนโลยีนี้ตั้งแต่เมื่อ 40 ปีมาแล้ว โดยศาสตราจารย์ริชาร์ด ฟายน์แมน (Richard Feynman) ผู้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ ในปี ค.ศ. 1965 กล่าวไว้ในปี ค.ศ. 1959 ว่า "สักวันหนึ่ง เราจะสามารถประกอบหรือผลิตสิ่งต่าง ๆ โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยความแม่นยำ และเท่าที่ข้าพเจ้ารู้ ไม่มีกฎทางฟิสิกส์ใด ๆ แม้แต่หลักแห่งความไม่แน่นอน (The Uncertainty Principle) ที่จะมาขัดขวางความเป็นไปได้นี้" [1] ท่านยังได้กล่าวถึงนาโนเทคโนโลยีว่าเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ นาโนเทคโนโลยี ได้รับการนิยามว่าเป็นเทคโนโลยีในการประกอบและผลิตสิ่งต่าง ๆ ขึ้นมาจากการจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลเข้าด้วยกันด้วยความแม่นยำและถูกต้องในระดับนาโนเมตร [2,3] โดยทั่วไปเราอาจจะนิยามเทคโนโลยีที่อารยธรรมของมนุษย์ได้พัฒนาขึ้นเป็น 2 แบบคือ [4]

1) เทคโนโลยีแบบหยาบ (Bulk Technology)

เป็นการจัดการกับสิ่งต่าง ๆ หรือ ผลิตสิ่งต่าง ๆ โดยอาศัยวิธีการ เช่น ตัด กลึง บีบอัด ต่อ และตัด เป็นต้น หรืออาจใช้วิธีการเคมีโดยการผสมให้เกิดปฏิกิริยา โดยพยายามควบคุมสภาวะต่าง ๆ ให้เหมาะสม แล้วปล่อยให้สารทำปฏิกิริยากันเอง เทคโนโลยีแบบนี้สามารถใช้สร้างสิ่งเล็ก ๆ ได้ก็จริง แต่ก็ขาดความแม่นยำ และอาจทำให้เกิดความบกพร่องสูง การนำเทคโนโลยีแบบหยาบไปสร้างสิ่งเล็ก ๆ เช่น ไมโครชิพ เราเรียกว่าเป็นการใช้เทคโนโลยีแบบบนลงล่าง (top-down technology) ซึ่งมีขีดจำกัดสูง ในปัจจุบันอุตสาหกรรมผลิตไมโครชิพก็กำลังเผชิญปัญหาในการผลิตวงจรที่ระดับ 0.2-0.3 ไมครอนอยู่ แม้ว่าวิศวกรอิเล็กทรอนิกส์ทั้งหลายจะภูมิใจกับความแม่นยำในระดับนี้ แต่ความเป็นจริงก็คือ ทรานซิสเตอร์ที่ผลิตได้ในระดับนี้ก็ยังมีจำนวนอะตอมอยู่ถึงระดับล้านล้านอะตอม เราจึงเรียกเทคโนโลยีในปัจจุบันของมนุษย์ แม้กระทั่งเทคโนโลยีที่ใช้ผลิตคอมพิวเตอร์ซึ่งใคร ๆ ต่างเข้าใจว่าเป็นเทคโนโลยีไฮเทคนี้ว่า เทคโนโลยีแบบหยาบ

2) เทคโนโลยีระดับโมเลกุล (Molecular Technology)

เป็นการจัดการกับสิ่งต่าง ๆ หรือผลิตสิ่งต่าง ๆ โดยการนำอะตอมหรือโมเลกุลมาจัดเรียง ณ ตำแหน่งที่ต้องการอย่างแม่นยำ สิ่งที่เกิดขึ้นมาอาจเป็นสิ่งเล็ก ๆ หรือ เป็นสิ่งใหญ่ก็ได้ การนำเอาเทคโนโลยีระดับโมเลกุลไปสร้างสิ่งที่ใหญ่ขึ้นมา (เช่น พืชสร้างผนังเซลล์จากการนำเอาโมเลกุลน้ำตาลมาต่อกัน) นี้ว่าการใช้เทคโนโลยีแบบล่างขึ้นบน (bottom-up technology) เทคโนโลยีระดับโมเลกุลนี้เองที่เป็นนาโนเทคโนโลยี

คำสำคัญ : nanotechnology, atomic force microscope, scanning tunnelling microscope, molecular engineering.



ภาพที่ 1 ภาพแสดงการถ่ายรูปร่วมกันของนักวิทยาศาสตร์อัจฉริยะของโลก ซึ่งมีส่วนในการพัฒนาความเข้าใจในเรื่องอะตอมจนกลายเป็นทฤษฎีควอนตัม อันเป็นพื้นฐานของวิทยาศาสตร์สมัยใหม่เกือบทุกสาขา
แถวหน้า I. Langmuir, M. Planck, Mme. Curie, H.A. Lorentz, A. Einstein, P. Langevin, Ch. E. Guye, C.T.R. Wilson, O.W. Richardson
แถวกลาง P. Debye, M. Knudsen, W.J. Bragg, H.A. Kramers, P.A.M. Dirac, A.H. Compton, L. de Broglie, M. Born, N. Bohr
แถวหลัง A. Piccard, E. Henriot, P. Ehrenfest, Ed. Herzen, Th. De Donder, E. Schrödinger, E. Verschaellert, W. Pauli, W. Heisenberg, R.H. Fowler, I. Brillouin

หากเราเหลียวมองรอบ ๆ ตัวของเรา อุตสาหกรรมทั้งหลายในปัจจุบันล้วนแล้วแต่ใช้เทคโนโลยีแบบหยาบแทบทั้งสิ้น ในอดีตบรรพบุรุษของเราใช้การตัด งอ ดึง กลึง หลอม เพื่อสร้างสิ่งต่าง ๆ ตั้งแต่ยุคหิน มายุคโลหะ แม้กระทั่งปัจจุบัน เรามีเครื่องจักรที่ซับซ้อนขึ้น มีความละเอียดมากขึ้น แต่เรายังคงใช้วิธีการกลเพื่อผลิตสิ่งต่าง ๆ แบบเดิมไม่ต่างกันเลย แพทย์เมื่อ 100 ปีก่อนใช้มีด เพื่อผ่าตัด ปัจจุบันเรามีเลเซอร์ใช้ แต่ว่าเรายังไม่อาจหนีวิธีการเดิม ๆ คือ การตัดเอาเนื้อเยื่อออก แล้วปล่อยให้ผลรักษาตัวมันเองโดยธรรมชาติ ตลอดอารยธรรม 2 ล้านปีของมนุษย์เรายังคงวนเวียนอยู่กับเทคโนโลยีแบบหยาบตลอดเวลา

ฟิสิกส์ของอะตอมและกลศาสตร์ควอนตัม

จุดหักเหของอารยธรรมของมนุษย์และเป็นจุดที่จะเปลี่ยนเทคโนโลยีจากแบบหยาบไปสู่เทคโนโลยีระดับโมเลกุลนั้น เกิดขึ้นจากการค้นพบอะตอมและศาสตร์ที่อธิบายความเป็นอยู่ของสรรพสิ่งในระดับอะตอมหรือกลศาสตร์ควอนตัมนั่นเอง ช่วงเวลาตลอด 50 ปีแห่งการพัฒนาทฤษฎีควอนตัมระหว่างปี ค.ศ. 1900-1950 เป็นช่วงเวลาที่สำคัญแห่งประวัติศาสตร์ของมนุษยชาติ เป็นช่วงเวลาที่เราสร้างนักวิทยาศาสตร์มันสมองอัจฉริยะของโลกไว้มากมาย นับแต่ ไฮน์สไตน์ บอร์ บอร์น ออฟเพนไฮเมอร์ ดิแรก ชโรดิงเงอร์ โบลท์สมันน์ แมกซ์เวลล์ แพลงค์ ทอมสัน รัทเทอร์ฟอร์ด เพลลี เดอบรอยล์ และไฮเซนเบิร์ก แม้กระทั่งมาถึงคนรุ่นหลังอย่าง ฟายน์แมนและโคห์น (โคห์นได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีควอนตัมในปี ค.ศ. 1998 ร่วมกับ โพเพิล) ก็ถือเป็นผลพวงจากช่วงเวลาดังกล่าว บุคคลเหล่านี้ได้ทุ่มเทสติปัญญาตลอดช่วงเวลาดังกล่าว เพื่อแสวงหาความเข้าใจความเป็นไปของสรรพสิ่ง

ในระดับของอะตอม พัฒนาการในความเข้าใจในทฤษฎีดังกล่าวมาถึงจุดที่มนุษย์มีความสามารถในการทำนายที่แม่นยำสูง

ความรู้ในทางกลศาสตร์ควอนตัมได้ผลิดอกออกผลไม่เพียงแต่ในสาขาฟิสิกส์เท่านั้น หากยังเป็นพื้นฐานทั้งหมดของวิชาเคมีเลยทีเดียว จนสามารถกล่าวได้ว่าหากไม่มีกลศาสตร์ควอนตัมก็ไม่มีเคมี เพราะเราจะไม่สามารถอธิบายสมบัติในระดับอะตอมและโมเลกุล ซึ่งก็คือเนื้อหาของวิชาเคมีได้เลยหากปราศจากความรู้ในเรื่องของอิเล็กตรอนซึ่งต้องอธิบายได้ด้วยทฤษฎีควอนตัมด้วยเหตุนี้ในปี ค.ศ. 1998 คณะกรรมการตัดสินรางวัลโนเบลจึงได้มอบรางวัลให้แก่ โคห์นและโพเพิล ซึ่งได้พัฒนาวิธีการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม จนมีความแม่นยำสูงและใช้งานง่าย ทำให้งานวิจัยทางเคมีได้เปลี่ยนรูปโฉมไปอย่างมากตลอด 20 ปีหลังนี้ โดยนักเคมีสามารถใช้โปรแกรมคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมสำเร็จรูป ตัวอย่างเช่น GAUSSIAN [5] เพื่อศึกษาสมบัติในระดับจุลภาค ควบคู่ไปกับการทำการทดลอง นอกจากคุณูปการที่ทฤษฎีควอนตัมมีต่อสาขาเคมีแล้ว ยังได้ขยายผลไปสู่สาขาชีววิทยาและชีววิทยาระดับโมเลกุลด้วย ทำให้ปัจจุบันเรามีความเข้าใจต่อกลไกของชีวิตในระดับโมเลกุลได้ดีขึ้น มีผลไปสู่การพัฒนาเทคโนโลยีชีวภาพที่ช่วยทำให้ความเป็นอยู่ของมนุษย์ดีขึ้น

เมื่อเรามีความเข้าใจธรรมชาติในระดับอะตอมและโมเลกุลที่ดีขึ้น ทำไมเราจะไม่สามารถพัฒนาเทคโนโลยีในระดับอะตอมและโมเลกุลได้ ด้วยความรู้ทางวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน ซึ่งไม่ได้ปฏิเสธความเป็นไปได้ของเทคโนโลยีระดับอะตอมหรือนาโนเทคโนโลยีนี้ ทำให้เรายังมีความหวังว่าความรู้ทางวิศวกรรมระดับนาโนเมตรน่าจะสามารถพัฒนาขึ้นมาจนนำไปสู่การเกิดขึ้นของนาโนเทคโนโลยีได้



ภาพที่ 2 ริชาร์ด ฟายน์แมน (ค.ศ. 1918-1988) ผู้เปิดเส้นทางของนาโนเทคโนโลยีด้วยปากกาของเขา
There's plenty of room at the bottom เมื่อปี ค.ศ. 1959 เขาได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์
ปี ค.ศ. 1965 ฟายน์แมนเป็นบุคคลที่นำทฤษฎีและนำจดจำมากที่สุดคนหนึ่งที่สนับสนุนการวิจัยศาสตร์
สมัยใหม่ ด้วยหลักการที่เรียบง่ายและความกล้าหาญที่กล้าหาญเกิน จนกระทั่งเขาจะจบการบรรยาย
ของระดับปริญญาโทที่ห้องเรียนแรกด้วยคำพูดว่า (เขาเป็นหนึ่งในทีมพัฒนา) ในวงการฟิสิกส์เขาเป็น
ครูที่ดีที่สุดของโลกจริง

ความเป็นไปได้ของนาโนเทคโนโลยี คำตอบมีอยู่แล้วในธรรมชาติ

หากเราเชื่อศาสตราจารย์ฟายน์แมนดังที่ท่านกล่าวว่า
สักวันหนึ่งเราจะสามารถประกอบและผลิตสิ่งต่าง ๆ ขึ้นมาจากการ
จัดเรียงอะตอมด้วยความแม่นยำ เราอาจจะต้องตั้งคำถามสัก
สองข้อว่า วันนี้เรามีความสามารถอย่างนั้นหรือยัง? และถ้าหาก
เรายังไม่มีความสามารถนั้น เราจะทำอย่างไรเพื่อที่จะไปถึงจุดนั้น
ให้ได้? คำตอบสำหรับคำถามแรกนั้นดูจะง่ายกว่ามาก กล่าวคือ
ณ วันนี้เรายังไม่มีความสามารถอย่างนั้นเลย ถึงแม้ในขณะนี้เราจะ
มีความสามารถในการจัดวางอะตอมบนพื้นผิวของของแข็งอย่าง
แม่นยำ โดยใช้ Atomic Force Microscope (AFM) หรือ
Scanning Tunnelling Microscope (STM) ในการจับอะตอม
ไปวางยังจุดที่ต้องการ [6,7] และดูเหมือนว่าใครก็ตามที่มีเครื่องมือนี้
ก็สามารถที่จะทำงานเกี่ยวกับนาโนเทคโนโลยีได้แล้วแต่ความสามารถ
ดังกล่าวก็ยังคงจำกัดตัวเองอยู่ในห้องปฏิบัติการชั้นสูงเท่านั้น
ยิ่งขาดความสามารถในเชิงพาณิชย์อันจะก่อให้เกิดผลกระทบใน
วงกว้างที่หวังว่าจะทำให้เกิดการปฏิวัติอุตสาหกรรมครั้งใหม่ได้

คำตอบสำหรับคำถามข้อที่สองจึงน่าสนใจกว่า เราจะ
ไปถึงจุดนั้นได้อย่างไร? จุดที่อุตสาหกรรมสามารถผลิตสิ่งต่าง ๆ
ได้จากการควบคุมโลกของอะตอมอย่างแท้จริง มีนักวิทยาศาสตร์
จำนวนมากที่ลังเลและไม่แน่ใจ บางคนมองว่านาโนเทคโนโลยีอาจ
เป็นเพียงนิยายวิทยาศาสตร์เท่านั้น บางคนเชื่อว่านาโนเทคโนโลยี

เป็นเรื่องของอนาคตที่ค่อนข้างไกล ในขณะที่หลาย ๆ คนเชื่อใน
ความเป็นไปได้ แต่ไม่แน่ใจว่าเราควรจะพัฒนานาโนเทคโนโลยี
ขึ้นมาหรือไม่ เพื่อจัดการความเลวเหล่านั้น พร้อมทั้งสร้างความ
มั่นใจว่านาโนเทคโนโลยีต้องเกิดขึ้นแน่ ขอให้มองไปรอบ ๆ
ตัวเรา ธรรมชาติได้พัฒนาและใช้งานนาโนเทคโนโลยีเพื่อสร้างสิ่ง
มีชีวิตต่าง ๆ ขึ้นมาทั้งสิ้น เมื่อเซลล์สเปิร์มปฏิสนธิกับไข่ในครรภ์
มารดา เกิดเป็นเซลล์เดียวที่แบ่งตัวและพัฒนาจนกลายเป็นทารก
ที่มีอวัยวะอันซับซ้อน พัฒนาการต่าง ๆ เหล่านั้นเกิดขึ้นโดยมี
รูปแบบที่ค่อนข้างแน่นอน มีระบบควบคุมทำให้อะตอมและโมเลกุล
ต่าง ๆ จัดเรียงตัว ณ ตำแหน่งที่เหมาะสม นับตั้งแต่โมเลกุล DNA
อันเปรียบเสมือนเป็นหน่วยความจำ ROM (Read Only Memory)
ของเซลล์ ได้ถ่ายทอดข้อมูลและสารสนเทศไปยัง RNA เพื่อให้
RNA นำคำสั่งเหล่านี้ไปสังเคราะห์โปรตีน ซึ่งเป็นเครื่องจักรที่
ทำหน้าที่สร้างสิ่งต่าง ๆ ในเซลล์และนอกเซลล์ ดังนั้นจักรกล
นาโน (nanomachines) เหล่านี้มีอยู่แล้วในธรรมชาติ มีความ
สามารถในการสร้างสิ่งต่าง ๆ ด้วยความแม่นยำในระดับอะตอม

แม้เราจะเชื่อว่านาโนเทคโนโลยีคือสิ่งที่เป็นไปได้ แต่การ
ตอบคำถามข้อที่สองว่าเราจะไปถึงจุดนั้นได้อย่างไรก็ยังเป็นสิ่งที่
ตอบยาก อย่างน้อยก็ไม่ใช่เวลานี้ ทั้งนี้เนื่องจากเราไม่อาจรู้ว่า
พัฒนาการของเทคโนโลยีจะเป็นอย่างไร แม้กระทั่งเพียงอีก 10 ปี
ข้างหน้า ดังคำกล่าวของ K. Eric Drexler ผู้เชี่ยวชาญทางนาโน
เทคโนโลยีว่า เทคโนโลยีมีลักษณะเดียวกับวิวัฒนาการของสิ่งมี
ชีวิตตามทฤษฎีของชาลส์ ดาร์วิน [8] คือ เมื่อมันเกิดขึ้นมา มันก็จะ
มีการแปรเปลี่ยนให้แตกต่างออกไป (variation and mutation)
จากนั้นมันจะแข่งขันแย่งกันเพื่อพันธุ์ เทคโนโลยีที่ขาดความสามารถใน
การแข่งขัน จะค่อย ๆ ลดจำนวนลงไป จนในที่สุดจะเหลือแต่กลุ่ม
ของเทคโนโลยีที่รอดพ้นจากการสูญพันธุ์ เหตุนี้จึงทำนายได้ยากว่า
ทิศทางของนาโนเทคโนโลยีจะเป็นอย่างไรต่อไป รู้แต่เพียงว่าจาก
ความรู้ทางฟิสิกส์ในปัจจุบันนี้ นาโนเทคโนโลยีมีมนุษยสัมพันธ์
เป็นไปได้ ด้วยเหตุนี้ นักวิทยาศาสตร์และนักนาโนเทคโนโลยีใน
ปัจจุบันจึงแนะนำว่า ทางไปสู่จุดที่นาโนเทคโนโลยีจะสามารถ
พัฒนาจนเป็นอุตสาหกรรม น่าจะยึดตามแนวทางของธรรมชาติ
หรือเลียนแบบนาโนเทคโนโลยีของธรรมชาตินั่นเอง เช่น เราต้อง
พยายามเข้าใจจักรกลนาโนของธรรมชาติว่ามันทำงานอย่างไร
แล้วนำมาพัฒนาหุ่นยนต์โมเลกุล (molecular robotics) ที่มี
มนุษย์ในภายหลัง ดังแสดงการเปรียบเทียบการทำงาน
ของกลไกต่าง ๆ ตามหลักวิศวกรรมเครื่องกล กับ จักรกลนาโนที่
มีอยู่แล้วในธรรมชาติ [9,10] นั่นทำให้ยิ่งมั่นใจว่านาโนเทคโนโลยี
มีมนุษยสัมพันธ์เป็นไปได้สูงหากเรามีความรู้ความเข้าใจใน
จักรกลนาโนที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติมากขึ้น

ตารางที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบการทำงานขงกลไกต่าง ๆ ของหลักวิศวกรรมเครื่องกล กับ จักรกลนาโนที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติ

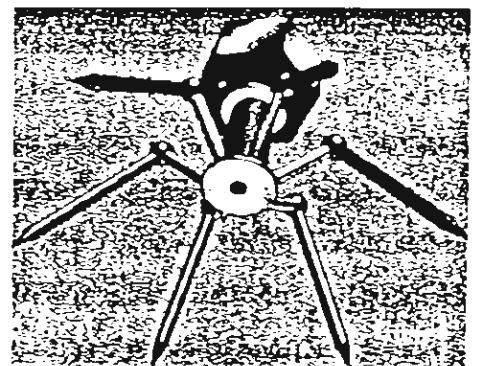
เทคโนโลยีทางวิศวกรรมเครื่องกล	หน้าที่ของเทคโนโลยี	จักรกลนาโนในธรรมชาติ
โครงสร้าง: เหล็กท่อน, เหล็กกล้า, แผ่นหิน (case)	รับน้ำหนัก ถ่ายเทแรง รักษาตำแหน่ง	microtubules เซลลูโลส
เครื่องจักร: เครื่องยนต์	ดึง ถ่ายเทแรงดึง	คอลลาเจน
ข้อต่อ: หมอเคลือบ	ติดส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน	แรงระหว่างโมเลกุล
มอเตอร์: มอเตอร์ไฟฟ้า	เคลื่อนส่วนต่าง ๆ	แอคตินและไมโอซิน
คอนเทนเนอร์: ขวด	จับเคลื่อนเหลว	Flagellar motor
ปั๊ม: ปั๊ม	ถ่ายเทเทอร์ค	bacterial motor
สายพาน: สายพาน	กักเก็บของเหลว	vesicles
ปากกาหนีบ (clamp): ส่วนควบคุมงาน	ขนส่งของเหลว	tubules
	จับเคลื่อนของเหลว	Flagella และ membrane proteins
	ลำเลียงสิ่งของ	RNA
	จับยึดชิ้นงาน	ข้อบิดของเอนไซม์
	ควบคุมกระบวนการผลิต	ระบบพันธุกรรม

โปรตีน : จักรกลนาโนอันน่าทึ่ง

ศาสตร์ในการออกแบบและผลิตจักรกลนาโนหรือหุ่นยนต์โมเลกุลฝีมือมนุษย์นั้น ในขณะนี้ได้รับการรู้จักกันทั่วไปว่า วิศวกรรมเชิงโมเลกุล (molecular engineering) เป็นการผสมผสานกันระหว่างวิศวกรรมเครื่องกลกับวิทยาศาสตร์เชิงโมเลกุลอย่าง ฟิสิกส์ เคมี หรือชีววิทยาเชิงโมเลกุล (molecular biology) ซึ่งในเวลานี้ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้นเท่านั้น นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรนาโนให้ความสนใจในปัญหาเกี่ยวกับโปรตีนเป็นพิเศษ เพราะโปรตีนเป็นโมเลกุลที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิตทุกชนิด ทำหน้าที่หลากหลายตั้งแต่การช่วยสังเคราะห์โปรตีนด้วยกันเอง ควบคุมให้ปฏิกิริยาต่าง ๆ เกิดขึ้นได้ เช่น การเผาผลาญอาหาร การกำจัดสิ่งแปลกปลอม เป็นต้น ควบคุมการเข้าออกของสารเคมีต่าง ๆ ผ่านเซลล์ ไปจนถึงการทำหน้าที่เป็นโครงสร้างให้กับอวัยวะ หรือทำให้สัตว์เคลื่อนไหวได้ โปรตีนเป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบขึ้นมาจากกรดอะมิโนเพียง 20 ชนิดเท่านั้น เมื่อกรดอะมิโนแต่ละตัวมาเชื่อมต่อกันแบบหนึ่งต่อหนึ่งแล้ว มันจะปรับเปลี่ยนรูปร่างของโปรตีนไปสู่โครงสร้าง 3 มิติที่มีความซับซ้อน เราเรียกกระบวนการนี้ว่า protein folding ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โปรตีนที่มีโครงสร้าง 3 มิตินี้เองจะสามารถทำหน้าที่ต่าง ๆ อย่างเฉพาะเจาะจงได้ อันเนื่องมาจากโครงสร้างและรูปร่างที่เฉพาะเจาะจงของมัน นักวิทยาศาสตร์พยายามทำนายวิถีทางของการปรับเปลี่ยนรูปร่างของโปรตีนไปสู่โครงสร้าง 3 มิติ แต่ก็ยังไม่พบข้อสรุปที่ชัดเจน [11-13] อย่างไรก็ตาม แม้เราจะไม่สามารถหาหลักการใด ๆ มาอธิบาย protein folding ในธรรมชาติได้ แต่ก็ไม่ได้หมายความว่าเราจะไม่สามารถออกแบบโปรตีนที่สามารถปรับเปลี่ยนรูปร่าง ให้เป็นไปตามความต้องการของเราได้ วิศวกรเชิงโมเลกุลไม่ต้องการรู้หลักการที่ใช้อธิบาย protein folding ในธรรมชาติอย่างสมบูรณ์ก็อาจสามารถออกแบบโปรตีนได้โดยใช้ข้อมูลและความรู้ที่อธิบายเพียงแต่ละส่วนของ protein folding ก็พอเพียงแล้ว ซึ่งก็มีผู้คิดแบบแผนนี้และ

นำมาออกแบบและสังเคราะห์โปรตีนด้วยฝีมือมนุษย์ (de novo design) ได้สำเร็จด้วย [14,15] ศาสตร์แห่งการออกแบบสิ่งต่าง ๆ ที่จำเป็นต่อนาโนเทคโนโลยีนี้เรียกรวม ๆ กันว่า นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณ (computational nanotechnology) ซึ่งจะกล่าวถึงโดยละเอียดในตอนต่อ ๆ ไป

ความน่าทึ่งอีกอย่างหนึ่งของโปรตีนก็คือมันมีความสามารถในการประกอบตัวเองได้ (self assembly) มีผู้ทำการทดลองแยกไรโบโซม (ribosome) ซึ่งเป็นอวัยวะหนึ่งในเซลล์ที่ทำหน้าที่ผลิตโปรตีน ออกเป็นโมเลกุลย่อย ๆ ซึ่งประกอบด้วยโปรตีนถึง 50 ชนิด แล้วลองผสมรวมกันใหม่ในหลอดทดลอง ผลที่ได้คือ โมเลกุลเหล่านั้น รวมตัวกันเองจนกลับมาเป็นไรโบโซมได้เหมือนเดิม [16] ถ้าหากเราจับไวรัส T4 ซึ่งเป็นไวรัสที่เกาะกินแบคทีเรีย แยกแยกชิ้นส่วนไวรัสออกเป็นโมเลกุลโปรตีนต่าง ๆ แยกชนิดกัน จากนั้นนำกลับมารวมกันใหม่ในหลอดทดลองแล้วเขย่า ผลที่ได้ก็คือโมเลกุลของโปรตีนเหล่านั้นจะกลับมารวมตัวกันเกิดเป็นไวรัส T4 อีกได้ (ความสามารถในการประกอบตัวเองได้นี้เอง น่าจะเป็นมูลเหตุให้การผลิตยาปราบไวรัสทำไม่ค่อยได้ผลเนื่องจากนักวิทยาศาสตร์และแพทย์ยังไม่มีความรู้ในเรื่องนี้อย่างถ่องแท้ ผู้เขียน) ความสามารถในการประกอบตัวเองนี้เป็นสิ่งสำคัญที่นาโนเทคโนโลยีฝีมือมนุษย์จะต้องมี เพราะเป็นพื้นฐานที่ทำให้จักรกลนาโนสามารถผลิตได้ในราคาถูก



ภาพที่ 3. ไวรัส T4 (ภาพจาก Phage et al.)

บทความวิชาการ

ดร. อธิวัฒน์ เกตุเจริญ (scikc@mucc.mahidol.ac.th)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ 10400

นาโนเทคโนโลยี

: ความเป็นไปได้ และ
ทิศทางในอนาคต ... ทอব্য

นอกจากความสามารถในการประกอบตัวเองแล้ว จักรกลนาโนก็ต้องการความสามารถในการขยายพันธุ์ได้ด้วยตนเอง (self replication) เพื่อที่จะทำให้การผลิตจักรกลนาโนเป็นไปได้ในราคาถูก สมบัตินี้เป็นสิ่งที่เป็นไปได้ ได้มีผู้ลองแยกเอา RNA (RNA เป็นโมเลกุลที่จับตัวเป็นคู่ พันรอบกันเหมือนเกลียวเชือก) ออกจากเซลล์มาใส่ในหลอดทดลอง แล้วใส่วัตถุดิบที่จำเป็นต่อการสร้าง RNA ลงไป จากนั้นนำเอาเอนไซม์ที่ช่วยในการสร้าง RNA ใส่ลงไปด้วย ผลก็คือ RNA ที่จับคู่กันอยู่เริ่มแยกออกจากกัน และเอนไซม์ที่ใส่ลงไปจะค่อย ๆ นำเอาวัตถุดิบมาสร้างคู่ของ RNA ที่อยู่โดดเดี่ยวขึ้นมาใหม่ เมื่อได้ RNA ที่เป็นคู่กันแล้ว มันจะแยกออกจากกันอีก แล้วเอนไซม์ก็จะนำเอาวัตถุดิบมาสร้างคู่ของมันอีก ววนเวียนเช่นนี้จนกระทั่งไม่มีวัตถุดิบเหลือในหลอดทดลอง จะเห็นว่าการขยายพันธุ์สามารถเกิดขึ้นได้นอกเซลล์ของสิ่งมีชีวิต เป็นกลไกที่มนุษย์สามารถออกแบบให้เกิดขึ้นกับนาโนเทคโนโลยีได้

ในแง่ของนาโนเทคโนโลยี โปรดเป็นจักรกลนาโนที่ได้รับ คำสั่งให้ทำงานที่ได้รับมอบหมาย โดยโปรตีนถูกควบคุมการทำงานด้วยระบบพันธุกรรมหรือจาก DNA นักนาโนเทคโนโลยีจึงมองว่า หากเราต้องการสร้างจักรกลนาโนฝีมือมนุษย์ขึ้นมา ก็ควรที่จะต้องมียระบบควบคุมที่คล้าย ๆ กัน DNA

จึงได้รับความสนใจมากเช่นกัน [17-19] ระบบสารสนเทศที่นาโนเทคโนโลยีอาจจะสร้างขึ้นได้ในภายหน้านี้ รู้จักกันในนามของนาโนคอมพิวเตอร์ (nanocomputer) [20, 21] โดยตัวนาโนคอมพิวเตอร์นี้จะเป็นส่วนสมองของจักรกลนาโนที่เราสร้างขึ้น คอยควบคุมการทำงานของจักรกลนาโน

พัฒนาการของนาโนเทคโนโลยีในปัจจุบัน

นาโนเทคโนโลยีในปัจจุบันยังอยู่ในขั้นเริ่มต้นเท่านั้น แต่เป็นที่น่าดีใจที่ประเทศพัฒนาแล้วส่วนใหญ่ รวมทั้งประเทศอุตสาหกรรมใหม่อย่างไต้หวันและเกาหลีใต้ได้ให้ความสำคัญต่อเทคโนโลยีนี้มาก จึงทำให้สาขานี้ได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ความก้าวหน้าของนาโนเทคโนโลยีในปัจจุบันพอจะสรุปออกเป็นสาขาย่อย ได้ดังต่อไปนี้

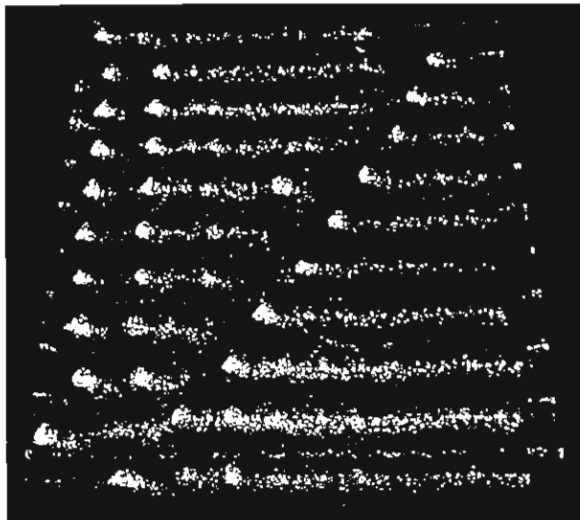
- 1) ศาสตร์แห่งซูพราโมเลกุล (Supramolecular Science) และความสามารถในการประกอบตัวเอง (Self Assembly) [22,23]

เป็นศาสตร์แห่งการแสวงหาความเข้าใจในปรากฏการณ์ที่โมเลกุลต่าง ๆ มายึดเกาะกันเกิดเป็นซูพราโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ รวมทั้งการคิดค้นและพัฒนาระบบการในการสังเคราะห์ซูพราโมเลกุลอย่างมีประสิทธิภาพ

การเกาะกลุ่มกันของโมเลกุลจนเกิดเป็นซูพราโมเลกุลนี้มีได้ใช้พันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง หากแต่เป็นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions) ที่มีความแข็งแรงน้อยกว่า ผลของการมายึดเกาะกันด้วยทิศทางและระยะทางที่แน่นอนนี้เอง ทำให้ซูพราโมเลกุลที่ได้ มีความเฉพาะตัวและทำหน้าที่อย่างเฉพาะเจาะจงได้ นักวิทยาศาสตร์ในสาขานี้มีส่วนช่วยในการพัฒนาจักรกลนาโนได้อย่างมาก เพราะความรู้เกี่ยวกับแรงระหว่างโมเลกุลที่เฉพาะเจาะจงจะนำมาสู่ความเข้าใจของกระบวนการประกอบตัวเอง (self assembly) นอกจากนั้นแล้ว เขายังจะช่วยทำให้เข้าใจความเกี่ยวข้องของระหว่างโครงสร้างของซูพราโมเลกุลว่ามีความเกี่ยวข้องกับหน้าที่การทำงานของมันได้อย่างไร (structure-function relationship) อันจะนำไปสู่การออกแบบจักรกลนาโนที่ทำหน้าที่ได้เฉพาะเจาะจง

ตัวอย่างความสามารถในปัจจุบันของศาสตร์สาขานี้ที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยีก็ได้แก่ ความเข้าใจในกระบวนการจดจำตนเอง (molecular recognition) ของโมเลกุลที่มีช่องว่างภายในขนาดใหญ่ (macrocyclic molecules) กับไอออนโลหะหรือ โมเลกุลขนาดเล็กอื่น ๆ ตลอดจนการปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์อย่างมีประสิทธิภาพ [24,25] การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซูพราโมเลกุล [26] นอกจากนั้นยังมีการพัฒนาโมเลกุลที่มีสมบัติในการเป็นอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์เช่นสายไฟระดับโมเลกุล

(molecular wires) [27,28] เรคตีไฟเออร์โมเลกุล (molecular rectifiers) [29,30] สวิตช์และเซนเซอร์ [31] เป็นต้น



ภาพที่ 4 ภาพจากเครื่อง STM แสดงลูกคิดนาโนเชิงเป็นลูกคิดที่มีขนาดเล็กที่สุดในโลก ตัวลูกคิดทำจากโมเลกุลคาร์บอน-60

2) ในปัจจุบัน มีเครื่องมือที่สามารถทำงานกับอะตอมได้ เช่น STM (Scanning Tunnelling Microscope) AFM (Atomic Force Microscope) และ SPM (Scanning Probe Microscope) [32,33]

นับตั้งแต่มีการสร้าง STM เป็นครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1981 ก็ได้มีการผลิตเครื่องมือดังกล่าวและเครื่องมือที่ใช้เทคนิคคล้าย ๆ กันออกจำหน่ายทั่วโลก ทำให้การพัฒนาเครื่องมือนี้เป็นไปอย่างรวดเร็ว เครื่องมือจัดการกับอะตอมในปัจจุบันนั้นควบคุมและใช้งานง่ายขึ้นมาก อีกทั้งยังทำงานเร็วขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาให้สามารถจัดการกับพื้นผิวที่มีความซับซ้อนมากขึ้น เช่น ชีวโมเลกุล จากเดิมที่มีความสามารถเพียงจัดการกับผิวของโลหะหรือสารอนินทรีย์เท่านั้น [34] ต่อมาในช่วงหลังนี้ได้มีความพยายามที่จะพัฒนาหัวตรวจจับ (tip) ให้มีความสามารถหลากหลายมากขึ้น [35] ทั้งนี้เมื่อไม่นานมานี้ ห้องปฏิบัติการของ IBM ได้สาธิตการสร้างลูกคิดที่มีขนาดเล็กที่สุดในโลก โดยใช้โมเลกุลของคาร์บอน-60 เป็นตัวลูกคิด [36] และใช้ STM ในการขยับตำแหน่งของตัวลูกคิด งานประยุกต์ของเครื่องมือจัดการอะตอมยังมีอีกมาก เช่น ใช้เป็นเครื่องมือวัดสมบัติระดับจุลภาคของโมเลกุล เช่น การนำไฟฟ้าของโมเลกุล [37] ใช้เป็นเครื่องมือในการส่งผ่านแรงเข้าไปในโมเลกุล เพื่อทำให้โมเลกุลมีรูปร่างที่เปลี่ยนไปเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าของโมเลกุล [38] งานประยุกต์ที่เป็นที่คาดหวังในอนาคตก็คือ การช่วยในการสังเคราะห์โมเลกุลที่ต้องการด้วยวิธีกล (mechano-synthesis) โดยการนำเอาอะตอมมาจัดเรียงกันให้เกิดเป็นโมเลกุลโดยไม่ใช้วิธีทางเคมี [39]

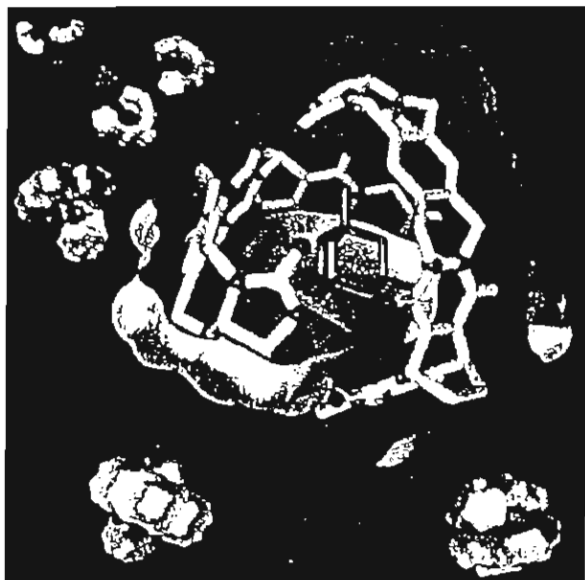
3) ฟูลเลอร์นาโนเทคโนโลยี

(Fullerene Nanotechnology) [40,41]

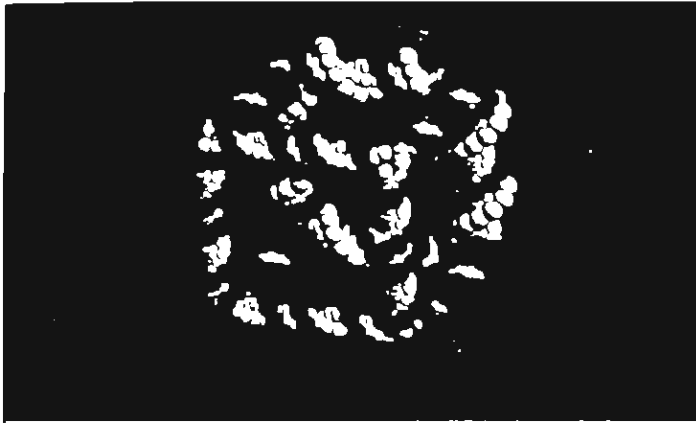
นับตั้งแต่มีการค้นพบฟูลเลอร์ หรือ คาร์บอน-60 ในปี ค.ศ. 1985 [42] นักวิทยาศาสตร์ก็สามารถสังเคราะห์โมเลกุลที่มีลักษณะทรงกลมที่มีจำนวนของคาร์บอนต่าง ๆ กันออกมามากมาย จนกระทั่งปี ค.ศ. 1991 ก็สามารถสังเคราะห์สิ่งที่เรียกว่า ท่อนาโน (nanotube) คือโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนก่อรูปกันขึ้นเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายท่อ [43] อันนำมาซึ่งงานประยุกต์มากมาย เช่น สามารถนำมาทำเป็นสายนำไฟฟ้าหรือสวิตช์ในอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ [44] หรือ นำมาทำเป็นหัวตรวจจับของเครื่อง STM [45] เป็นต้น งานประยุกต์ในอนาคตของท่อนาโนนั้นอาจนำมาทำเป็นส่วนที่ใช้ยึดโครงสร้างระดับนาโนเข้าด้วยกัน (คล้ายกับเสาและคานสำหรับตึก) [46] เกียร์และมอเตอร์สำหรับเครื่องย่นระดับนาโน [47] ความก้าวหน้าของศาสตร์สาขานี้จึงนับว่ามีความสำคัญต่อนาโนเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก



ภาพที่ 5 ภาพแสดงท่อนาโนที่ม้วนกันเป็นรูปตัว T เพื่อทำหน้าที่เป็นอุปกรณ์สำหรับบรรจุนาโนอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งแสดงส่วนของท่อที่มีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้า แสดงคือส่วนที่มีสมบัติกึ่งตัวนำ การที่ท่อนาโนซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนมีสมบัติการนำไฟฟ้าต่างกัน ก็เนื่องมาจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่ต่างกันนั่นเอง ทำให้ความยากง่ายในการนำไฟฟ้าต่างกันด้วย (ภาพจาก Drs. Deepak Srivastava, NAS Nanotechnology Group and Madhu Menon, University of Kentucky, Lexington) รายละเอียดใน M Menon and D Srivastava, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4453.



ภาพที่ 6 ความสามารถในการประกอบตัวเองได้ (self assembly) เป็นสิ่งที่สำคัญสำหรับนาโนเทคโนโลยี ภาพแสดงโมเลกุลที่สามารถมาประกอบกันเองด้วยแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่เหมาะสม ความสามารถในการประกอบตัวเองนี้เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากโมเลกุลมีความจำกันได้ (molecular recognition) แม้ว่าเราจะผสมโมเลกุลเหล่านี้แบบไร้ระเบียบ มันก็จะมาประกอบกันเองได้ภายหลัง (ภาพจาก R. S. Meissner, J. Rebek Jr., and J. de Mendoza, Science 270 (1995) 1485)



ภาพที่ 7 ภาพแสดงแบบจำลองของโมเลกุล DNA ที่นำมาต่อกันจนกลายเป็นลูกบาศก์ทั้งนี้เพื่อแสดงให้เห็นว่า DNA สามารถนำมาทำเป็นโครงสร้างพื้นฐานของสิ่งก่อสร้างในระดับนาโนเมตรได้ (ภาพจาก <http://www.loresight.org>)

4) วิศวกรรมโปรตีน DNA และการศึกษาจักรกลเชิงโมเลกุลที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติ [48]

จักรกลนาโนที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติอย่าง โปรตีน และ DNA เป็นตัวอย่างที่ดีที่จะทำให้ให้นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรนาโนออกแบบจักรกลนาโนฝีมือมนุษย์ต่อไป ดังนั้นหน้าที่ของศาสตร์สาขานี้คือ ต้องแสวงหาความเข้าใจในการทำงานของจักรกลนาโนที่มีในธรรมชาติให้ได้ จากนั้นก็สามารถนำความรู้ที่ได้ไปออกแบบจักรกลนาโนฝีมือมนุษย์ต่อไปหรือมีจะนั้นก็ทำการดัดแปลงโปรตีนหรือ DNA ที่มีอยู่ในธรรมชาติให้สามารถทำงานในสิ่งที่เราต้องการได้ ได้มีผู้ศึกษาที่จะนำเอา DNA ซึ่งในธรรมชาติจะอยู่เป็นคู่วนรอบกันคล้ายขั้นบันได มาต่อกันเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนขึ้น

เช่น โครงสร้างแบบกิ่งก้าน [49] โครงสร้างกล่องลูกบาศก์ [50] หรือแม้แต่รูปแปดหน้า (truncated octahedron) [51] โครงสร้างเหล่านี้สามารถนำไปประยุกต์เพื่อทำเครื่องจักรนาโน หรือ อาจเป็นโครงสร้างพื้นฐานให้สิ่งก่อสร้างระดับนาโนได้

5) นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณเพื่อการออกแบบจักรกลนาโน [52]

นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณมีความสำคัญต่อการพัฒนานาโนเทคโนโลยีทั้งนี้เพราะจักรกลนาโนที่มนุษย์สร้างขึ้นต้องสามารถควบคุมได้ การออกแบบจึงต้องกระทำด้วยความพิถีพิถัน นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณจะเป็นเครื่องมือในการทำ ความเข้าใจธรรมชาติระดับอะตอม เพื่อที่เราจะสามารถถ่ายทอดความต้องการของเราไปยังจักรกลนาโนได้ ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์และวิศวกรนาโนจึงถือว่า นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณเป็นเทคโนโลยีที่จำเป็นต่อการก่อเกิด (enabling technology) ของนาโนเทคโนโลยี ถ้าไม่มีนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณ ก็ไม่สามารถจะพัฒนานาโนเทคโนโลยีแบบเต็มรูปขึ้นมาได้ นาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณจึงเป็นศาสตร์ที่ได้รับความสนใจอย่างมากในขณะนี้ ซึ่งล่าสุดในปี ค.ศ. 1998 โคห์นและโพเพิล ก็ได้กลายเป็นนักนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณ 2 คนแรกที่ได้รับรางวัลโนเบล เป็นประจักษ์พยานได้อย่างดีว่ากระบวนการในการออกแบบจักรกลเชิงโมเลกุลได้รับการยอมรับถึงความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เรื่องของนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณนั้น ผู้เขียนจะได้กล่าวถึงรายละเอียดในตอนต่อไป

ตารางที่ 2 แสดงรายชื่อผู้ได้รับรางวัลโนเบล กับ บทบาทต่อการพัฒนานาโนเทคโนโลยี

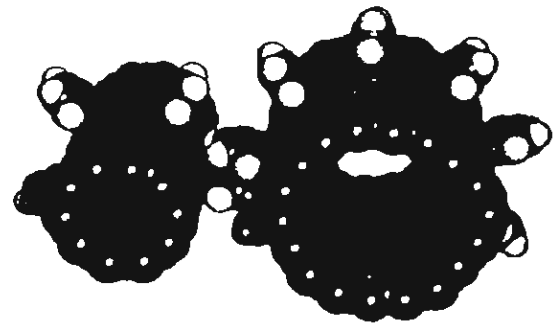
ชื่อ	รางวัลโนเบลสาขา / ปี ค.ศ.	บทบาทต่อการพัฒนานาโนเทคโนโลยี
Richard Feynman	ฟิสิกส์ / 1965	บิดาแห่งนาโนเทคโนโลยี
Robert S. Mulliken	เคมี / 1965	พัฒนาความรู้เรื่องโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนและพันธะเคมี ทำให้สามารถเชื่อมโยงสมบัติทางกายภาพของสสารกับสมบัติเชิงอิเล็กตรอน นำไปสู่การออกแบบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นครั้งแรก
Ernst Ruska	ฟิสิกส์ / 1986	ออกแบบ Scanning Tunneling Microscope ทำให้เห็นภาพระดับอะตอมเป็นครั้งแรก
Gerd Binnig Heinrich Rohrer	ฟิสิกส์ / 1986	พัฒนาความรู้เกี่ยวกับซูปรามอเลกุล อันจะนำไปสู่การสร้างจักรกลโมเลกุลที่สามารถประกอบตัวเองได้
Donald J. Cram Jean-Marie Lehn Charles J. Pedersen	เคมี / 1987	พัฒนากระบวนการทางทฤษฎี retrosynthetic analysis ทำให้เคมีสังเคราะห์เป็นเรื่องง่ายขึ้น ผลอันนี้จะนำไปสู่การสังเคราะห์จักรกลนาโน โดยการช่วยเหลือจากนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณได้
Elias James Corey	เคมี / 1990	ค้นพบ Bucky Ball และพัฒนาจักรกลนาโนแบบท่อนาโน ซึ่งอาจนำไปประยุกต์ใช้ในนาโนคอมพิวเตอร์ได้ในอนาคต
Robert F. Jr. Curl Sir Harold W. Kroto Richard E. Smalley	เคมี / 1996	สามารถควบคุมอะตอมด้วยแสงเลเซอร์ ซึ่งในอนาคตอาจพัฒนาให้ควบคุมจักรกลนาโนได้
Steven Chu Claude Cohen-Tannoudji William D. Phillips	ฟิสิกส์ / 1997	พัฒนาระเบียบวิธีการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัม อันเป็นผลทำให้สามารถทำนายและออกแบบจักรกลนาโนได้ เป็นผู้เปิดศักราชแห่งนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณ
Walter Kohn John A. Pople	เคมี / 1998	

นาโนเทคโนโลยีกับรางวัลโนเบล

นับตั้งแต่ศาสตราจารย์ฟายน์แมนได้เปิดความคิดเกี่ยวกับความเป็นไปได้ของนาโนเทคโนโลยีเมื่อ 40 ปีก่อน นาโนเทคโนโลยีก็ได้พัฒนาตัวเองอย่างเงียบ ๆ มาโดยตลอด ช่วงเวลา 26 ปีแรกนั้นมีเพียงบุคคล 2 ท่านเท่านั้นที่สมควรถือว่าเป็นนักนาโนเทคโนโลยีที่ได้รับรางวัลโนเบล ได้แก่ ฟายน์แมนและมูลลิเกน ซึ่งทั้งสองท่านได้รับรางวัลโนเบลในปีเดียวกัน แต่คนละสาขานาโนเทคโนโลยีเพิ่งจะได้ประกาศตัวอย่างเปิดเผย เมื่อมีการประดิษฐ์เครื่องมือจัดการอะตอมอย่าง STM ในปี ค. ศ. 1982 ซึ่งทำให้ผู้คิดค้นได้รับรางวัลโนเบลอีก 4 ปีต่อมา ในช่วงเวลา 13 ปีหลังนี้เองได้สร้างนักนาโนเทคโนโลยีโนเบลไว้เพิ่มอีกถึง 17 ท่าน และเพียงช่วงเวลา 3 ปีล่าสุดนี้ เรามีนักนาโนเทคโนโลยีโนเบลถึง 8 คน เหตุการณ์เช่นนี้เป็นที่ปรากฏชัดแล้วว่า นาโนเทคโนโลยีกำลังเป็นที่สนใจและทวีความสำคัญยิ่งขึ้นต่อสังคมวิทยาศาสตร์และสังคมโลก

บทสรุป

นาโนเทคโนโลยีเป็นเทคโนโลยีในการประกอบและผลิตสิ่งต่าง ๆ ขึ้นมาจากการจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลเข้าด้วยกันด้วยความแม่นยำและถูกต้องในระดับนาโนเมตร ความรู้ทางกลศาสตร์ควอนตัมมิได้ปฏิเสธความเป็นไปได้ของเทคโนโลยีนี้



ภาพที่ 8 ก่อนนาโนอาจจะคิดแปลงนำมาใช้เป็นเพียงแบริ่งสำหรับส่งกำลังในทางวิศวกรรมระดับโมเลกุล

ทั้งยังกลับเป็นประโยชน์ในการพัฒนาเทคโนโลยีนี้ให้เกิดขึ้นอีกด้วย คำถามที่ว่าเทคโนโลยีจะเกิดขึ้นหรือไม่ จึงมีคำตอบแล้วว่าต้องเกิดขึ้นอย่างแน่นอน หากแต่เมื่อไหร่เท่านั้น รูปแบบของนาโนเทคโนโลยีที่จะเกิดขึ้นในอนาคตเป็นสิ่งที่ทำนายได้ยากเนื่องจากความที่เทคโนโลยีมีลักษณะของการพัฒนาคล้ายพัฒนาการของสิ่งมีชีวิตคือมีวิวัฒนาการ อย่างไรก็ตามเราอาจจะยึดแนวทางของนาโนเทคโนโลยีที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติ เป็นตัวนำทางเพื่อนำไปสู่นาโนเทคโนโลยีฝีมือมนุษย์ที่มีประสิทธิภาพเพื่อสนองความต้องการของเรา คือ ความกินดีอยู่ดี ในท้ายที่สุด

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีเชิงคำนวณของผู้เขียนผ่านทางทุนวิจัยหลังปริญญาเอก (เลขที่ PDF/24/2541)

เอกสารอ้างอิง

1. R. P. Feynman, in: Miniaturization, ed. H. D. Gilbert (Reinhold, New York, 1961).
2. Tuttle Dictionary of New World (Jonathan Green Charles T. Tuttle Co., 1991).
3. E. S. Raymond, The New Hacker's Dictionary (MIT Press, Cambridge, 1993).
4. K. Eric Drexler, Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology (Anchor Books, 1986).
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart and J. A. Pople, Gaussian 92 (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992).
6. D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature 344 (1990) 524.
7. K. Eric Drexler, J. Vacuum Sci. Tech. B 9 (1991) 1394.
8. C. R. Darwin, The Origin of Species (Charles Murray, London, 1859).
9. K. Eric Drexler, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78 (1981) 5275.
10. K. Eric Drexler, Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation (John Wiley & Sons, 1992).
11. J. W. Ponder and F. M. Richards, J. Mol. Biol. 193 (1987) 775.
12. R. Jaenicke, Prog. Biophys. Mol. Biol. 49 (1987) 117.
13. J. U. Bowie, R. Luthy and D. Eisenberg, Science 253 (1991) 164.
14. W. F. DeGrado, Adv. Protein Chem. 39 (1988) 124.
15. L. Regan and W. F. DeGrado, Science 241 (1988) 976.
16. T. E. Creighton, Science 240 (1988) 267.
17. B. H. Robinson and N. C. Seeman, Prot. Eng. 1 (1987) 295.
18. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff, Nature 382 (1996) 607.
19. J. Shi and D. E. Bergstrom, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 111.
20. J. S. Hall, Nanotechnology 5 (1994) 157.
21. C. H. Bennett, Physics Today 48 (1995) 24.
22. J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry (VCH, 1995).
23. J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1304.
24. L. Echegoyen, E. Perez-Cordero, J.-B. Regnoul de Vains, C. Roith and J.-M. Lehn, Inorg. Chem. 32 (1993) 572.
25. M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn and V. L. Pecoraro, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 5857.
26. D. J. Cram, H. E. Katz and I. B. Dicker, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 4987.
27. M. J. Crossley and P. L. Burn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1569.
28. H. L. Anderson, Inorg. Chem. 33 (1994) 972.
29. A. S. Martin and J. R. Sambles, Adv. Mater. 5 (1993) 580.
30. D. Rong and T. E. Mallouk, Inorg. Chem. 32 (1993) 1454.
31. B. L. Feringa, W. F. Jager and B. de Lange, Tetrahedron 49 (1993) 42.
32. T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Home and D. Rugar, J. Appl. Phys. 69 (1991) 668.
33. F. J. Giessibl, Science 267 (1995) 68.
34. R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy (Cambridge University Press, 1994).
35. C. D. Frisbie, L. W. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrington and C. M. Lieber, Science 265 (1994) 2071.
36. M. Teresa-Cuberes, J. K. Gimzewski and R. R. Schlittler, Appl. Phys. Letters 69 (1996) 3016.
37. L. A. Bumm, Science 271 (1996) 1705.
38. C. Joachim and J. K. Gimzewski, Chem. Phys. Letters. 265 (1997) 353.
39. G. M. Shedd and P. E. Russell, Nanotechnology 1 (1990) 67.
40. S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363 (1993) 603.
41. S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc, J. Chem. Phys. 104 (1996) 2089.
42. H. W. Krolo, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 318, 162-163 (1985).
43. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
44. R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess and R. E. Smalley, Nature 388 (1997) 255.
45. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley, Nature 384 (1996) 147.
46. X. F. Zhang and Z. Zhang, Phys. Rev. B 52 (1995) 5313.
47. R. E. Tuzun, D. W. Noid and B. G. Sumpter, Nanotechnology 6 (1995) 64.
48. S. P. Ho and W. F. DeGrado, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6751.
49. Y. Wang, J. E. Muller, B. Kemper and N. C. Seeman, Biochemistry 30 (1991) 5667.
50. J. Chen and N. C. Seeman, Nature (London) 350 (1991) 631.
51. Y. Zhang and N. C. Seeman, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 1861.
52. J. Han, A. Globus, R. Jaffe and G. Deardorff, Nanotechnology 8 (1997) 103.