Dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerinin araştırılarak karmaşık malzemelerin/yapıların oluşturulabilmesi için uygulanabilir yöntemler geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F110

Proje Yürütücüsü:

Dr. Serim Kayacan İlday

Araştırmacı:

Dr. Hamit Kalaycıoğlu

Danışman:

Prof. Dr. Oğuz Gülseren

Bursiyer:

Petro Deminsky

EKİM 2017

ANKARA

1. ÖNSÖZ

“Dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerinin araştırılarak karmaşık malzemelerin/yapıların oluşturulabilmesi için uygulanabilir yöntemler geliştirilmesi” başlıklı 115F110 no’lu projemiz, çoklu ölçekte, çoklu işlevselliğe sahip karmaşık yapıların atomik ölçekten başlayarak mikro ve hatta makro ölçeklere uzanan dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerinin mekanizmalarının aydınlatılması, bu mekanizmaların kontrol edilerek koloidal nanoparçacıklardan dinamik olarak akıllı ve uyumlu davranış biçimleri sergileyen desenler oluşturabilmesi ve bu desenlerin de daha önceden belirlenmiş özellikleri göstermesi amaçlı uygulanabilir yöntemler geliştirilmek için 1001 programı kapsamında TÜBİTAK’a sunulmuş ve desteklenmiştir.

2. İÇİNDEKİLER

1. Önsöz
2. İçindekiler
3. Tablo ve Şekil Listesi
4. Özet
5. Abstract
6. Giriş
7. Literatür Özeti
8. Gereç ve Yöntem
9. Bulgular
10. Tartışma ve Sonuç

3. TABLO ve ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1 Silisyum nokta filmlerinde ölçek bazlı fonksiyon uyumsuzluğunun silisyum konsantrasyonu farkı ile açıklanabilen nedenini (sol grafik) ve çözümünü (sağ grafik) anlatan basit şematik çizimler. Silisyum konsantrosyon düşüklüğü ile elde edilen ayrık kuvantum noktalar (sol orta resim) ile kendiliğinden birleşme metodolojisi neticesinde elde edilmiş rastgele kuvantum nokta ağının (sağ orta resim) atom prob tomografi analizleri [14]. 3

Şekil 2 Optik kıstırma düzenekleri kullanılarak elde edilen baloncuk ve Marangoni akısı ve bunun çeperlerinde küresel olarak toplanan koloidal parçacıkları anlatan şematik çizim ve topağa ait taramalı electron mikroskopi görüntüsü [38]. 4

Şekil 3 Kızıl ötesi ışık ve zayıf manyetik alan eşliğinde toplanma ve dağılma hareketi yapan, zayıf manyetik özellik gösteren koloidal mikroparçacıkların zamana bağlı görüntüleri [41]. 5

Şekil 4 (a) Grafik termal dengede veya dengeye yakın koşullardaki durağan kararlı enerji seviyelerini ve bu koşullardaki bir sistemin davranışını gösterir. (b) Grafik termal dengeden uzak koşullarda kararlı enerji seviyelerinin nasıl dinamik hale geldiğini ve bu sayede sistemin farklı form ve fonksiyonlara erişebileceğini gösterir. (c) Grafik faz uzayında bir sistemin termal dengedeyken tek-kararlı bir yapıya erişimini, termal dengeden uzakken çoklu-kararlı ve uyumlu yapılara erişimini ve kaotik ortamda ise yapıların kararsızlaştıklarını betimler. 7

Şekil 5 (a) Lazer ile etkileşen metal yüzeyindeki bir hatadan (toz zerreciği, defect gibi) ışığın sekmesi sonucu yayılan metaloksit yapıları ve (b) yüzey oksitlenmesinin kendi kendini sınırladığını gösteren şematik çizim. 8

Şekil 6 Rastgele kuvantum nokta ağının nano ve mikro ölçeklerdeki farklı yapılarını gösterir (a) atom prob tomografi ve (b) enerji-filtreli elektron geçirgen mikroskopisi resimleri. 9

Şekil 7 SLM düzleminde faz dağılımının kontrol edilmesi ile oluşturulan bir faz hologramını gösteren şematik çizim. 11

Şekil 8 Deneysel düzeneğin şematik gösterimi. 12

Şekil 9 Deneylerde kullanılan tümleşik fiber femtosaniye İterbiyum lazer ve entegre kırınım limitli mikroskop sisteminin temsili genel şeması. 13

Şekil 10 Deneysel platformda SLM yer ve konfigürasyonunu gösteren temsili çizim. 14

Şekil 11 Kendi geliştirdiğimiz (a) moleküler dinamik kodu ile elde ettiğimiz Marangoni akısını ve bu akıya uygun şekilde süpürülen mikroparçacıklar gösterilmiştir. Ortadaki iki daire lazer demetinin soğurulması sonucu oluşan baloncukları göstermekte olup, yeşil oklar hız profilini göstermektedir. Buna göre kısa oklar daha yavaş, uzun oklar daha hızlı akıyı gösterir. (b) Monte-Carlo kodunu kullanarak mikroparçacıkların istatistiksel olarak

etkileştiği bir sistem betimlenmiştir. 50 parçacık ile yapılan MC hesabı ilk durumda (sarı) ve 100 zaman adımı (time step) sonrası (kırmızı) olarak gösterilmiştir. 16
Şekil 12 Sıvı akısı hızı ve buna bağlı parçacık taşıma yeteneği simülasyonları (a) düşük, (b) orta ve (c) yüksek ΔT değerleri için gösterilmiştir. Kırmızı renk akışkanın en hızlı olduğu yerleri ve mavi renk de en düşük olduğu yerleri gösterir. Karenin ortasındaki daire parçacıkların etrafında toplandığı hava balonunu temsil eder. 17
Şekil 13 Yapılan ön teorik çalışmalar sonucu oluşturulan modelde (a) 0. saniyede ve (b) 200. saniyedeki parçacıkların durumu. Görüldüğü üzere ilk anda rastgele dağılmış ve Brownian harekete tabii parçacıklar lazer etkileşimi sonucu oluşan baloncuğun etrafında toplanarak altıgen şekiller oluşturmuşlardır. 18
Şekil 14 CHT algoritnması akış şeması. 19
Şekil 15 Kare, altıgen ve oblik dizilimlerin Lindemann parametresi ile analizleri. En sıkışık doldurma biçimi (close packing arrangement) koyu mavi ile tarif edilirken, açık maviye doğru kristal deseni daha aralıklı dizilime geçiyor anlamı çıkarılır. 20
Şekil 16 Giant number fluctuations analizi. 21
Şekil 17 Çoklu yapıda ve tekli yapıda kare, oblik, altıgen kristalleri ve Moiré desenlerini gösteren mikroskop görüntüsü. 22
Şekil 18 (a) Zaman sıralaması resimlerine göre nanoparçacıklar lazer açık olduğu anda saniyeler içerisinde toplanıp, kapalı olduğunda dağılmaktadır. Lazer tekrar açıldığında tekrar toplanmaktadırlar. (b) Aynı davranışın daha az parçacıkla gösterimi. 23
Şekil 19 (a) Altıgen (mavi) ve Moiré (kırmızı) desenleri arasındaki yarış ve Moiré desenin kendi kopyalarını oluşturup büyümesini gösterir zamana bağlı alınmış görüntüler. Grafik bu iki desenin normalize alanlarının zamana bağlı değişimlerini göstermektedir. (b) Altıgen (mavi) ve kare (cyan) desenleri arasındaki yarış ve altıgen desenin kendi kopyalarını oluşturup büyümesini gösterir zamana bağlı alınmış görüntüler. Grafik Lindemann parametresinin zamana ve parçacık sayısına bağlı analizidir. (c) Zamana bağlı görüntüler kendiliğinden iyileşme (self-healing) olgusunu gösterir. Turuncu noktalı çizgiler doğru hatası (line defect) gösterirken yeşil daire içi nokta hatasını (point defect) gösterir. (d) Zamana bağlı görüntüler kendiliğinden oluşan bir parçacık topluluğunun üç farklı balon etrafında gezdirilebildiğini gösteriyor olup, desenler için hareketlidirler (motile) görüşünü doğrulamaktadır. 24
Şekil 20 Katı hal fiziğini taklit eden büyük topakların mikroskop görüntüsü. 25
Şekil 21 Üçgen kristaller (sol üst), dinamik olarak birbirlerine evrilebilen ve birbirleri ile ilişkili altıgen ve kare kristaller (sağ üst), yarı-kristal (quasicrystals) benzeri oluşumlar (sol alt) ve clathrateler (sağ alt) gibi egzotik desenlerin mikroskop görüntüsü. 26

Şekil 22 Güçlü Brownian hareketi yapan parçacıklar, SLM kullanılarak çoğaltılmış ve kare şekli verilmiş lazer demetinin etrafında, aynı şekle sahip olacak biçimde toplanmışlardır. 27
Şekil 23 Kare şeklinde lazer demeti içerisine hapsolmuş belli sayıda kolloidal parçacığın demet ile birlikte hareket ettirilmesi görülmektedir. 28
Şekil 24 Lazer demeti ile birlikte dinamik doğrusal ve sinüzoidal hareket eden parçacıkların görüntüleridir. 29
Şekil 25 SLM kullanılarak topaklara yaptırılan akıllı ve uyumlu hareketleri gösteren mikroskop resimleri. 30

4. ÖZET

Dinamik kendiliğinden birleşme, düzensiz dağılmış ve birbirleri ile etkileşim içinde olmayan parçaların termodinamik dengeden uzak koşullarda, rastlantısal süreçlere bağlı olarak ve yerel etkileşimler sonucunda belli işlevleri/görevleri gerçekleştirebilmek için düzenli ve organize hale geçmeleridir. Ancak bu süreçlerin başlamasını tetikleyen ve sürdüren mekanizmalar halen tam olarak aydınlatılamamış ve çoklu ölçekteki karmaşık yapılar ile çoklu işlevsellik arasındaki girift ilişkiler anlaşılamamıştır. Bu nedenle, projemizin amacı (a) çoklu ölçekte, çoklu işlevselliğe sahip yapıların dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerinin mekanizmaları aydınlatmak, (b) bu mekanizmaların kontrol edilerek koloidal nanoparçacıklardan dinamik olarak akıllı ve uyumlu davranış biçimleri sergileyen desenler oluşturmak ve (c) elde edilen bulgular ışığında, istenen ölçekte şekillenip daha önceden belirlenmiş özellikleri gösterecek yapıların oluşturulabilmesi için uygulanabilir yöntemler geliştirmek olarak belirlenmiştir. Bu amaçlara ulaşabilmek için, teorik olarak öngördüğümüz ve nümerik olarak modellediğimiz şekilde, iki cam plaka arasına hapsettiğimiz koloidal polisitren nanoparçacıklar üzerine femtosaniye lazer demeti gönderdik ve bu noktalarda suyun kaynaması sebebiyle mikrobaloncuklar ve bunlara eşlik eden bir Marangoni akısı oluşturduk. Bu akıntı sayesinde polisitren nanoparçacıkların baloncuklara doğru süpürülerek buralarda toplanmalarını ve dinamik bir şekilde altıgen, kare, oblik kristaller ve Moiré desenleri oluşturmalarını sağladık. Bunun yanında onlarca parçacıktan oluşan küçük kristallerden, binlerce parçacıktan oluşan büyük kristallere kadar değişik boyutlarda düzenli yapılar elde ettik. Bu yapılarda genellikle yaşayan organizmalarla ilişkilendirilmiş olan otokataliz, öz iyileştirme, öz kopyalama, öz düzenleme ve hareketlilik gibi karmaşık fonksiyonların varlığını gösterdik. Daha sonra uzaysal ışık kipleyici (SLM) kullanarak lazer demetini aynı anda birden çok noktaya odaklayabildik ve bu şekilde oluşturulan ısıl eğimleri arzuladığımız gibi milisaniye zaman ölçeğinde kontrol edebildik. Tüm bu karmaşık yapı ve davranışları genel fiziksel bir kuram çerçevesinde açıkladık ve atomik ölçekten başlayarak ‘mikro ve hatta makro ölçeklere varan çok katmanlı karmaşık malzemelerin tasarımı minimal bir gayret ve müdahale ile nasıl yapılabilir?’ sorusuna ışık tuttuk. Bu sayede de nanomalzeme tabanlı yeni nesil teknolojilerin geliştirilmesi alanına önemli bir katkı sunduğumuzu düşünüyoruz.

ABSTRACT

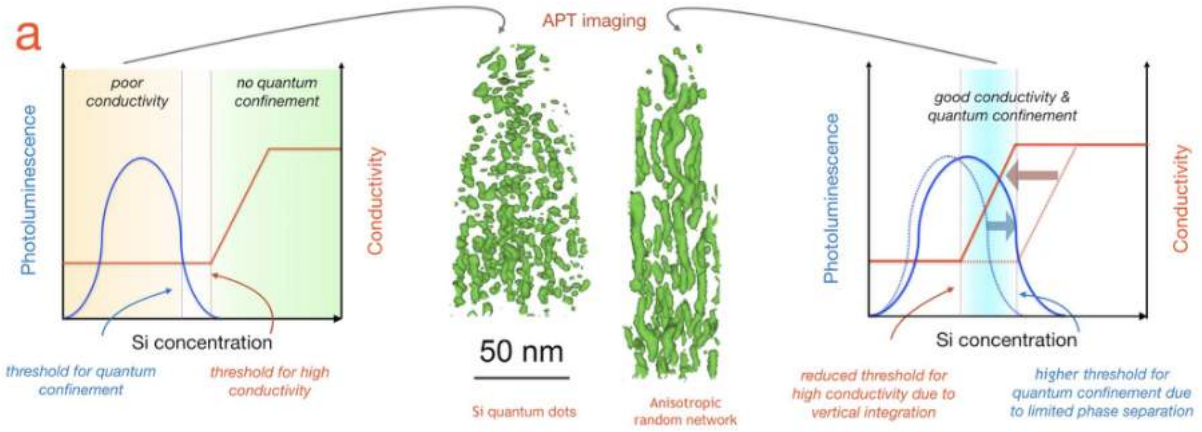
Dynamical/dissipative self-assembly is the spontaneous transformation of basic units from a disordered to an ordered system, under nonequilibrium conditions, through local interactions, in order to form an organized structure and/or to perform a specific task. However, we still do not fully understand the mechanisms of self-assembly processes. Therefore, the purpose of this project is defined (a) to illucidate mechanisms of dynamic self-assembly of multi-scale multi-functional structures, (b) to develop control over these mechanisms to generate dynamic, smart, coherent behavior out of colloidal nanoparticles and (c) to use these findings to develop practical methodologies for generation of structures that will assemble to perform preassigned functionalities or exhibit desired properties. After having theoretically predicted and numerically modeled, we have focused a femtosecond laser beam onto colloidal polystyrene nanoparticles between two glass microscope slides and created microbubbles, creating a Marangoni flow. With this flow, we were able to sweep colloidal nanoparticles towards the edges of the microbubbles, aggregrating them, and creating dynamical hexagonal, square, oblique crystals and Moiré patterns. We were also able to form small clusters consisting of tens of nanoparticles as well as giant crystals composed of thousands of particles. We also showed emergence of rich complex behavior, that are usually associated with living organisms, from these aggregates such as autocatalysis, self-healing, self-replication, self-regulation and motility. Then, we used a spatial light modulator (SLM) for advanced control of the femtosecond laser beam, thus created and utilized dynamic thermal gradients to control self-assembly in a millisecond time scale. We explained the emergence of such complex patterns and behaviors through a methodology and helped answer the question of ‘how to design and construct multi-layer, complex materials starting from the atomic scale up to the micro and even macro scale with minimal effort and intervention?’. Considering this, we think that we made a good contribution to the development of viable methodologies for next-generation nanomaterials.

5. GİRİŞ

Araştırmalar, son yıllarda giderek artan bir şekilde, güncel bilimsel ve teknolojik ihtiyaçlarımızı karşılamak amacı ile doğada sıkça rastladığımız çoklu işlevselliğe sahip karmaşık yapıları ve davranışları anlamaya ve bunları taklit etmeye yönelmiştir. Ancak, doğada rastladığımız ve kendiliğinden birleşme süreçleri sonucu ortaya çıkan bu karmaşık yapı ve davranışların ortaya çıkma dinamikleri ve nasıl kontrol edilebileceklerine dair bilgimiz oldukça sınırlıdır. Konu ile ilgili şu ana kadar edinilen bilgilerin önemli bir kısmı gerçek fiziksel sistemler ile çok az alakası bulunan hücresel otomat (cellular automata) gibi yapay model sistemlere dayalıdır. Diğer yandan, biyolojik sistemler o kadar karmaşıktır ki bahsi geçen dinamiklerin ortaya çıkması için elzem koşulları belirlemek oldukça zordur. Bu nedenle, bu projede, doğanın kendiliğinden birleşme prensiplerini örnek alarak, mümkün olduğunca basit bir deney düzeneği kurduk. Bu düzenek sayesinde tüm sistem üzerinde etkili olacak şekilde basit iki kural tayin ettik ve yerel (local) etkileşimleri de bu iki kural sonucu ortaya çıkan pozitif ve negatif geri-besleme mekanizmaları sayesinde iki deneysel parametre ile kontrol ettik. Bu sayede gösterdik ki, kolloidal çözelti üzerine basit bir şekilde lazer tutmak, oluşan otokatalitik kolloid topaklarında (autocatalytic aggregates) kendi kendini yenileyebilme (self-heal), kendi kopyalarını oluşturabilme (self-replication), kendi kendini düzenleyebilme (self-regulation), bir yerden başka bir yere göç etme (migration) gibi oldukça zengin bir kompleks davranış serisi gözlenmesi için yeterli olmaktadır. Dahası, bu topaklar biyolojik sistemlere oldukça benzer şekilde bir çok desene sahip olabilirler: farklı desenler sınırlı kaynaklar için rekabet ederler, rekabet genelde güçlü olanın varlığını sürdürmesi ve kendi kopyalarını oluşturması, rakibinin ise varlığının sonlanması ile sonuçlanır. Son olarak gösterdik ki, uzaysal ışık kipleyici (SLM) kullanarak da bu topaklara akıllı ve uyumlu hareketler de yaptırılabilir.

6. LİTERATÜR ÖZETİ

Atomik ölçekten başlayarak, mikro ve hatta makro ölçeklere kadar tasarlanmış nanomalzemeler yeni nesil teknolojiler için son derece etkileyici olanaklar sunmaktadır [1-4]. Fakat, nanomalzemeler üzerine şimdiye kadar çok sayıda yayın yapılmış olmasına rağmen bu malzemelerin yeni nesil teknolojilere aktarılması hususunda oldukça az sayıda bilimsel yayın vardır [5-10]. Çünkü bu, nano ölçekteki ve makro ölçekteki süreçlerin hem kendi içlerinde hem de birbirleri ile sorunsuz ve mükemmel olarak çalışabilmesi demektir ki bunu sağlamak sistem üzerinde mutlak kontrol gerektiren, son derece karmaşık ve zor bir iştir. Bunun yanında, nano ölçekteki malzeme özelliklerini sağlamak için gerekli olan koşullar ile mikro ölçekteki malzeme özelliklerini sağlamak için gerekli olan koşullar genellikle aynı anda elde edilememektedir [11-14]. Bir önceki çalışmamızdan örnek verecek olursak, daha önce silisyum kuvantum nokta (quantum dot) bazlı optoelektronik aygıtlarda kuvantum hapsolma (quantum confinement) ve iyi elektrik iletkenliği aynı anda sağlanamaz diye bilinirdi [14]. Kuvantum hapsolma bir nano ölçek özelliği olup ancak silisyum nokta çaplarının yaklaşık 5 nm'den (kritik Bohr çapı) küçük oldukları durumlarda sağlanabilir. Bu sebeple kuvantum noktalar birbirlerinden ayrık bir şekilde yalıtkan bir ortama gömülürler. Fakat bu durum elektrik iletimi için ideal değildir, çünkü yük taşıyıcıların bir noktadan diğerine geçebilmesi için yalıtkan ortamda tünelleme yapmaları gerekir. Bu tünelleme bazlı elektrik iletkenliği de son derece zayıftır [14]. Diğer taraftan iyi bir elektrik iletkenliği için birbirine dokunan kristallere ihtiyaç vardır ki bu da elektronların kuvantum hapsolması için gerekli koşulları ortadan kaldırdığından bir ışıma elde edilemez [14]. Dolayısıyla denilebilir ki bu iki ölçek bazlı özellik birbirleri ile uyumlu olmadığından bir arada bulunamazlar. Bunun sebebi Şekil 1'de şematik olarak anlatılmıştır. Buna göre her iki özellik için gerekli olan silisyum miktarı farklıdır (sol grafik): Kuvantum hapsolma için az sayıda, iyi elektrik iletkenliği için ise çok sayıda silisyum atomuna ihtiyaç vardır. Bu durumu aşmak içinse bu iki sınır değerini birbirlerine yaklaştırmak gereklidir (sağ grafik). Bu amaçla, referans [14]'de de gösterildiği üzere, kendiliğinden birleşme metodu kullanılmalıdır: Sistem termodinamik dengeden uzağa çekilmek suretiyle rastlantısal süreçlere maruz bırakılarak kuvantum nokta (orta sol) ve nanotel (nanowire) birleşimi hibrit bir yapı (orta sağ) üretilebilir.

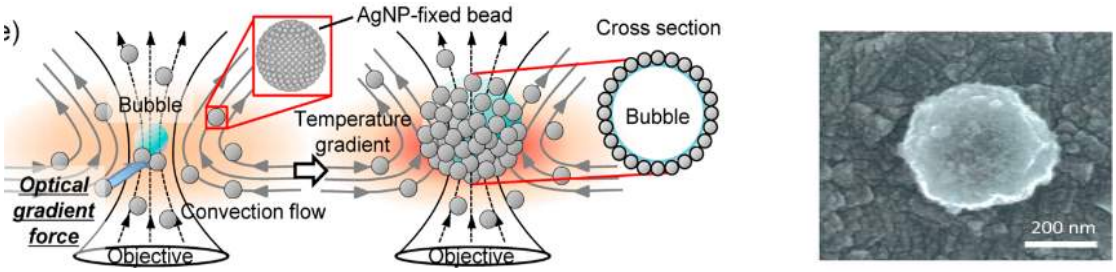


Şekil 1 Silisyum nokta filmlerinde ölçek bazlı fonksiyon uyumsuzluğunun silisyum konsantrasyonu farkı ile açıklanabilen nedenini (sol grafik) ve çözümünü (sağ grafik) anlatan basit şematik çizimler. Silisyum konsantrosyon düşüklüğü ile elde edilen ayrık kuvantum noktalar (sol orta resim) ile kendiliğinden birleşme metodolojisi neticesinde elde edilmiş rastgele kuvantum nokta ağının (sağ orta resim) atom prob tomografi analizleri [14].

Ölçek bazlı fonksiyon uyumsuzluğu ne yazık ki sadece silisyuma özgü olmayıp birçok malzeme ve yapı için geçerlidir. Ancak Şekil 1'de de görüldüğü üzere bu problem birbirleri ile etkileşen değişik ölçeklerde ve farklı topolojilere sahip malzemelerin birbirleri ile entegre şekilde dizayn edilip, kendiliğinden birleşme süreçleri kullanılarak üretilmesi ile aşılabilir [14]. Çünkü, geleneksel yöntemlerle nanomalzemelerin, nano ve mikroaygıtlar içerisinde çalışır hale getirilmeleri (oldukça düşük verimlilikte) çok sayıda deneme ve oldukça meşakkatli laboratuvar çalışmaları sonucu, çoğu zaman da özel koşullar altında olmaktadır. Karşılaşılan en büyük problemler ise kontrol edilebilirlik ve yeniden üretilebilirliktir [14-15]. Olası muazzam çoklukta nanomalzeme tasarımlarını düşünürsek iyi bir kılavuz ve güvenilir genel yöntemler olmadan ilerlemeye çalışmak anlamlı değildir. Oysa ki geleneksel yöntemlerle elde edilmesi çok zor veya imkansız olan üstün teknolojik işlevsellikleri elde etmek için doğanın rastlantısal desen oluşturma prensiplerini kullanabiliriz [14,16]. Ancak öncelikle bu prensipleri anlamamız gerekmektedir. Bunun da yolu kendiliğinden birleşme mekanizmalarını çözmek ve kontrol edebilmekten geçer [14,16-19].

Karmaşık yapı ve davranışların ortaya çıkış mekanizmalarını kendiliğinden birleşme yöntemlerini kullanarak araştıran önceki çalışmalar tam anlamı ile başarılı olamamıştır. Çünkü bu çalışmalar çok sayıda ve karmaşık mekanizmalar barındırmaktadır ve bu durum karmaşık bir sistem üzerinde neredeyse imkansız bir kontrol sağlanmasını gerektirmektedir. Örneğin, karmaşık kimyasal tepkimeler güdümlü çalışmalarda kontrol edilmesi gereken parametre sayısı çok fazladır [20-27]; ışığa duyarlı (kızılötesi ve florasan lamba) [28], manyetik alan ile uyarılabilecek [29] ve/veya elektrik alanda güdümlenebilecek [30]

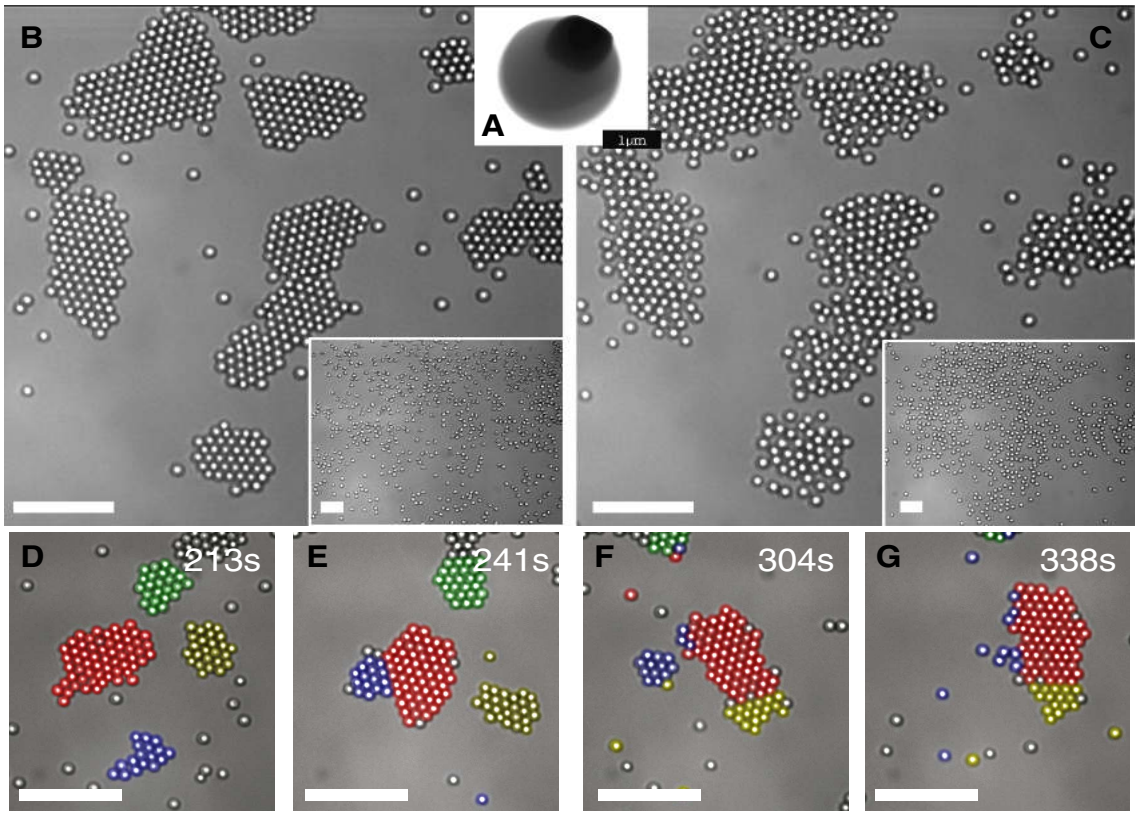
parçaların kendiliğinden birleşmesi çalışmalarında özel tasarlanmış malzemelere ihtiyaç vardır (ör. Janus parçacıkları, metal ile kaplanmış yüzeyler, manyetik parçacıklar gibi); optik cımbızlama [33-35] ve optik kıstırma [36-40] yöntemlerinde hem sınırlı sayıda parçacık toplanabilir hem de parçacıkların her biri lazer demeti ile direk etkileşimde olduğundan tek tek kontrol edilmesi gerekir. Bu çalışmalar hayli merak uyandırsa da uzun vadede nanoteknolojinin gündelik hayata adaptasyonu hedefine ulaşmada çok yeterli olmadıkları görülmektedir. Çünkü bu yöntemler hem tek tek ögeler (atomlar, nanoyapılar, mikroyapılar gibi) üzerinde hem de desen oluşturma sürecinin her bir aşamasında mutlak kontrol gerektirmekte olup, dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerini tanımlayan uyum sağlayabilirlik, öz iyileştirme, öz kopyalama ve kendiliğinden bir araya gelme gibi mekanizmalardan bir veya birkaçını gösterememektedir. Örneğin referaslar [38-40]'da da görüleceği üzere optik kıstırma düzenekleri kullanılarak bizim önermiş olduğumuz deneylere yakın deneyler yapılmıştır: Burada da iki cam plaka arasına sıkıştırılmış (bizdekinin aksine araya pul koyularak oluşturulan üç boyutlu bir sistem var) koloidal mikroparçacıklar lazer güdümlü olarak ve Marangoni akısı oluşturularak bir baloncuk etrafında biraraya getirilmiş ve bunlara bir takım hareketler yaptırılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2 Optik kıstırma düzenekleri kullanılarak elde edilen baloncuk ve Marangoni akısı ve bunun çeperlerinde küresel olarak toplanan koloidal parçacıkları anlatan şematik çizim ve topağa ait taramalı electron mikroskopi görüntüsü [38].

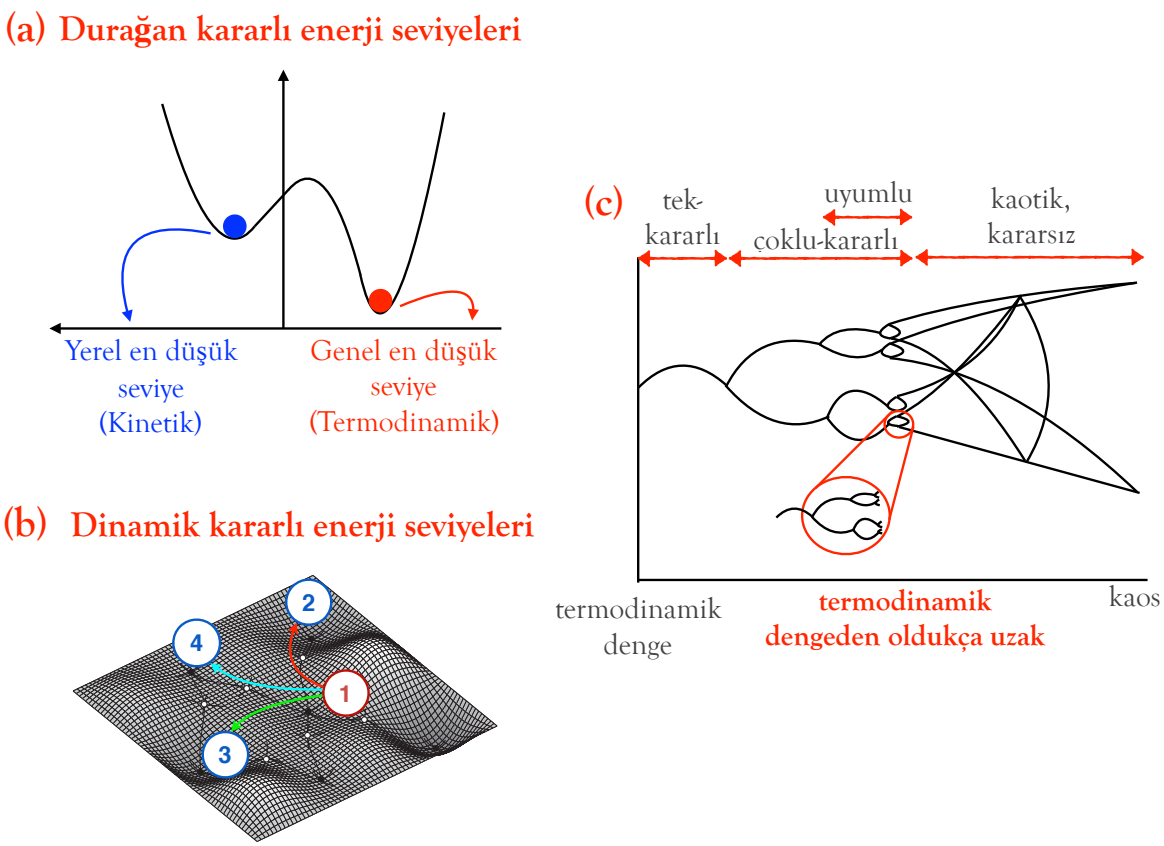
Ancak burada sistem ve ögeler üzerinde yukarıda da bahsedildiği gibi sürekli bir kontrol gerekmiş olup dinamik kendiliğinden birleşmenin gereği öz kopyalama ve öz iyileştirme süreçlerinden bahsedilmemiştir. Bir diğer nokta da deney öncesi cam plakalardan birinin üzeri ince altın bir kaplama ile kaplanıp lazer demetinin geldiği alanların demeti hızlı soğurarak buralarda üç boyutlu baloncuklar oluşturulmuş ve bu baloncuk ile cam arasındaki arayüzeye parçacıkların sıkışması sağlanmıştır. Lazer demeti de altın film üzerinde gezdirilerek parçacıkların desen oluşturmaları sağlanmıştır. Ne var ki bu desenler dairesel desenlerle sınırlı kalmıştır (üç boyutlu baloncuğun geometrisi gereği) (Şekil 2, sağ resim) ve gerçek anlamda uyumlu bir desen oluşturmadan bahsedilemez.

Oysa ki lazer demetleri ile gerek doğrusal olmayan gerekse termal etkiler kolaylıkla elde edilebilirdir. Bu da kendiliğinden birleşme için elzem olan geri-besleme mekanizmalarını oluşturabilmek için önemlidir. Fakat dinamik kendiliğinden birleşme çalışmalarında şu ana kadar doğrusal olmayan etkiler kullanılarak geri-besleme mekanizmaları oluşturmak ve rastlantısal süreçleri kontrol etmeye çalışmak fikri yeterince hayata geçirilememiştir. Yakın zamanda Science dergisinde yayımlanan çalışmada [41] araştırmacılar yine bizim önerdiğimiz deneylere yakın deneyler yaparak mikroparçacıklardan mavi ışık güdümlü dinamik desenler oluşturmuşlardır. Ne var ki bu çalışmada da optik kıstırma metodları hakim olup dinamik kendiliğinden birleşmeyi 'manyetik katkılanmış' koloidal parçacıklar üzerine manyetik alanı da işin içine katarak gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada koşullar sadece altıgen desenler oluşturmaya elvermiş olup, bunun haricinde zengin yapılar (kare, oblik kristaller Moiré desenleri gibi) gösterilememiştir. Çalışmada yukarıda bahsi geçen karmaşık davranışların da hiçbirinden bahsedilmemiştir. Kısacası bu çalışma da sistem ve ögeler üzerine mutlak kontrol gerektirmiş ve ayrıca parçacıkların birleşebilmesi için sisteme fazladan enerji manyetik alan vasıtası ile depolanmıştır.



Şekil 3 Kızıl ötesi ışık ve zayıf manyetik alan eşliğinde toplanma ve dağılma hareketi yapan, zayıf manyetik özellik gösteren koloidal mikroparçacıkların zamana bağlı görüntüleri [41].

Bizim konuya olan özgün yaklaşımımız şudur: Bir sistemin çoklu sayıda forma sahip olup yine çoklu sayıda davranış göstermesini sağlamak için sistemi termodinamik dengeden uzak koşullara çekmek gerekir. Çünkü, termodinamik dengedeki bir sistemin (Şekil 4a, kırmızı daire) genel (global) en düşük enerji konumunda bulunduğu ve yalnızca tek bir kararlı forma erişimi olduğu Şekil 4c'den görülebilir. Eğer bu sisteme başka bir form/fonksiyon verilmek (iş yaptırılmak) isteniyorsa sisteme dışarıdan enerji verilir. Şayet bu enerji sistemi sadece termodinamik dengeye yakın koşullara itebiliyorsa sistem sadece yerel (local) en düşük enerji konumuna erişim sağlar (Şekil 4a, mavi daire), orada kinetik olarak hapsolur ve zamanla dengeye gelir, tekrar genel en düşük enerji konumuna döner. Eğer sistem Şekil 4c'de görüldüğü gibi çoklu-kararlı ve çevreye uyum sağlayabilir bir yapıya kavuşturulmak isteniyorsa, sistemin dinamik kararlı enerji konumlarına sahip olması gereklidir (Şekil 4b) bu da ancak sistemin termodinamik dengeden uzak koşullara itilmesi ile gerçekleşir. Termodinamik dengeden uzaklaştıkça sistemdeki dalgalanmalar güçlenmeye (amplified fluctuations) ve rastlantısal süreçler (stochastic processes) önem kazanmaya başlar. Bu dalgalanmalar faz uzayını (phase space) dinamik hale getirir. Yani enerji konumları artık sabit değil değişkendir. Sistem artık hareketli bir faz uzayında dalgalanmalar sayesinde bir enerji konumundan diğerine kolayca geçebilir (Şekil 4b), bir diğer deyişle sistem çoklu sayıda forma bürünebilir ve çoklu sayıda fonksiyona sahip olabilir (Şekil 4c).

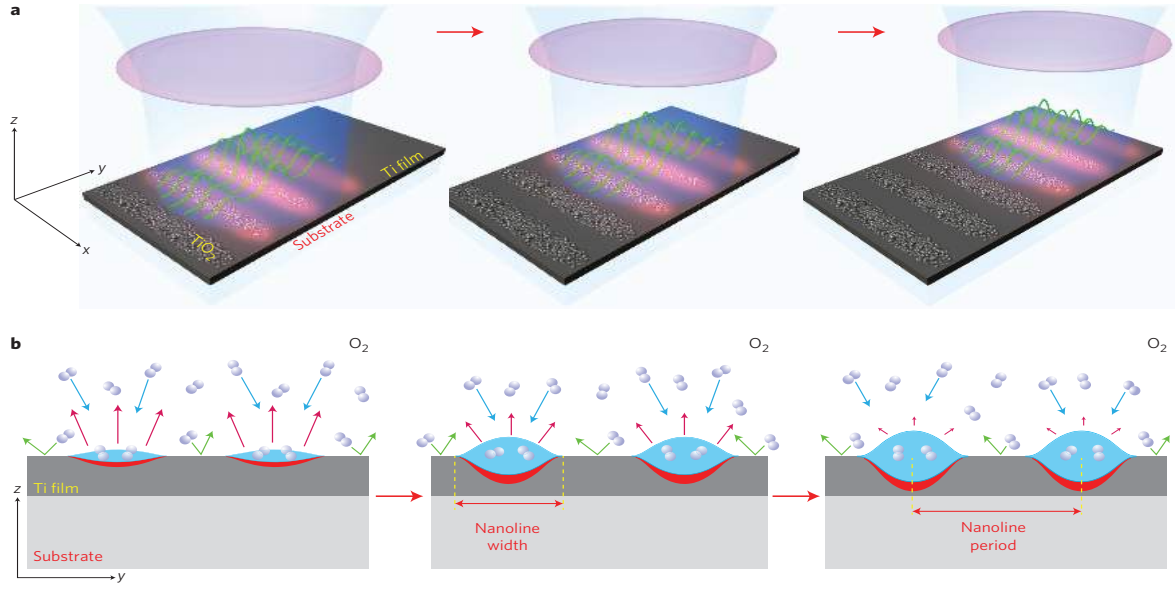


Şekil 4 (a) Grafik termal dengede veya dengeye yakın koşullardaki durağan kararlı enerji seviyelerini ve bu koşullardaki bir sistemin davranışını gösterir. **(b)** Grafik termal dengeden uzak koşullarda kararlı enerji seviyelerinin nasıl dinamik hale geldiğini ve bu sayede sistemin farklı form ve fonksiyonlara erişebileceğini gösterir. **(c)** Grafik faz uzayında bir sistemin termal dengedeyken tek-kararlı bir yapıya erişimini, termal dengeden uzakken çoklu-kararlı ve uyumlu yapılara erişimini ve kaotik ortamda ise yapıların kararsızlaştıklarını betimler.

Şu ana kadar sistemi termal dengeden uzağa çekerek yapılmış kendiliğinden birleşme çalışmaları sayıca çok az olmalarının yanında gerçek anlamda bir dinamizmden de söz edilemez. Çünkü, bu çalışmaların tamamında rastlantısal süreçler oldukça baskılanmıştır ve bu sebeple de sistemdeki çok sayıda parametreyi kolayca kontrol edebilecek geri-besleme mekanizmaları oluşturulamamıştır. Biz tam da bu sebeple sistemi femtosaniye lazer demetleri ile termal dengeden uzağa çekmenin yanında, kuvvetli rastlantısal süreçlere ve doğrusal olmayan koşullara maruz bırakarak kontrol edilmesi beklenen parametre uzayını geri-besleme mekanizmaları sayesinde oldukça daraltıp ilk kez komplek sistemlerin basit kurallarla kontrol edilebilir olduklarını gösterdik.

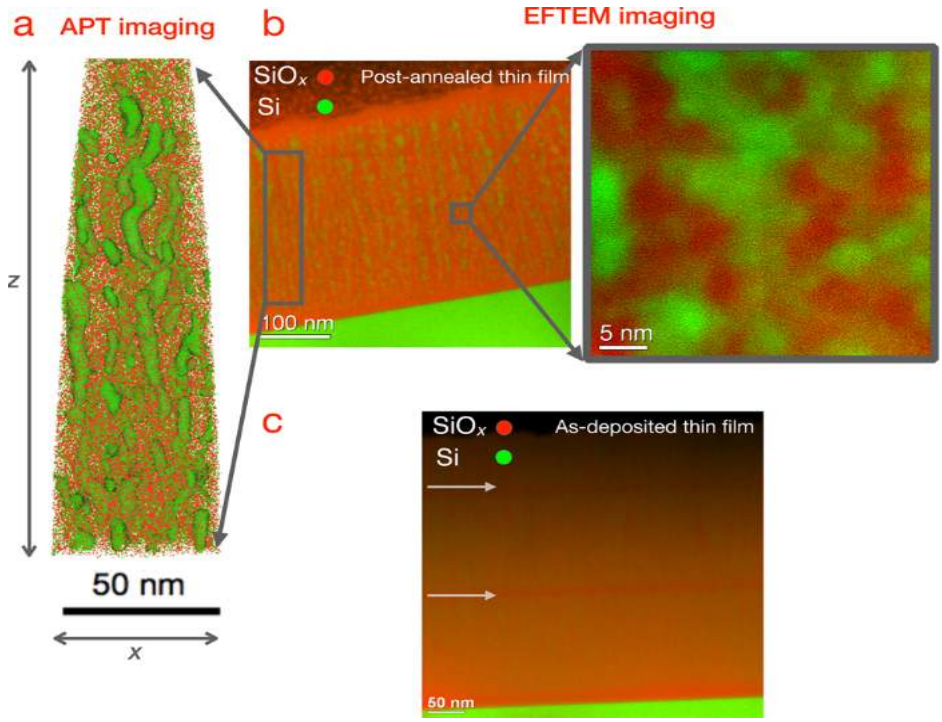
Bu çalışmanın entellektüel arka planını oluşturan ve geçmişte yaptığımız iki çalışmada bu geri-besleme mekanizmalarını şöyle tanımlamış ve başarılı bir şekilde uygulamalarını göstermiştik:

1. Femtosaniye lazer demetleri ile malzeme yüzeyinde son derece homojen, kendine benzer ve kendiliğinden oluşan nanoyapılar oluşturulması [16] çalışmasında metaloksit nanoyapıların oluşumunu tetiklemek için yerel olmayan pozitif geri-besleme ve oluşan yapının düzenlenip durağan hale getirilmesi için de negatif geri-besleme kullanılmıştır. Bu süreci üç aşamada özetlersek (ilk ikisi pozitif, sonuncusu negatif geri-beslemeyi tanımlayacak):
    a. Hedef malzemenin (bu çalışmada titanyum) ablasyon eşik seviyesinin altında bir sinyal yoğunluğuna sahip lazer demeti yüzeye odaklanır ve varolan nanoyapıdan veya yüzeydeki herhangi bir hatadan saçılır ve bir sonraki sinyal bölgesinde aynı yapıyı birbirine benzer şekilde tekrar tekrar oluşturur (Şekil 5a).
    b. Ablasyon eşik seviyesinin aşıldığı noktalarda ise titanium derhal havadaki oksijen ile birleşerek titanyumoksit oluşturur (Şekil 5b). Bunun için ısı yayılım süresinden daha kısa olacak şekilde ultrakısa lazer atımları gereklidir ki yüzeye yüklenen lazer enerjisi nano ölçekteki lokalizasyonlara takılmadan dağılsın.
    c. Titanyumoksit büyürken havadaki oksijenin yeni oluşan oksit tabakadan geçip alttaki titanyuma ulaşması eksponansiyel olarak azalır ve bu da nanoyapı oluşumunu yavaşlatarak büyüme sürecini durağanlaştırır (Şekil 5b).



Şekil 5 (a) Lazer ile etkileşen metal yüzeyindeki bir hatadan (toz zerreciği, defect gibi) ışığın sekmesi sonucu yayılan metaloksit yapıları ve **(b)** yüzey oksitlenmesinin kendi kendini sınırladığını gösteren şematik çizim.

2. Termodinamik dengeden uzak bir ortamda rastlantısal süreçleri manipüle ederek atomik ölçekten başlayarak nano ve mikro ölçeğe eşyösüz büyüyen rastgele kuvantum nokta ağının durağan kendiliğinden birleşmesi [14] için iki genel kural belirledik. Bu kuralları özetlersek:
    a. Vakum ortamında magnetron saçtırma yöntemi ile ince film kaplaması yaparken alttaşı 'soğuk' tuttuk ve magnetronlar tarafından alttaşa gelen 'sıcak' atomların yüzey difüzyonunu sınırladık. Böylelikle gelen atomların dikey düzlemde büyüme olasılıklarını güçlendirdik. Bu mikro ölçekte eşyönsüz büyümüş nanotel benzeri yapılar elde etmemiz için koyduğumuz bir kuraldı.
    b. İnce film sitokiyometrisinde ince ayarlamalar yaparak yüzeye gelen atomların (bu çalışmada silisyum ve oksijen) faz ayrımlarını limitledik: Atomlar yüzeye geldikçe örülmekte olan ağın içerisinde hapsoldular. Hem yatay difüzyonu sınırlanmış hem de ağ içerisine hapsolmuş atomlara dışarıdan yeterli enerji verilse de (bu çalışmada ısıtma ile) bu atomlar stabil Si ve SiO_2 konfigürasyonlarına tamamen ulaşamadan kararsız suboksit yapılarda (SiO_x) kalmaya zorlandılar. Bu da yerel olarak silisyum kuvantum noktaların oluşmasını ve bunların çaplarını büyütemeden birbirlerine bağlanıp rastgele ağ oluşturmaları (random network) sağlanmış oldu (Şekil 6).

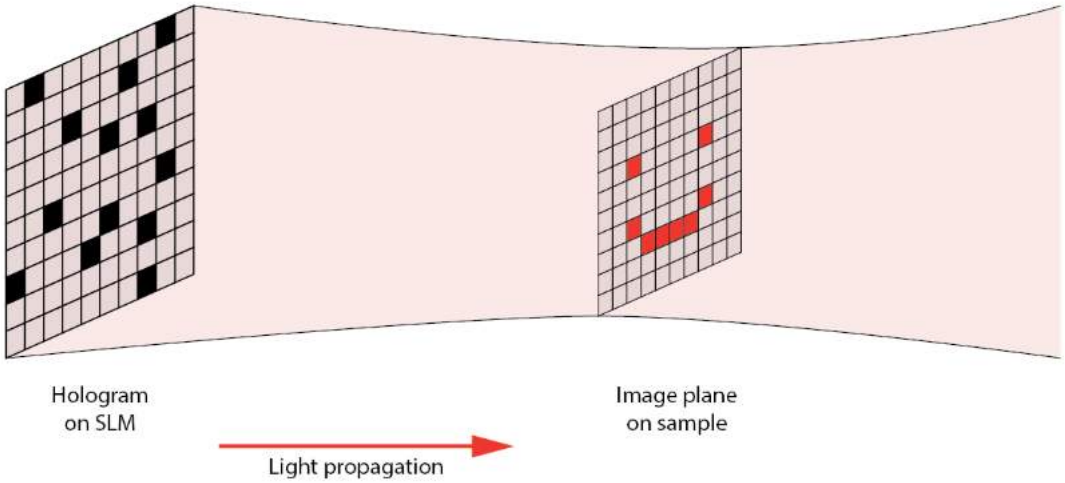


Şekil 6 Rastgele kuvantum nokta ağının nano ve mikro ölçeklerdeki farklı yapılarını gösterir **(a)** atom prob tomografi ve **(b)** enerji-filtreli elektron geçirgen mikroskopisi resimleri.

Bu noktada önemli bir noktayı tekrar vurgulamak isteriz: Her iki çalışmada ve bu proje kapsamında yaptığımız çalışmada da rastlantısal süreçleri kontrol ederek geliştirilen ve doğrusal olmayan geri-besleme mekanizmalarına dayalı genel yöntem, malzeme cinsinden ve başlangıç deney koşullarından bağımsız olup kendi içinde modülerdir. Bunun anlamı benzer yapıların yukarıda belirtilen malzemeler dışında birçok malzeme ile elde edilebileceği ve hatta benzer mekanizmaların geçerli olduğu herhangi bir sistemde deneylerin tekrar edilebilecek olmasıdır. Bu serbestlik yalnızca doğanın kullandığı bu olağanüstü mekanizmaları anlamak ve onları kontrol etmeye çalışmak ile mümkün olmuştur.

Projenin bir diğer önemli ve özgün katkısı da uzaysal ışık kipleyici (SLM) kullanarak koloidal topaklara akıllı ve uyumlu hareketler yaptırabilmiş olmamızdır. Bulgularımızın detaylarına geçmeden önce kısaca SLM ile ilgili ve bizim uyguladığımız tekniğe dair ön bilgi verilmesi gereklidir. SLM, kararlı (coherent) ışığın dalga cephesini (wavefront) değiştirebilen aygıtlardır. Kipleyici düzleminde lazerin faz dağıtımı (phase distribution) için çoğunlukla sıvı kristal (liquid crystal) SLM'ler (LC-SLM) kullanılır. Bir LC-SLM çok sayıda, piksel olarak da adlandırılan, hücrelere sahip olup bu hücrelerin her birinin bağımsız gerilim (voltage) kontrolü vardır. Her bir pikselin üzerine uygulanan gerilim, pikseldeki sıvı kristal partiküllerinin yönünü değiştirir. Bu sayede ışığın içine düştüğü pikselde ışığın kılıma indisi değişecek ve ışık pikselde daha uzun süre kalacaktır. Bu da ışığın faz değişimini (phase modulation) sağlayacaktır. Tabii bunun için ışığın özel bazı kutuplaşma (polarization) koşullarını sağlaması gerekmektedir.

Daha önce belirlenmiş bir hacim veya düzlemde özel bir salınım (specific amplitude) veya faz dağılımı elde edebilmek için Fresnel veya Fraunhofer kırınımı gibi ışığın yayılım (light propogation) denklemleri kullanılarak SLM düzlemi üzerindeki faz dağılımı modifye edilebilir (Şekil 7). Bu işleme holografi denir. Bilgisayarda oluşturulan hologramlar (Computer Generated Holograms, CGH) penceresinden bakarsak, SLM üzerindeki faz dağılımına faz hologramı adı verilir. Belirlenen düzlem veya birim, hologram görüntüsü olarak da adlandırılır, bir örnek yüzeyi veya yığını (bulk) olabilir. Işığın salınım dağılımı değiştirme yeteneği ışığı kontrol edebilmek anlamına gelir. Bu sayede farklı geometriye sahip aydınlık desenler elde edilmesinden belli bir alan veya yığın içinde ışık taraması yapmaya kadar bir çok şekilde SLM kullanılır.

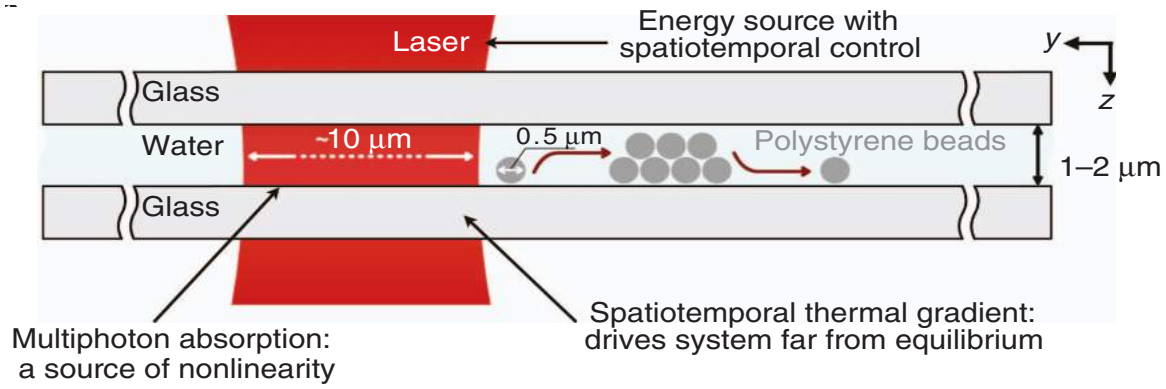


Şekil 7 SLM düzleminde faz dağılımının kontrol edilmesi ile oluşturulan bir faz hologramını gösteren şematik çizim.

Biz de projemizde kendi oluşturduğumuz CGH kodlarını kullanarak lazer demetini çoklu hale getirdik ve bu demete geometrik şekiller verebildik. Her bir noktada oluşan koloidal topak desenlerini hareket ettirip bir yerden bir yere taşımayı, aynı anda birden çok desen oluşturup, bunların birbiriyle grup haline etkileşimleri, çarpışmaları, birleştirilmeleri gibi temel mekanizmaları anlamaya yönelik, ileri seviyeli kontrol mekanizmalarını geliştirmek için dünyada ilk defa SLM sayesinde anlık kontrol edilebilen farklı lazer demet desenleri (Gauss deseni dışında desenler yaparak) kullanıp optik cımbızlama ya da kıstırma tekniklerini kullanmadan kendiliğinden birleşen parçacıklara milisaniyeler mertebesinde farklı desenler ile bir takım akıllı ve uyumlu hareketler yaptırdık. SLM sayesinde, optik kıstırma yönteminin aksine tek tek parçacıkları tutup hareket ettirmeden lazer ile yüzeyde oluşturulacak ısıl eğimleri kontrol ederek parçacıkların hareketlerinin bu enerji tarlasına göre kendiliğinden yönlenebildiğini yine ilk kez biz gösterdik (sonuçları henüz yayımlanmadı, detaylı bilgi bu dokümanın ‘Bulgular’ kısmından edinilebilir).

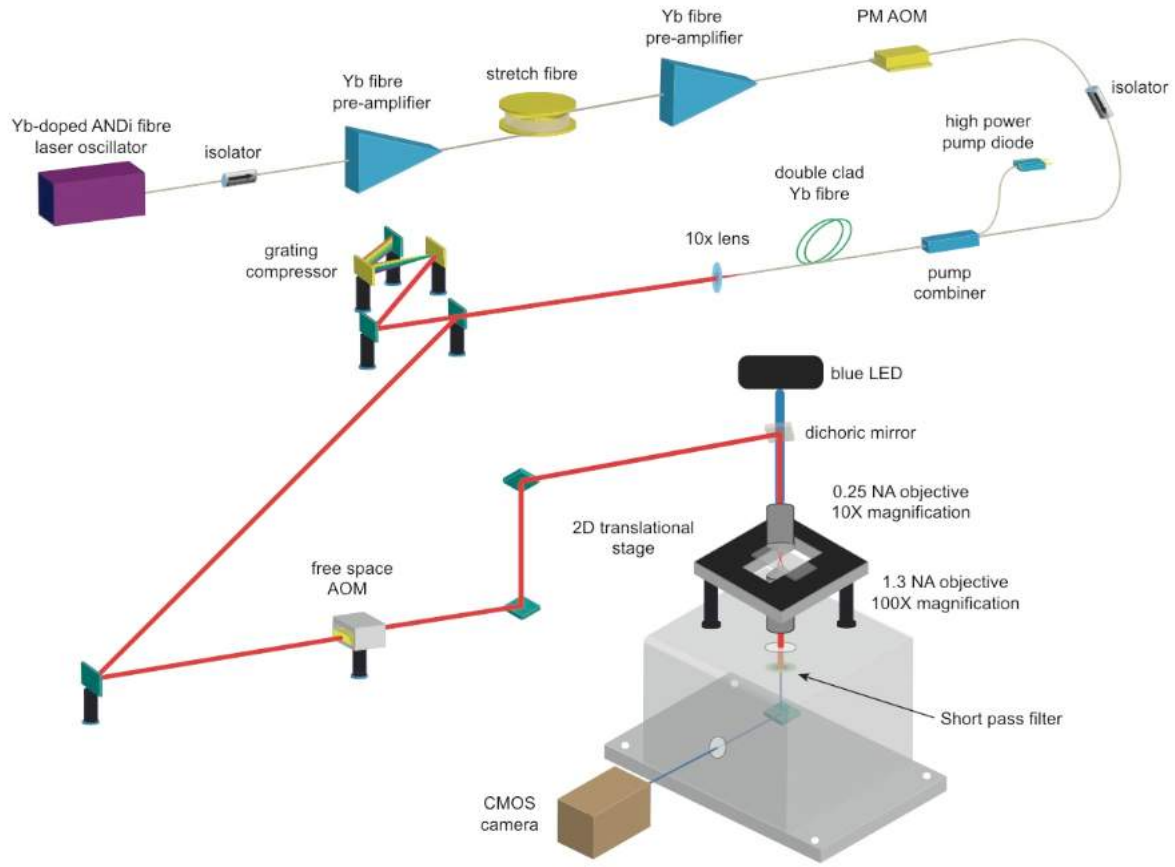
7. GEREÇ VE YÖNTEM

Proje hedeflerine ulaşabilmek için özellikle basit bir sistem geliştirdik. Sistemin şematik çizimi Şekil 8'de görüldüğü gibidir. Buna göre 500 nm çapında polistiren parçacıkların su içinde yüzdüğü koloidal çözeltiyi 100 µm kalınlığındaki iki ince cam plaka arasına sıkıştırdık ve üzerine kararlı ısı kaynağı olarak dalgaboyu 1 µm olan femtosaniye lazer demetleri gönderdik. Bu dalgaboyunda sistemdeki her şey transparan olduğundan ışık, doğrusal olmayan çoklu-foton emilimi (nonlinear multi-photon absorption) ile emildi ve yalnızca bu noktada sıcak bir nokta elde edildi. Sistemin geri kalanı ise bu sıcak noktaya nazaran soğuk kaldı. Bu sayede, tıpkı buhar makinalarının çalışma prensibinde olduğu gibi, sıcak bölgeden soğuk bölgeye akan bir sıvı akısı oluştu. Bu akı (Marangoni akısı), sayesinde ısı difüzyonu baskılandı, sıcaklık yerel (local) kaldı ve uzun süreler boyunca termal eğim (temperature gradient) korunmuş oldu. Bu akıya eş zamanlı olarak demetin emildiği noktada suyun kaynamasından kaynaklı bir hava baloncuğu da oluştu. Burada baloncuğu çekirdekleşme yerinin (nucleation site) analojisi olarak düşünebiliriz. Yani baloncuk ile nanoparçacıkların hareketini keserek belirli bir noktada birikmelerini sağlayacak bir duvar oluşturuldu. Bir de bu duvara parçacıkların istatistiksel olarak çarpmalarını artırmak için sıvıda bir akım oluşturmamız gerekmekte ve bu akımın da belirli bir yönde akması engellenmeliydi. Çünkü belirli bir yönde akan parçacıkların kafa kafaya çarpışma olasılıkları düşük olduğundan rastlantısal hareketleri engellenmiş ve bu sebeple yavaşlayıp birbirlerine yapışma olasılıkları azalmış olur. Dolayısıyla eşyönsüz böyle bir akıyı en iyi Marangoni akısı ile oluşturabiliriz diye düşündük ve bunun için kararlı bir ısı kaynağı olarak lazeri kullanıp sistemde 'sıcak' ve 'soğuk' bölgeler oluşturduk. Oluşan ısı farkı dolayısı ile eşyönsüz akı oluşturabildik.



Şekil 8 Deneysel düzeneğin şematik gösterimi.

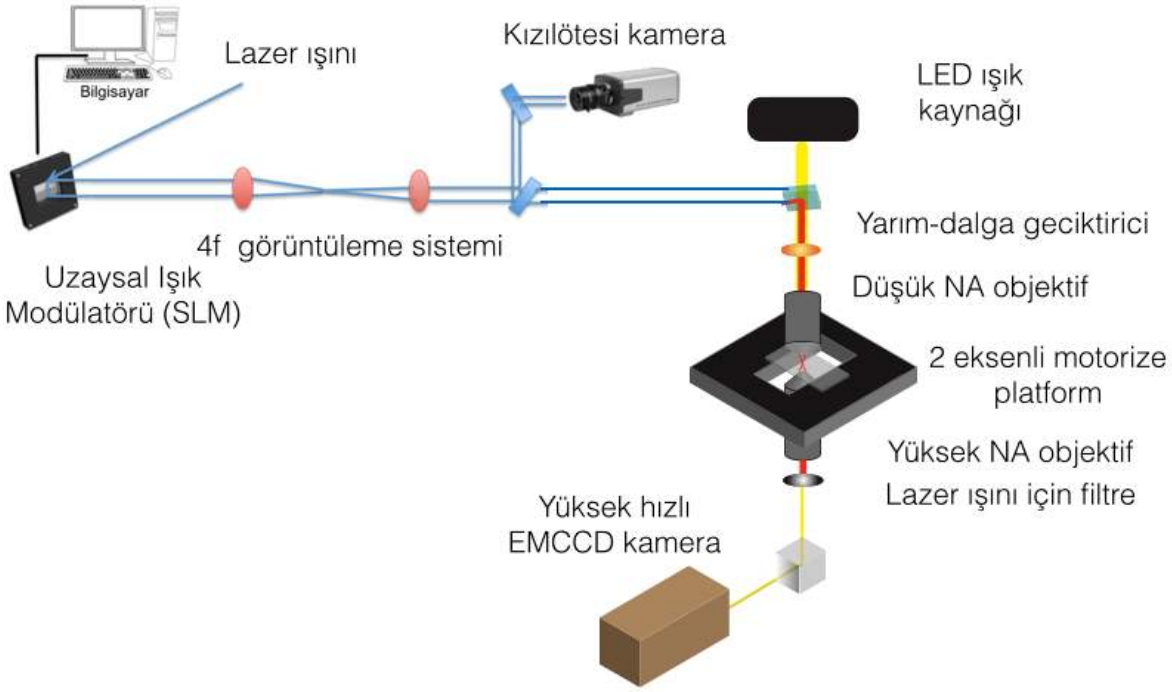
Deneylerde kullanılan tümleşik fiber femtosaniye İterbiyum lazer ve entegre kırınım limitli ters mikroskop sisteminin mimarisi özet olarak Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 9 Deneylerde kullanılan tümleşik fiber femtosaniye İterbiyum lazer ve entegre kırınım limitli mikroskop sisteminin temsili genel şeması.

10 µJ seviyesinde atımlar üretebilen lazer sistemi 60 MHz tekrar frekanslı kip kilitli salıngaç, iki adet önyükselteç ve bir de güç yükselteci olmak üzere dört kademeden oluşmaktadır. Sistemi besleyen İterbiyum fiber salıngacın çıkış gücü 50 mW ve dalgaboyu tayfı 10 nm genişliğindedir. Sistemin salıngaç sonrası tüm bileşenleri kutuplayıcı bileşenlerden oluşmaktadır. Salıngaç sonrası bulunan ilk önyükselteç sistemdeki doğrusal olmayan etkileri ve saçınım düzeyini ayarlamak işlevini görmektedir. Atımlar, birinci önyükselteç sonrasında yer alan 100 m uzunluğunda genleştirme fiberi ile zamanda genleştirilmektedir ve tekrar frekansını 220 kHz'e düşüren akusto optik modülatör (AOM) öncesinde ikinci önyükselteç ile güçlendirilmektedir. Son kademede, 18 W kapasiteli ısı stabilizasyonu içeren diyod ile pompalanan 20/125 Yb 1200 DC fiber ile 2.2 W ortalama güç seviyesine ulaşılmakta ve 10 µJ atım enerjisi elde edilmektedir. Burada fiber dışına çıkan yüksek enerjili atımlar içeren ışın, 900 mm/çizgi yoğunluktaki bir çift kırınım ağından geçirilerek atımlar 300 fs altı

seviyelere sıkıştırılmaktadır. Sistemin fiber çıkışı sonrası, koşutlayıcı ve kırınım ağı çifti toplam verimi %50 civarındadır. Bu sisteme entegre edilmiş olan uzaysal ışık kipleyici (SLM) yeri ve konfigürasyonu da Şekil 10'da görüldüğü şekildedir.



Şekil 10 Deneysel platformda SLM yer ve konfigürasyonunu gösteren temsili çizim.

Nümerik simülasyonları COMSOL Multiphysics yazılımı kullanarak 1 cm^2 alanda yaptık. Lazer güdümlü Marangoni akısı ise iki boyutta laminer akı için simüle edilmiş olup temel olarak Navier–Stokes denkleminin, konvektif ısı akışı (convective heat flow) denklemi ile kendini doğrular şekilde (self-consistently) eşleştirilmesi ile elde edilmiştir. Bu eşleştirme için de bir sıcaklık-bağlı terim (temperature-dependent body term) kullanılmıştır ve denklemler sıkıştırılamaz (incompressible) Newton sıvısı (laminer flow) için çözülmüştür. İlgili denklemler şu şekildedir:

$$-\nabla.\eta(\nabla u + (\nabla u)^T) + \frac{\eta}{k}u + \nabla p = g\beta(T - T_c)$$

$$\nabla.u = 0$$

$$\nabla.\left(-k\nabla T + c_p\rho T u\right) = 0,$$

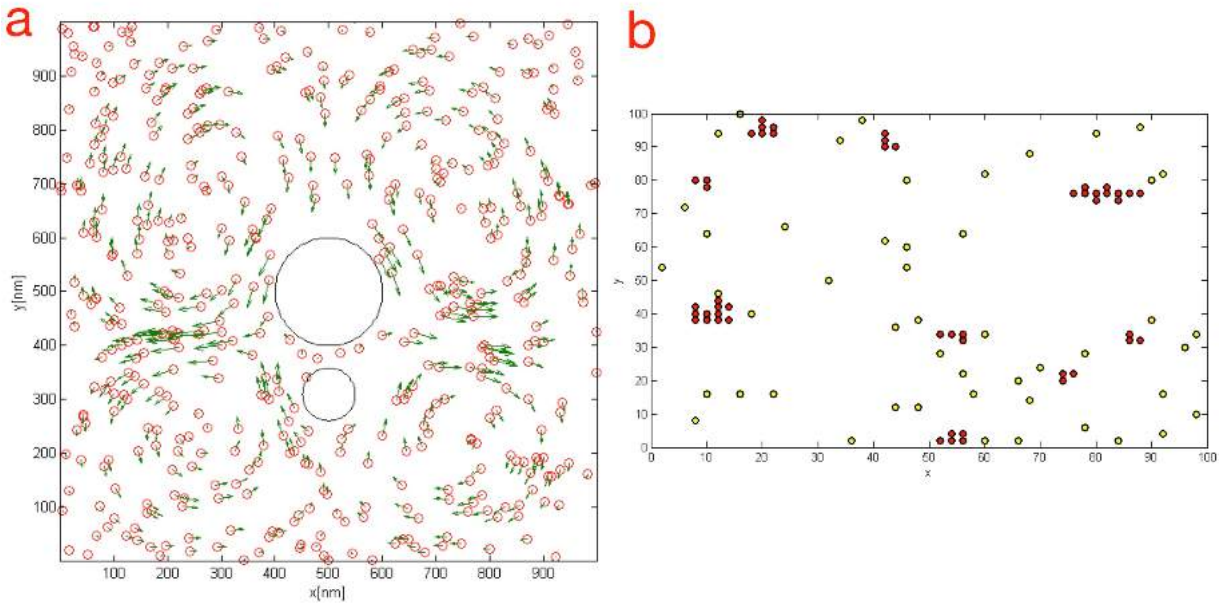
Burada u, T, T_c, k, η, ρ, g, β, ve p sırasıyla akı hızı, sıcaklık, referans sıcaklık, ısı iletim katsayısı, akışkanlık katsayısı, sıvı yoğunluğu, yerçekimsel (gravitational) katsayı, ısıl genleşme katsayısı ve basınçtır. İlk iki denklem kararlı koşulda (steady state) momentum ve kütle dengesini tanımlar. Üçüncü denklem ise ısı dengesini tanımlar ve burada akışı ve ısıyı birleştirmek için Boussinesq buoyant kaldırma terimi olan *T* (bölgesel yoğunluk farkından

kaynaklanan yerçekim gücü) kullanılmıştır. Simetrik bir akış göstermek için iki boyutlu alanı, deforme olmuş açısal şeritler topluluğu gibi düşünüp aşağıdaki şekilde tanımladık:

$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g\rho\alpha(T - T_c)(x/r) \\ g\rho\alpha(T - T_c)(y/r) \end{pmatrix},$$

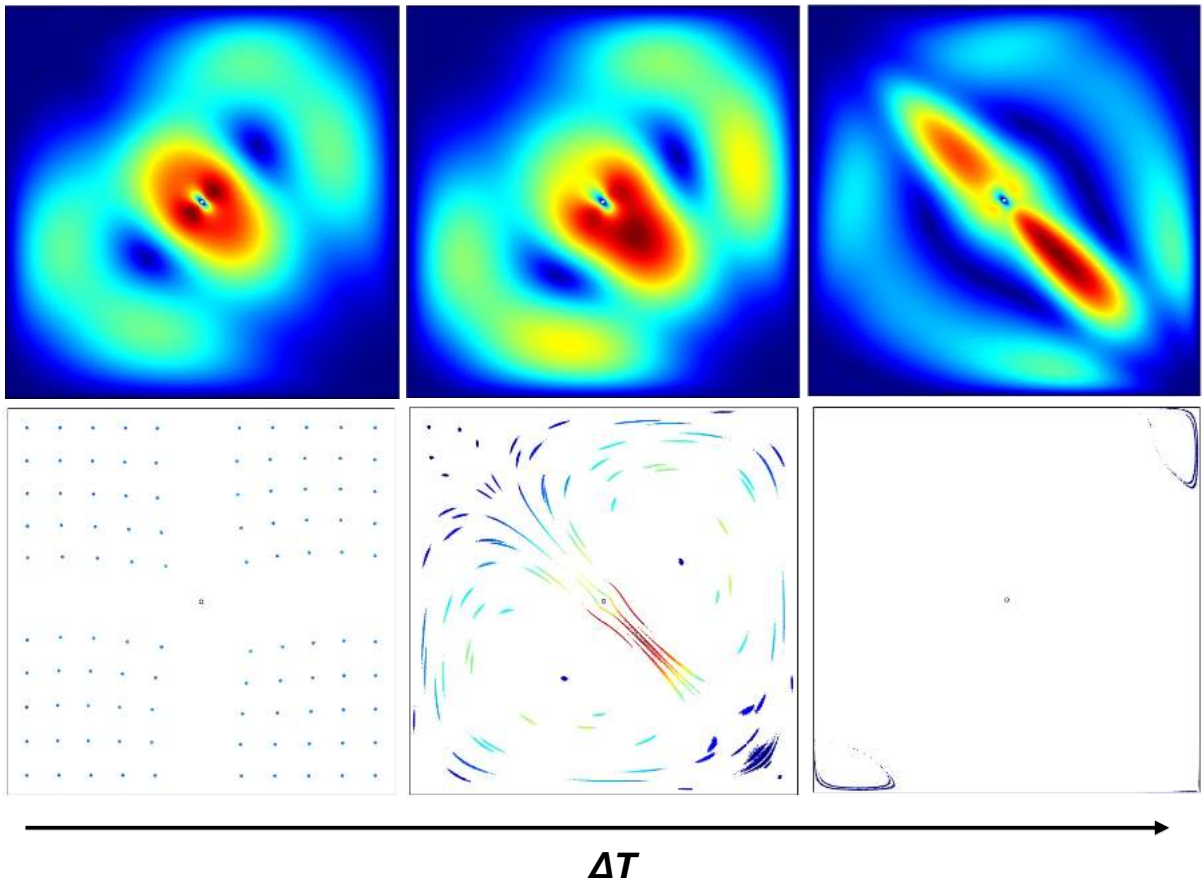
Burada *μ, g* ve α sırasıyla yerçekimi sabiti, sıvı yoğunluğu ve ısıl genleşme katsayısıdır. *x* ve *y* yönündeki vektörler, ısı kaynağının (lazer demeti) konulduğu merkez noktaya göre simetrik bir güç oluştursun diye konulmuştur. 50 μm çapında bir mikrobaloncuk bahsi geçen 1 cm^2 alanın ortasına konmuş olup ısı kaynağı baloncuk çeperinin sağ alt çeyreğine denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Sistemin geri kalanında 'no-slip' sınır koşulları tanımlanmıştır.

500 nm çapında polistiren koloidal parçacıkların sistem üzerine etkileri ise moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda parçacıklar üzerinde etkisi olan tüm güçler tanımlanmıştır. Örneğin, sıvı akısından kaynaklı süpürme gücü (drag force), rastgele Brownian hareketi, termoforetik güçler, kaldırma ve yerçekimi güçleri ve Lennard-Jones çifti gücü gibi. Tüm bunlar mikroakışkan akısı oluşturulduktan sonra eklenmiştir. Nanoparçacık dinamikleri için gerekli olan hareket denklemi ise Verlet hız algoritması ile tanımlanmıştır. Bu kodda, hız renormalizasyonu kullanılarak basit bir ısı banyosu (heat bath) oluşturulmuş olup Lennard-Jones potensiyeli küçük ve büyük parçacıklar arası uzaklıklar için modifiye edilmiştir. Böylelikle hem hızlı hem de nümerik olarak kararlı (numerically stable) bir kod elde edilmiştir. Modelde kullanılan hız profili (velocity field) ve Brownian hareketi ve Stokes kuvvetleri (süpürme, drag force) ayrıca modellenip hesaplanarak sisteme entegre edilmişlerdir. Ayrıca bir başka kod ile Monte-Carlo (MC) yöntemi kullanarak nanoparçacıkların istatistiksel olarak etkileştiği bir sistem betimlenmiştir. Ayrık (discrete) konum ve zaman kullanılarak, Brownian ve Stokes kuvvetleri istatistiksel olarak eklenmiştir. Lennard-Jones potensiyeli yerine istatistiksel bir sert küre (hard sphere) model kullanılmıştır. Bunun anlami, parçacıklar yaklaştığında birleşirler ve yeni bir desen oluştururlar. Her bir zaman adımında küre aşağı, yukarı, sağ ve sol olmak üzere dört yönden birine bellirli bir olasılık dahilinde hareket eder ve bu olasılık yine ayrıca modellediğimiz hız profili ile orantılıdır. Şekil 11b'de 50 parçacık ile yapılan MC hesabı ilk durumda (sarı) ve 100 zaman adımı (time step) sonrası (kırmızı) olarak gösterilmiştir.



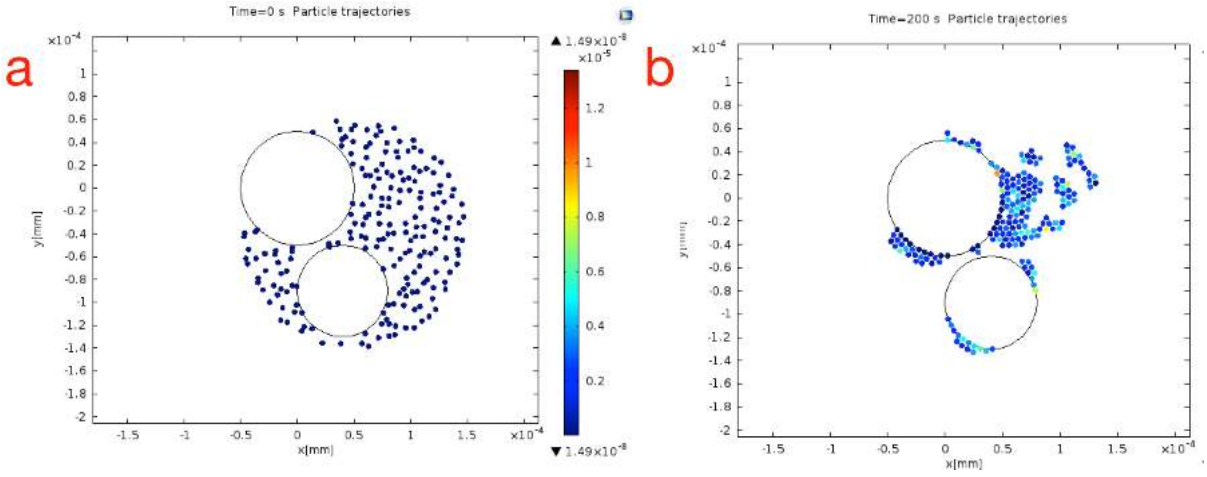
Şekil 11 Kendi geliştirdiğimiz **(a)** moleküler dinamik kodu ile elde ettiğimiz Marangoni akısını ve bu akıya uygun şekilde süpürülen mikroparçacıklar gösterilmiştir. Ortadaki iki daire lazer demetinin soğurulması sonucu oluşan baloncukları göstermekte olup, yeşil oklar hız profilini göstermektedir. Buna göre kısa oklar daha yavaş, uzun oklar daha hızlı akıyı gösterir. **(b)** Monte-Carlo kodunu kullanarak mikroparçacıkların istatistiksel olarak etkileştiği bir sistem betimlenmiştir. 50 parçacık ile yapılan MC hesabı ilk durumda (sarı) ve 100 zaman adımı (time step) sonrası (kırmızı) olarak gösterilmiştir.

COMSOL Multiphysics yazılımı ile hesapladığımız hız profili Şekil 12'de gösterilmiştir. Akışkanın hız alanı ve parçacık yer takipleri farklı ΔT değerleri için hesaplanmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere ΔT artıkça akışkan hızı artmakta ve buna bağlı olarak konvektif akının parçacık taşıma yeteneği de artmaktadır. Bununla birlikte parçacık topluluğu oluşturmak için en uygun ΔT değerinin orta kolondaki gibi olduğu görülmektedir. İlk kolondaki durumda söz konusu sıcaklık farkı düşük olduğunda konvektif akı parçacıkların güçlü Brownian hareketinin üstesinden gelemediğinden parçacıklar kuvvetli bir şekilde hedef bölgeye taşınamamıştır. Diğer yandan sıcaklık farkı çok olduğunda ise konvektif akı çok hızlanmış ve parçacıklar kenarlara savrulmak suretiyle toplanma bölgesine erişememişlerdir.



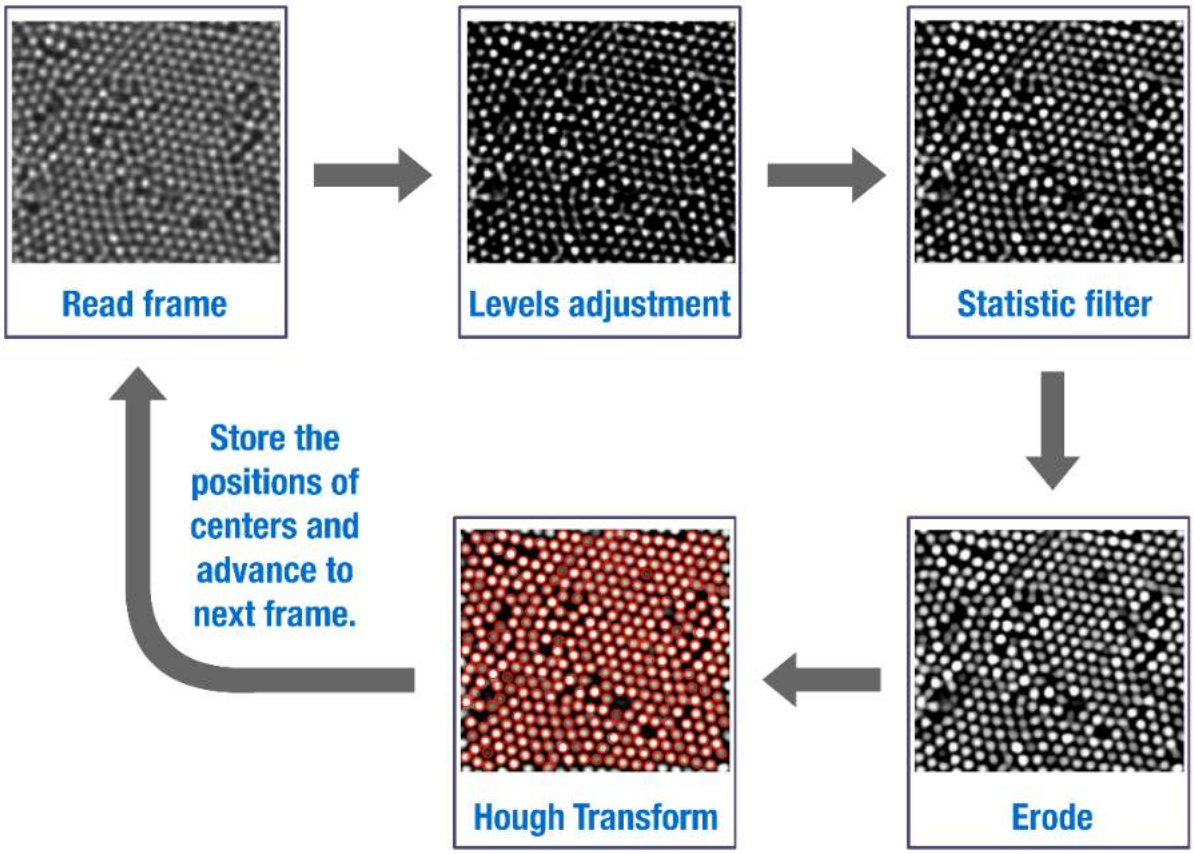
Şekil 12 Sıvı akısı hızı ve buna bağlı parçacık taşıma yeteneği simülasyonları **(a)** düşük, **(b)** orta ve **(c)** yüksek ΔT değerleri için gösterilmiştir. Kırmızı renk akışkanın en hızlı olduğu yerleri ve mavi renk de en düşük olduğu yerleri gösterir. Karenin ortasındaki daire parçacıkların etrafında toplandığı hava balonunu temsil eder.

Nitekim yaptığımız modellemelerde de bu akıntı sayesinde 500 nm çapındaki polisitren nanoparçacıkların baloncuklara doğru süpürülerek buralarda toplandıklarını ve dinamik bir şekilde altıgen desenler oluşturdukları hem teorik hem de deneysel çalışmalarda gösterilmiştir (Şekil 13).



Şekil 13 Yapılan ön teorik çalışmalar sonucu oluşturulan modelde (a) 0. saniyede ve (b) 200. saniyedeki parçacıkların durumu. Görüldüğü üzere ilk anda rastgele dağılmış ve Brownian harekete tabii parçacıklar lazer etkileşimi sonucu oluşan baloncuğun etrafında toplanarak altıgen şekiller oluşturmuşlardır.

Veri analizi için kodlama ve görüntü işleme (image processing) işlemleri ise Matlab yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla ön-işleme (pre-processing) aşaması sonucunda parçacıkları tanıyabilmek için Circle Hough Transform (CHT) metodu [43] kullanıldı (Şekil 14). Öncelikle, yoğunluk seviyesi ayarlamaları (intensity level adjustments), iki boyutlu istatistik filtreleme (2D order-statistic filtering) ve dijital aşındırma (digital eroding) gibi dijital görüntü işleme basamakları tamamlandı. Daha sonra da CHT algoritması kullanılarak parçacıklar algılandı.



Şekil 14 CHT algoritnması akış şeması.

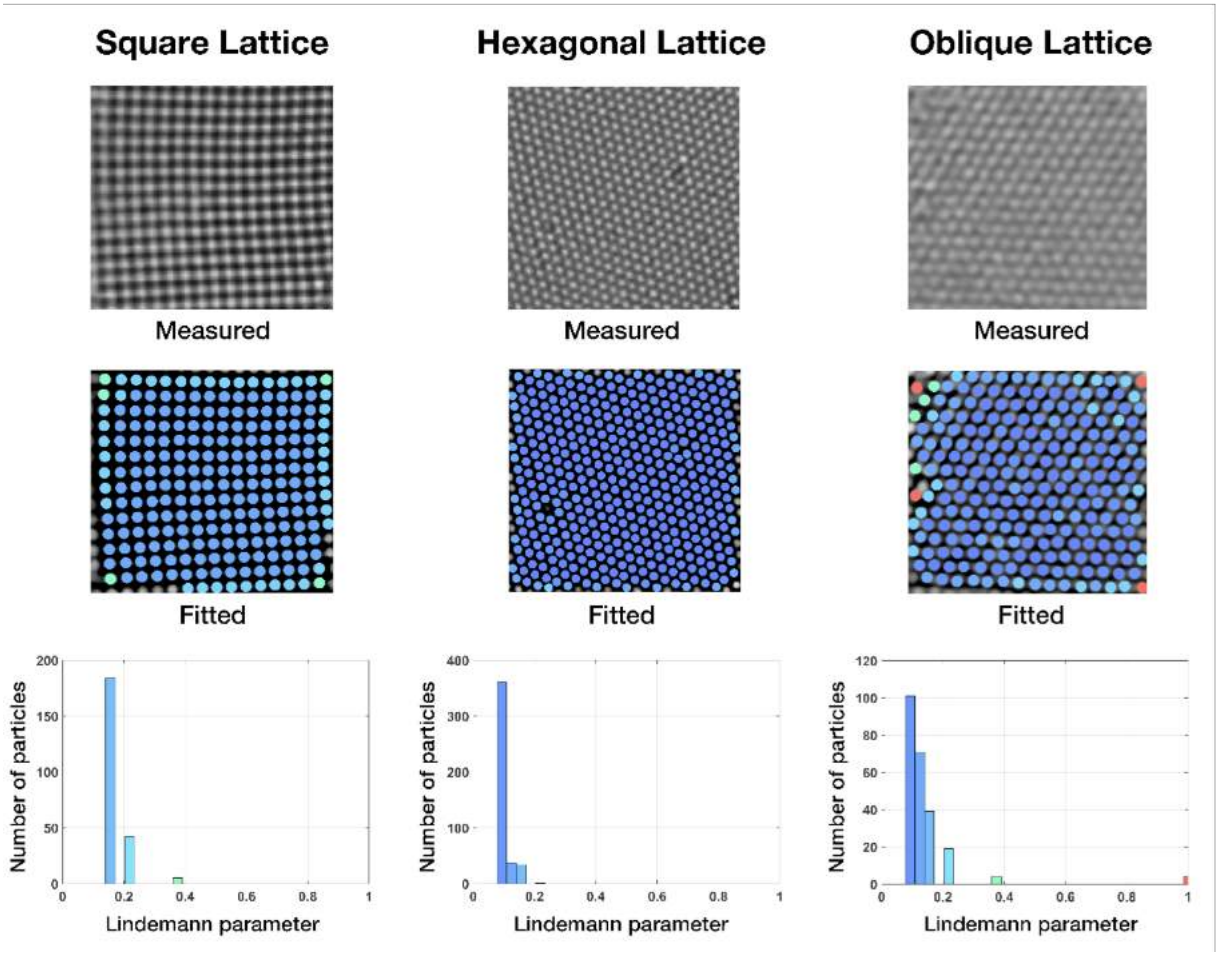
Parçacık topluluğu desenlerini kalitatif ve kantitatif şekilde göstermek için de Lindemann değişkeni analizleri yaptık. Buna göre normalde katı-sıvı-gaz geçişlerini belirlemek için geliştirilmiş bu yöntemi kullanarak her bir parçacığı komşusuna olan göreceli uzaklıklarını zamanda takip ederek tek tek saydık:

$$L_i = \frac{1}{N-1}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\sqrt{\langle r_{ij}{}^2\rangle - \langle r_{ij}\rangle^2}}{\langle r_{ij}\rangle}$$

Burada L_i parçacığının Lindemann değişkeni; N ise parçacığın etrafındaki belli bir alan içerisindeki parçacık sayısını tarif eder; j aynı alandaki her bir komşu parçacığın tamamını tarar ve r_{ij} I ve j parçacıkları arasındaki ortalama uzaklığı verir. Bu göreceli uzaklıkları da 0 ile 1 arasında derecelendirdik. 0 gaz, 1 katı hali temsil ediyor olarak belirledik.

Lindemann değişkenini Lindemann histogramları ile ifade ederek (Şekil 15) hem kristal simetrisini hem de topluluğun hangi fazda olduğunu belirlemek için kullandık. Şekilde en üst sıra direk mikroskoptan gözlenen desenler olup, bir alt sırada Lindemann değişkeni hesabı ile belirlenmiş simetri görülmektedir. En alt sırada ise renk kodu histogram olarak verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü üzere, Lindemann değişkeni ve histogramı kare, altıgen ve oblik dizilimler arasındaki farkı net bir şekilde ortaya koymuştur.



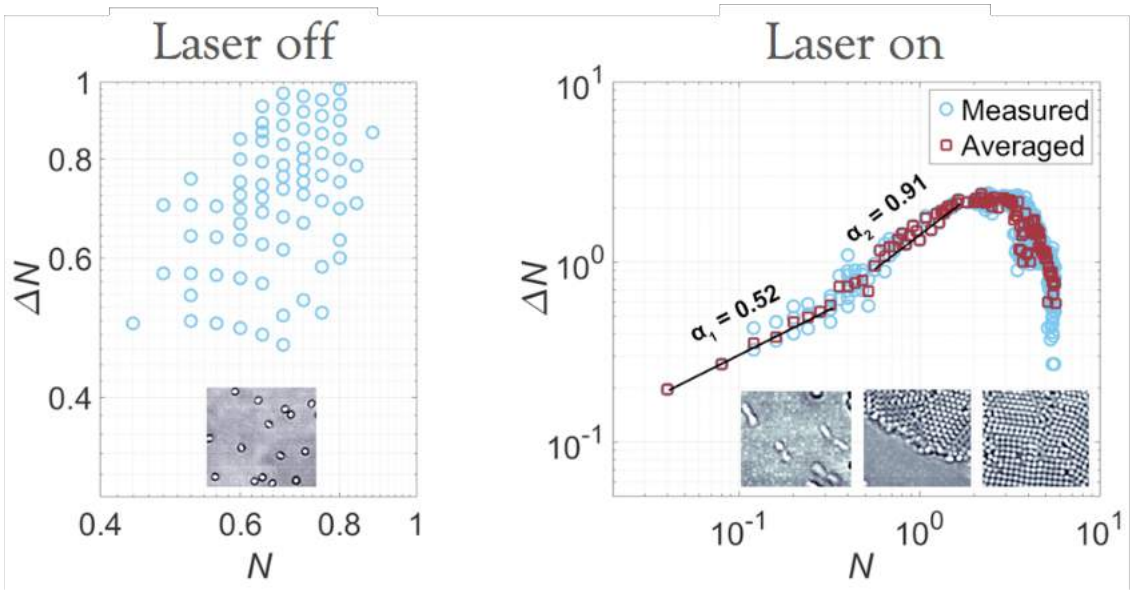
Şekil 15 Kare, altıgen ve oblik dizilimlerin Lindemann parametresi ile analizleri. En sıkışık doldurma biçimi (close packing arrangement) koyu mavi ile tarif edilirken, açık maviye doğru kristal deseni daha aralıklı dizilime geçiyor anlamı çıkarılır.

8. BULGULAR

Proje bulguları başvuru dokümanında önerilen tüm amaç ve hedefleri karşılamıştır. Buna göre, şimdiye kadar tasarlanmış en basit deney sisteminde karmaşık yapı ve davranışların ortaya çıkış mekanizmaları aydınlatılmıştır. Bu mekanizmalar ve işlevleri şu şekilde sıralanabilir:

1- Koloidal sistem üzerine lazer atımları göndermek suretiyle hem uzay hem de zaman düzlemlerinde ısıl eğimler oluşturulmuş ve bu sayede sistem termodinamik dengeden uzağa çekilmiştir (Şekil 8).

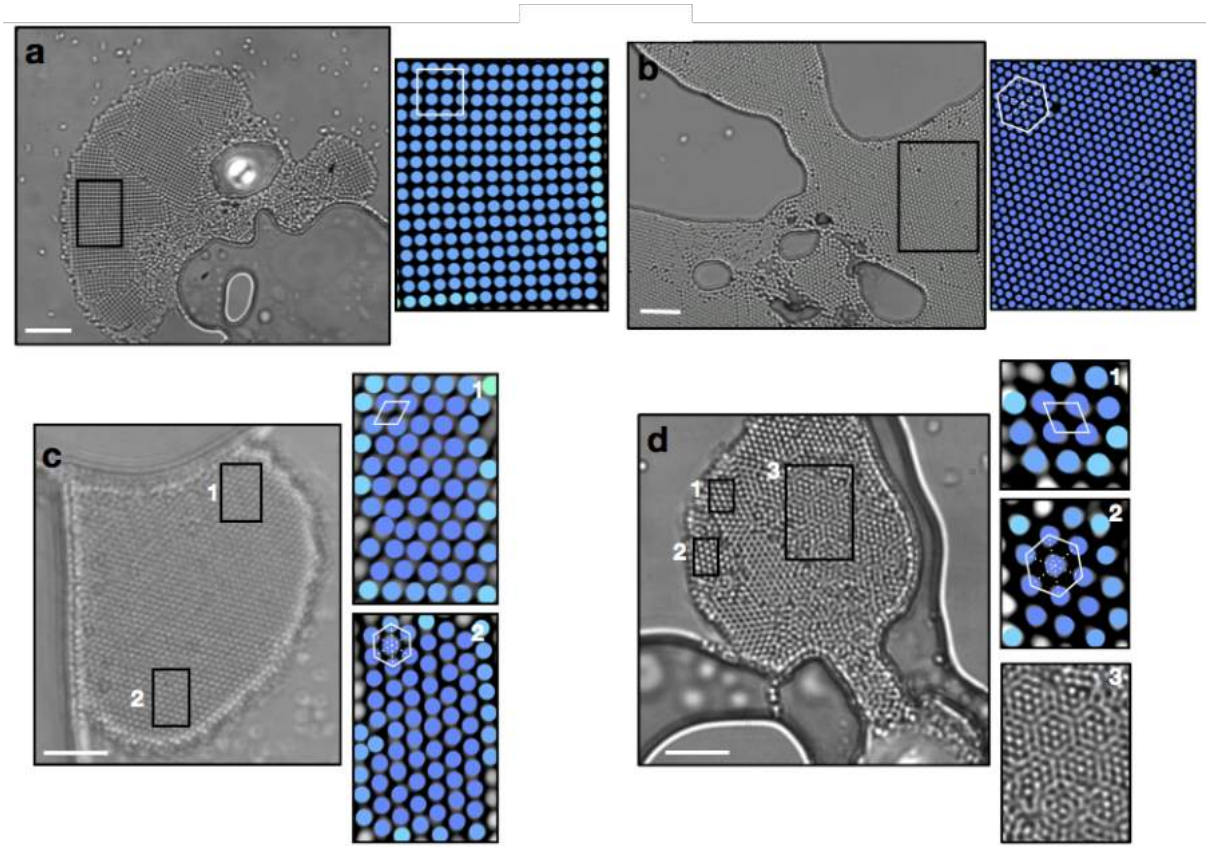
2- Her termodinamik dengeden uzağa çekilen sistem gibi bizim sistemimizde de dalgalanmalar (fluctuations) ciddi derecede artmış ve gürültü (noise) olmaktan çıkıp sistemi bir yöne sürükleyen dev dalgalanmalara dönüşmüştür (giant number fluctuations) (Şekil 16).



Şekil 16 Giant number fluctuations analizi.

Dev dalgalanmaları kanıtlamak için yaptığımız ve Şekil 16'da gösterilen analizler için öncelikle şekil içerisinde resmi görülen bir alanı belirledik ve parçacık sayısını ve hareketlerini takip ettik. Buna göre lazer kapalı konumdayken parçacık hareketlerinin merkez limit teoremini sağladığını gördük yani parçalar eşyönsüz, rastgele Brownian hareketi yapıyorlar. Lazer açık konumuna gelince ise dalgalanmalar artarak dev dalgalanmalara dönüşüyorlar ve sistemi bir yöne doğru ittiriyorlar.

3- Bu dev dalgalanmalar sayesinde sistem faz uzayında (phase space) oldukça geniş bir alanı tarama fırsatı bulmuş (Şekil 4) ve bu sayede termodinamik denge veya dengeye yakın koşullarda gözlemlenemeyecek çoklu yapılara (altıgen, kare, oblik, Moiré gibi farklı desenlere) (Şekil 17) ve çoklu fonksiyonlara (öz-kopyalama, öz-iyileştirme, otokataliz gibi) erişim sağlayabilmiştir.

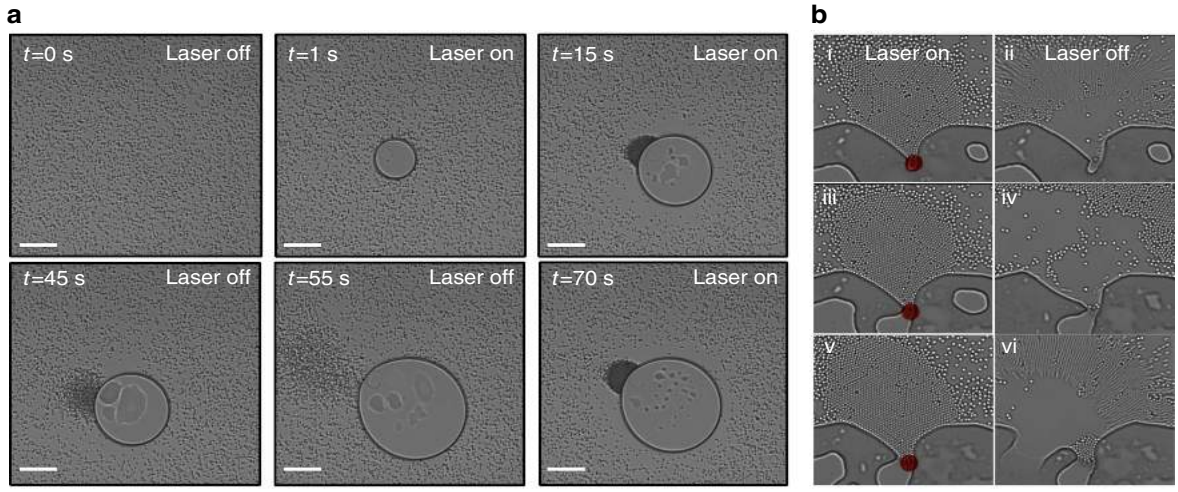


Şekil 17 Çoklu yapıda ve tekli yapıda kare, oblik, altıgen kristalleri ve Moiré desenlerini gösteren mikroskop görüntüsü.

4- Yine sistemde bulunan bu dalgalanmalar sayesinde koloidal nanoparçacıklar bir desenden diğerine kolayca geçerek çoklu kararlı yapıların oluşmasına olanak sağlamıştır.

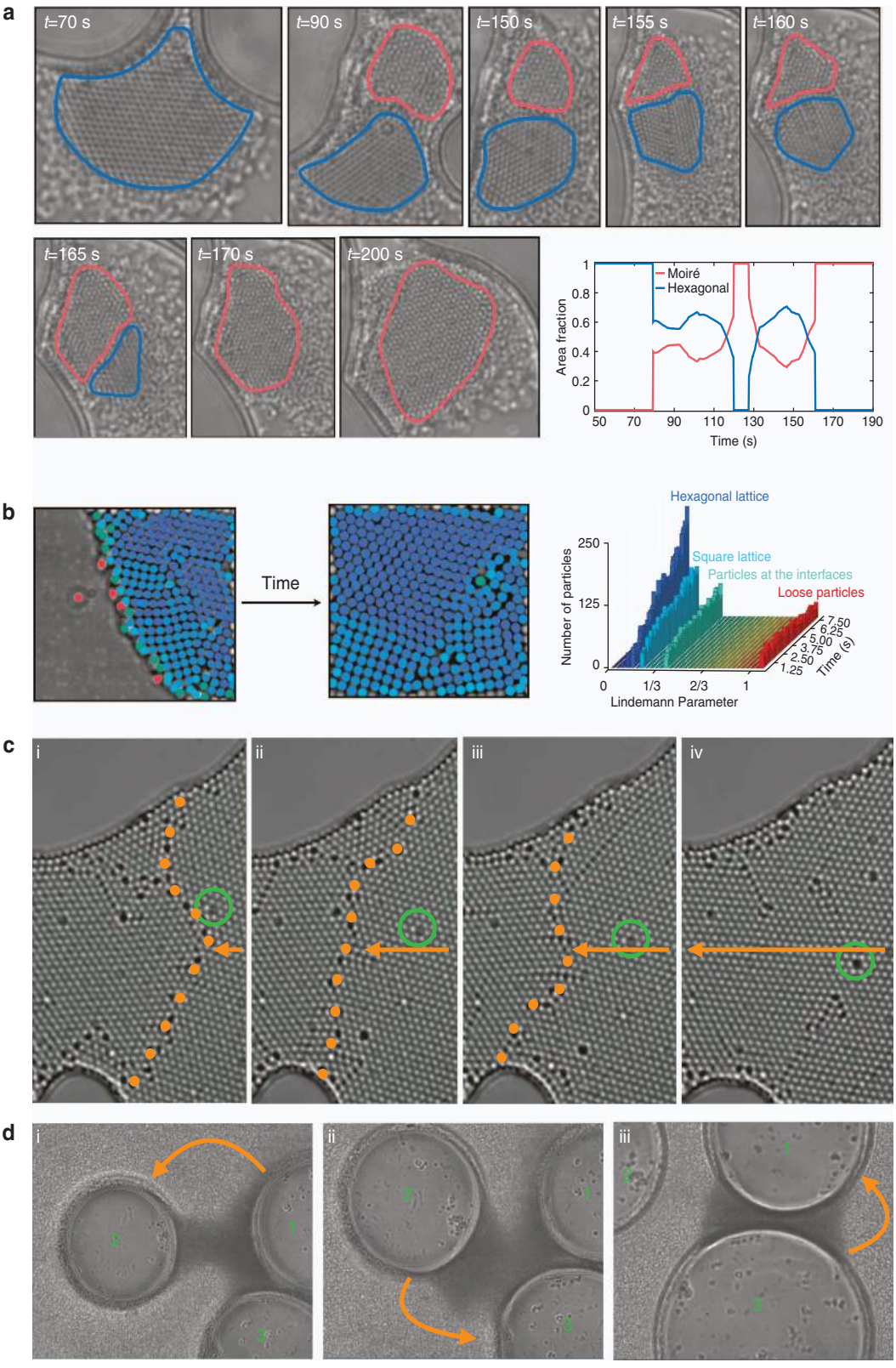
5- Lazer ile oluşturulan ısıl fark neticesinde koloidlerin içerisinde yüzdüğü su bir mikroakışkan sıvıya dönüşmüş ve bu akışkan parçaları kendi ile birlikte sürükleyerek toplanmalarına olanak vermiştir. Diğer yandan nanoparçaların güçlü Brownian hareketi ters etki yapıp parçaların dağılmalarını sağlar. Yani sıvı akısı (Marangoni akısı) pozitif ve Brownian hareketi de negatif geri-besleme mekanizmalarını

oluşturmuşlardır. Bu sayede saniyeler içerisinde toplama-dağılma hareketleri tekrarlanabilir olmuştur (Şekil 18).



Şekil 18 (a) Zaman sıralaması resimlerine göre nanoparçacıklar lazer açık olduğu anda saniyeler içerisinde toplanıp, kapalı olduğunda dağılmaktadır. Lazer tekrar açıldığında tekrar toplanmaktadırlar. **(b)** Aynı davranışın daha az parçacıkla gösterimi.

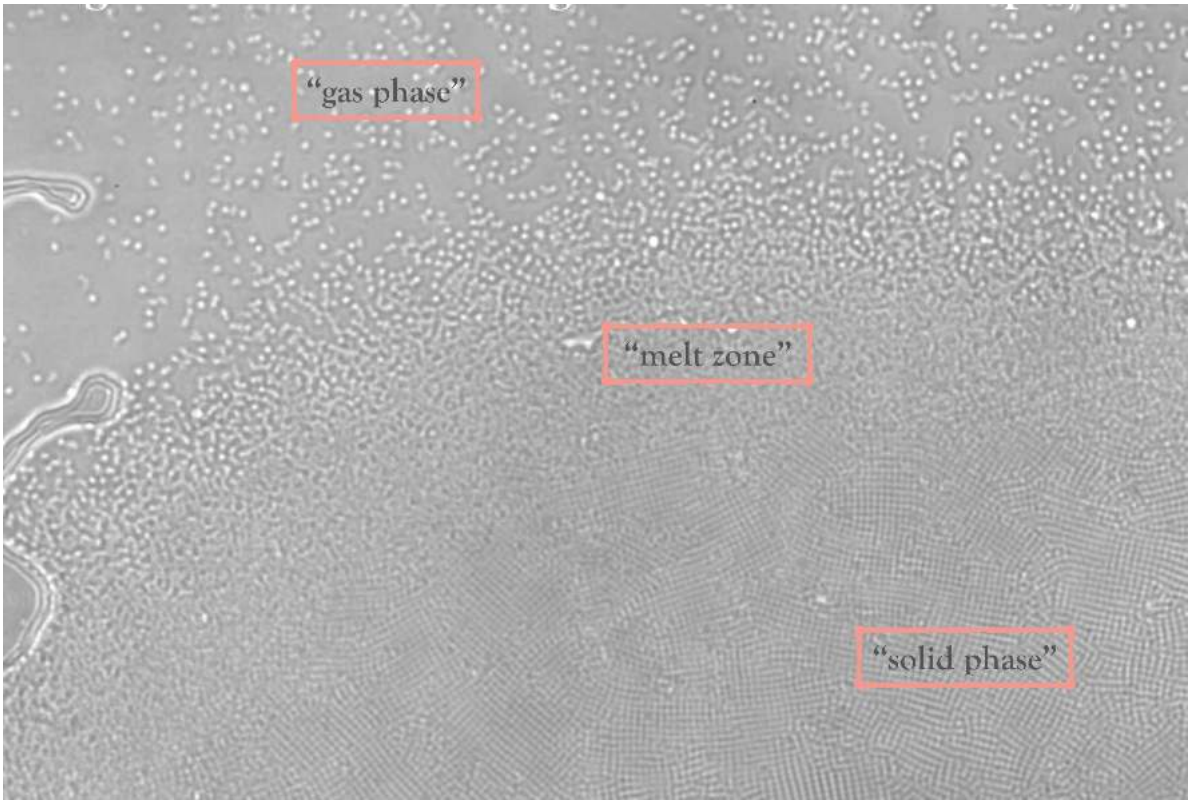
Şekil 19'da raporun başında belirtmiş olduğumuz öz-kopyalama (self-replicate), öz-iyileştirme (self-heal) ve hareketlilik (motility) diye belirttiğimiz yaşam-benzeri davranışlar gösterilmiştir. Şekil 19a'da görüldüğü gibi öncelikle iki balon arasına sıkışmış altıgen bir desen mevcuttur. Daha sonra, istemli bir şekilde balonun biri lazer pozisyonu değiştirilerek söndürülmeye başlanmıştır. Çünkü balon çeperleri sistemin sınır koşullarını belirler ve koşullar ile oynanarak faz uzayı hareketli hale getirilir. Bu noktada bir diğer desen, Moiré deseni, açığa çıkmış ve altıgen desen ile birlikte yer almıştır. İkinci balonun tamamen yok olması neticesinde, iki farklı desen varlık sürdürebilmek için yarışmış ve nihayetinde Moiré deseni galip gelip, kendi kopyalarını oluşturmak suretiyle büyümüştür. Şekildeki grafik bu anlatımı destekleyen zamana bağlı normalize desen alanı değişimini göstermektedir. Bunun sadece altıgen ve Moiré desenlerine has bir durum olmadığını kanıtlamak için aynı gözlemi bir başka deneyde altıgen ve kare desenler için de gösterdik (Şekil 19b). Görüldüğü üzere iki desen eşit oranda oluşmaya başlarken, koşullar gereği altıgen desen galip gelip kendi kopyasını kare desene göre daha fazla çıkarmış ve daha fazla büyümüştür. Şekil 19c'de ise kendiliğinden oluşmuş altıgen bir desende küçük devinimler (perturbation) altında desenin şeklini değiştirmek yerine oluşan kristal hatalarını elimine etmeye çalışarak kendini iyileştirdiği (self-heal) görülmektedir. Şekil 19d'de ise kendiliğinden oluşmuş nanoparçacık topluluğunun bir balondan diğerine aktarımı söz konusudur. Bunu da desenlerin hareketli (motile) olması şeklinde yorumlamaktayız.



Şekil 19 (a) Altıgen (mavi) ve Moiré (kırmızı) desenleri arasındaki yarış ve Moiré desenin kendi kopyalarını oluşturup büyümesini gösterir zamana bağlı alınmış görüntüler. Grafik bu iki desenin normalize alanlarının zamana bağlı değişimlerini göstermektedir. **(b)** Altıgen

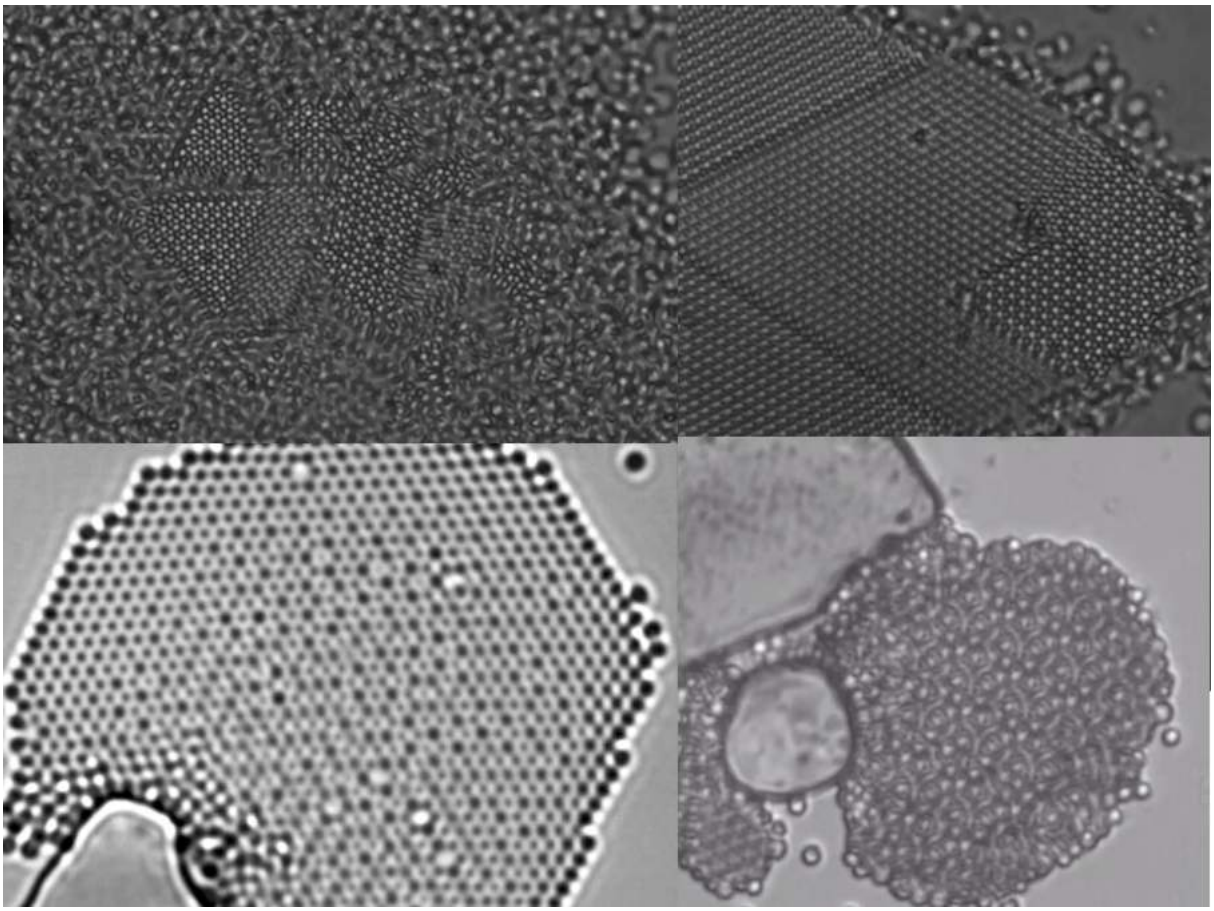
(mavi) ve kare (cyan) desenleri arasındaki yarış ve altıgen desenin kendi kopyalarını oluşturup büyümesini gösterir zamana bağlı alınmış görüntüler. Grafik Lindemann parametresinin zamana ve parçacık sayısına bağlı analizidir. **(c)** Zamana bağlı görüntüler kendiliğinden iyileşme (self-healing) olgusunu gösterir. Turuncu noktalı çizgiler doğru hatası (line defect) gösterirken yeşil daire içi nokta hatasını (point defect) gösterir. **(d)** Zamana bağlı görüntüler kendiliğinden oluşan bir parçacık topluluğunun üç farklı balon etrafında gezdirilebildiğini gösteriyor olup, desenler için hareketlidirler (motile) görüşünü doğrulamaktadır.

Böyle bir sistemde Şekil 20'de de görüldüğü üzere katı hal fiziğini taklit eden büyük topaklar elde edilebilir ve fazların birbirleri arasındaki etkileşimleri dinamik olarak, saniyeler mertebesinde incelenebilir. Örneğin, resmin sol üst kısmında yer alan parçacıklar (yapay atomlar denilebilir) gaz fazını temsil edebilirler. Çünkü parçacıklar serbest olarak birbirleri ile özel etkileşimler kurmadan tıpkı gaz atomları gibi hareket ederler. Aynı mantıkla bu parçacıkların zayıf etkileşime girdiği yerde bir sıvı formdan bahsedilebilir. Daha altta, düzgün yapılı kristaller görülebilir ve sağ altta da amorf kristalleri taklit eden yapılar görülebilir. Tüm bu yapay fazları aynı anda ilk kez biz görebilmiş bulunuyoruz. Bu konuda bir çalışmayı halihazırda etki sayısı yüksek olan uluslararası prestijli bir dergide yayımlamak için hazırlıyoruz.



Şekil 20 Katı hal fiziğini taklit eden büyük topakların mikroskop görüntüsü.

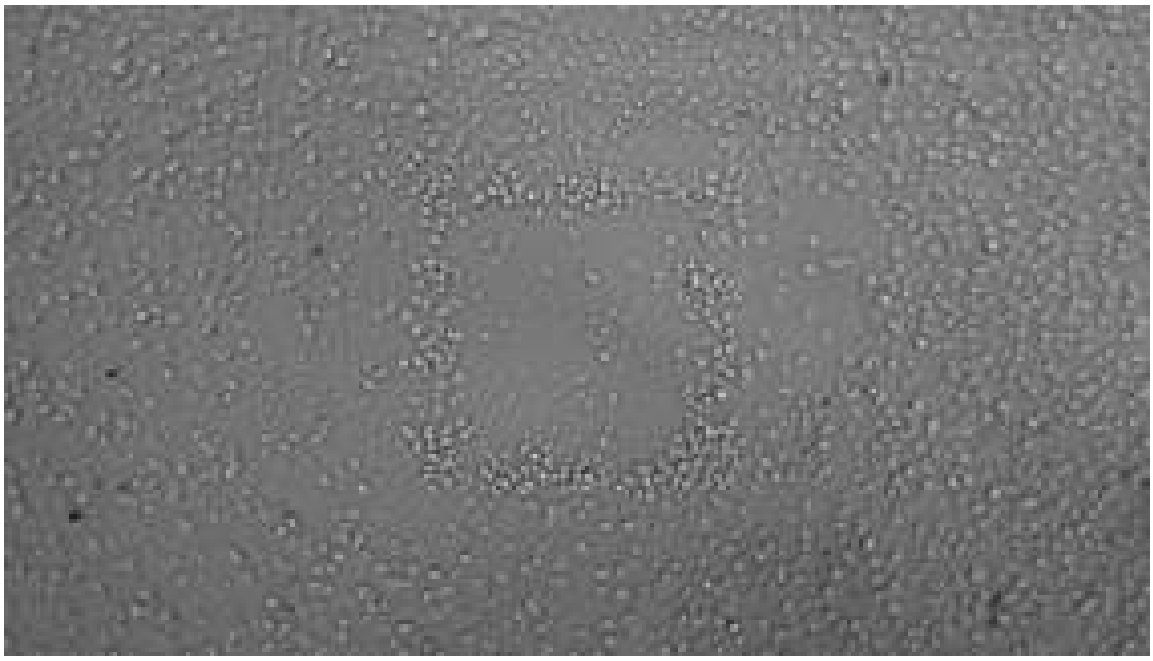
Bununla birlikte, termodinamik dengeden uzak olmak ve güçlü rastlantısal süreçleri kullanabilmek yetisinden dolayı yine ilk kez bu parçacıklarda ortaya çıkan egzotik desenleri gözlemlemiş bulunmaktayız. Örneğin Şekil 21'de görüldüğü üzere üçgen kristaller (sol üst), dinamik olarak birbirlerine evrilebilen ve birbirleri ile ilişkili altıgen ve kare kristaller (sağ üst), yarı-kristal (quasicrystals) benzeri oluşumlar (sol alt) ve clathrateler (sağ alt).



Şekil 21 Üçgen kristaller (sol üst), dinamik olarak birbirlerine evrilebilen ve birbirleri ile ilişkili altıgen ve kare kristaller (sağ üst), yarı-kristal (quasicrystals) benzeri oluşumlar (sol alt) ve clathrateler (sağ alt) gibi egzotik desenlerin mikroskop görüntüsü.

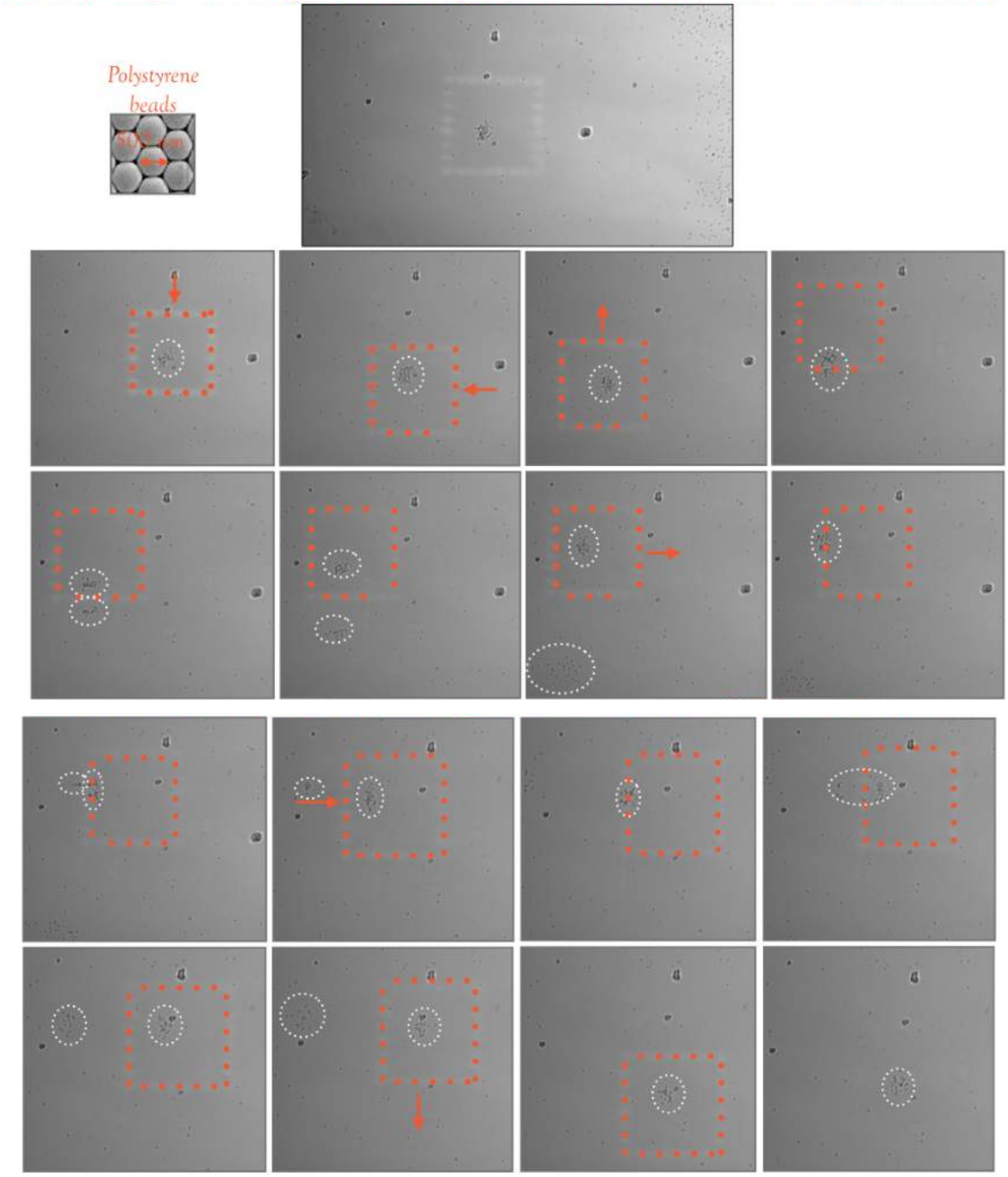
Bununla da kalmayıp, uzaysal ışık kipleyici (spatial light odülatör, SLM) kullanarak lazer demet şeklini, konumunu ve fazını değiştirerek desenleri farklı şekillere sokup SLM ile oluşturulacak ışın demetini adeta şekil kalıpları gibi kullanma hedefimize de ulaşmış bulunmaktayız. Belli boyutlarda ve şekillerdeki parçacıkları bir yerden bir yere taşıyıp, aktif olarak şekil değiştirmelerini sağlamış bulunmaktayız. Şekil 22'de görüldüğü üzere koloidal parçacıklar resmin ortasında kare oluşturacak şekilde toplanmışlardır. Bunun sebebi lazer

demetinin SLM yardımı ile çoğaltılıp, kare şekli verilmiş olmasıdır. Lazer demetine hangi şekil verilirse parçacık topakları da o şekli almaktadırlar.



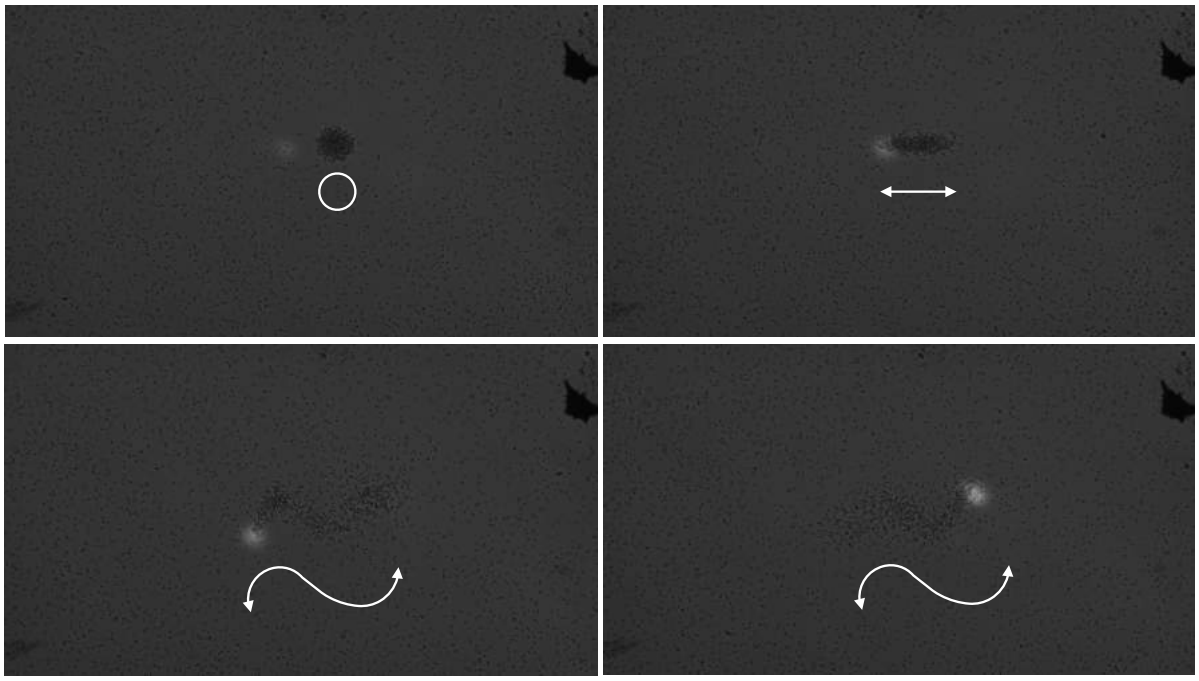
Şekil 22 Güçlü Brownian hareketi yapan parçacıklar, SLM kullanılarak çoğaltılmış ve kare şekli verilmiş lazer demetinin etrafında, aynı şekle sahip olacak biçimde toplanmışlardır.

Lazerin gücünü ayarlamak suretiyle mikroakışkan akısı (microfluidic flow) yavaşlatılarak, dolayısıyla termoforez (thermophoretic) kuvvetin güçlenmesi sağlanarak kolloidal parçacıkların lazer demeti tarafından itilmesi sağlanabilir. Bu durum Şekil 23'de rahatlıkla görülebilir. Buna gore Şekil 22'de kullanılmış olan kare şeklindeki lazer demeti artık parçacıkları kendine doğru çekmek yerine onları itmektedir (ters Soret etkisi). İtilen parçacıklar resimlerin sağ kısmından rahatlıkla görülebilir. Bununla birlikte, şekilde görüldüğü üzere belli sayıda parçacık lazer demetinin içine de hapsedilebilir. Hapsedilen bu parçacıklar bir yerden bir yere sadece lazer demetini taşıyarak hareket ettirilebilirler. Şekilde görülen kırmızı oklar lazer demetinin hareketini belirtmek üzere kullanılmışlardır. Bununla birlikte bu topakların sayısı gittikçe kontrollü bir şekilde azaltılabilir ve ışık hapsi açıldığında da parçacıklar entropiden dolayı homojen olarak sistemde dağılmaya başlarlar. Bu sonuç mikroorganizmalar ve canlı hücreler üzerine kolaylıkla uygulanabilir ve başarılı olursa akış sitometrisi (flow cytometry) tekniğine çok güçlü bir alternatif olarak kullanılabilir. Ayrıca süreç optimize edilirse bu sonuçlar ilaç taşıma (drug delivery) araştırmaları için de yeni kapılar açabilir.



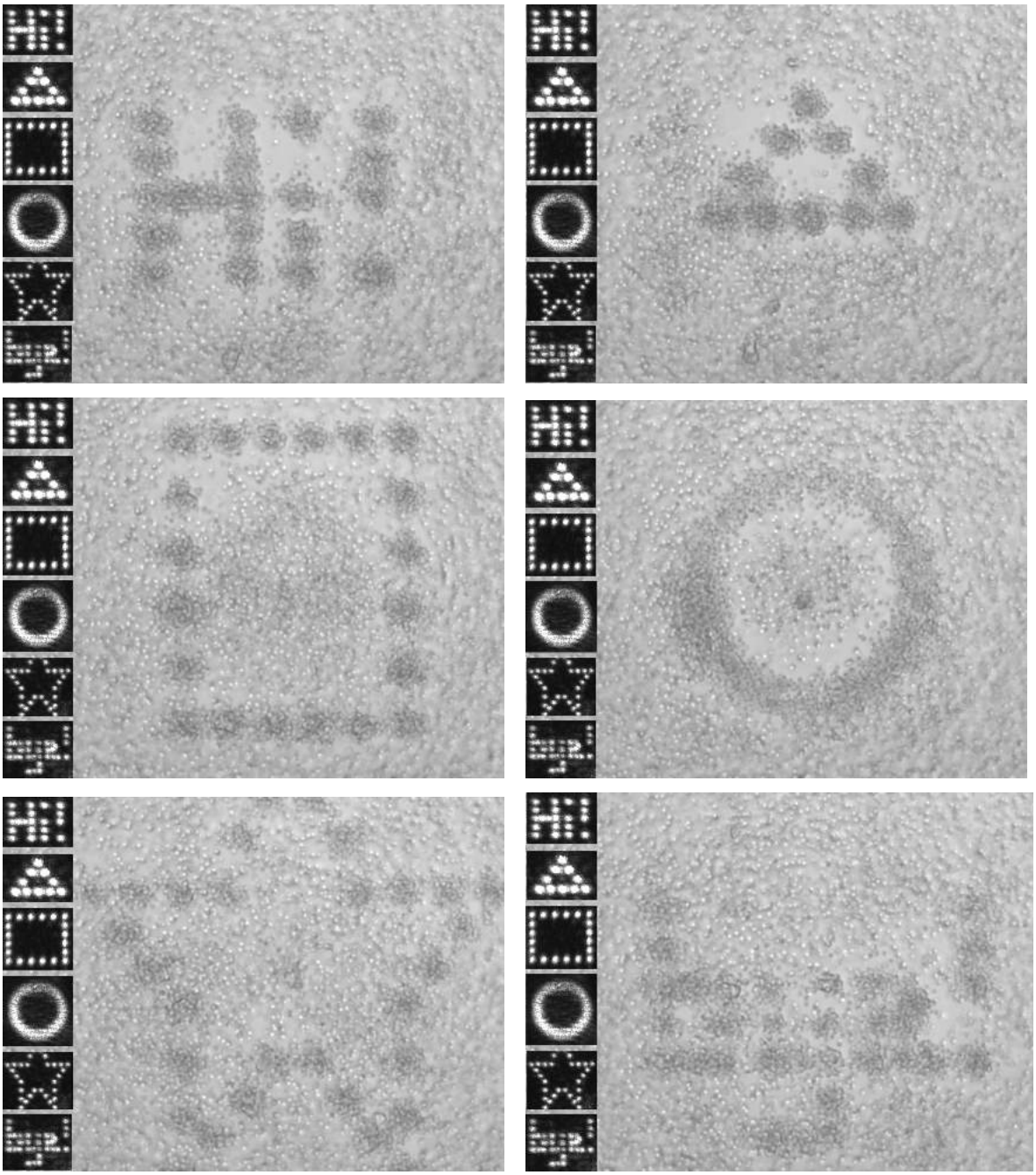
Şekil 23 Kare şeklinde lazer demeti içerisine hapsolmuş belli sayıda kolloidal parçacığın demet ile birlikte hareket ettirilmesi görülmektedir.

Bir başka dinamik hareket ise lazer demetinin doğrusal, sinüzoidal ve eliptik hareket etmesi sağlanarak kolloidal parçacık topluluğunda lazer demetini takip etmesidir. Bu durum Şekil 24'de görülebilir. Beyaz şekiller lazer demeti şekli ve hareketini temsilen çizilmiştir. Bu süreçlerin de ileride koloidal robotlar gibi alanlara yeni bir soluk getirebileceğini öngörmekteyiz.



Şekil 24 Lazer demeti ile birlikte dinamik doğrusal ve sinüzoidal hareket eden parçacıkların görüntüleridir.

Yine SLM ile Şekil 25'de görüldüğü üzere lazer demetine geometrik şekiller verilerek ya da yazı yazılarak bu topaklara anlık olarak akıllı uyumlu hareket yaptırılabilir ve bunun sonucunda 'suya yazı yazılabilir'. Böyle bir sonuç e-mürekkep (e-ink) için kullanılabilir.



Şekil 25 SLM kullanılarak topaklara yaptırılan akıllı ve uyumlu hareketleri gösteren mikroskop resimleri.

9. TARTIŞMA/SONUÇ

Bu düz sistemden karmaşık davranışların ortaya çıkışı, matematiksel modelimizin, sayısal simülasyonların ve deneysel gözlemlerin rehberliğinde olarak anlaşılabilir. Lazerle sürdürülen termal eğim, sistemi sadece termodinamik dengeden uzak tutmakla kalmaz, aynı zamanda baloncukların dayandığı sınır koşullarıyla birlikte, faz uzayında farklı sabit noktalara (fixed points in phase space) karşılık gelen farklı yerel koşullar da yaratır: belirli bir yer, örneğin kendiliğinden toplanan parçacıkların kare bir desende oluşmasını destekleyebilir; buna karşın, altıgen bir desen de yakınlardadır. Her bir sabit noktanın, hem faz uzayında hem de gerçek uzayda, mekansal olarak değişen koşullarla tanımlanan sonlu bir havzası (finite basin of attraction) vardır. Baloncuk sınırının veya her yerde varolan Brownian hareketinin bozulması gibi etkilere (perturbations) tepki olarak bozulan durum havza bölgesinde (basin of attraction) kalırsa orijinal desen kendini iyileştirir (self-healing). Eğer bu etkiler (perturbations) yeterinde büyükse ve bozulan durum havza dışında (basin of attraction) kalırsa, desen farklı bir desene evrilir (self-adaptation) veya basit bir şekilde dağılır. Hem uzay hem zaman düzlemindeki eğim (spatiotemporal gradient), verilen bir desenin sabit nokta olduğu bölgeyi büyütebilir veya küçültebilir. Önceki durumda desen büyümeye meyillenir ve öz kopyalarını oluşturur (self-replication) veya öz denetleme yaparak stabil konuma gelir (self-regulation). Eğer enerji tarlası birden fazla desen oluşumuna izin veriyorsa bu desenler birbirleri ile ortamda var olan kaynaklar (doldurulabilecek alan veya serbest gezen parçacıklar) için birbirleri ile yarışırlar: Brownian hareketi her bir parçacığı yerinden oynatabilir ve parçacıkların desenler arası geçişlerine olanak sağlayabilir. Bu stokastik pertürbasyon desen sınırlarını dinamik hale getirir. Benzer şekilde, hareketlilik (motility), kendiliğinden iyileşebilen (self-healing) topakların hareket ettikçe topağı bir arada tutabilecek kadar küçük zamansal eğimlere tepki olarak ortaya çıkması gibi anlaşılabilir.

Sonuç olarak, zengin karmaşık olguları (rich complex phenomena) araştırmak, anlayabilmek ve onları kontrol etmek için termodinamik dengeden uzak koşullarda kendiliğinden birleşme süreçleri için basit bir deney platformu sunmuş bulunuyoruz. Kontrol edilen bireysel parçacıklardan çok daha büyük uzaysal ve zamansal ölçeklerde hareket eden sadece iki parametre, lazer gücü ve demet konumu kullanarak büyük nanoparçacık gruplarının toplu kontrolünü göstermiş bulunuyoruz. Gerçek zamanlı görüntüleme için 500 nm parçacıklarla çalışmış olmamıza rağmen teknik çok daha küçük parçacıklarla da çalışmamıza olanak sağlayabilecektir. Örneğin, 10 nm altı parçacıklar da aynı fiziksel kanunlara uymak zorundadır. Lazer açıldığında toplanabilirler çünkü sıvı akısı önünde ne varsa onu baloncuk çeperine süpürecektir. Brownian hareketi ise boyutla ölçeklenir. Parçacık boyutu küçüldükçe

artar, büyüdükçe küçülür. Prensipte bu metod mikroorganizmalar ve hücreler dahil hemen hemen her malzemeye uygulanabilir. Bu hali ile de bilimsel ve teknolojik alanda çığır açma potansiyeli vardır.

KAYNAKLAR

[1] Waissman, J., Honig, M., Pecker, S., Benyamini, A., Hamo, A., Ilani, S. 2013. “Realization of pristine and locally tunable one-dimensional electron systems in carbon nanotubes”, Nature Nanotech. 8, 569–574.

[2] Wolfowicz, G., Tyryshkin, A.M., George, R.E., Riemann, H., Abrosimov, N.V., Becker, P., Pohl, H.-J., Thewalt, M.L.W., Lyon, S.A., Morton, J.J.L. 2013. “Atomic clock transitions in silicon-based spin qubits”, Nature Nanotech. 8, 561–564.

[3] Xiea, C., Hansonb, L., Cuia, Y., Cuib, B. 2011. “Vertical nanopillars for highly localized fluorescence imaging”, PNAS 108, 3894-3899.

[4] Klimov, V.I., Mikhailovsky, A.A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J.A., Leatherdale, C.A., Eisler, H.-J., Bawendi, M.G. 2000. “Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots”, Science 290, 314–317.

[5] Boal, A.K., Ilhan, F., DeRouchey, J.E., Thurn-Albrecht T., Russell, T.P., Rotello, V.M. 2000. “Self- assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates,” Nature 404, 746-748.

[6] Lopinski, G.P., Wayner, D.D.M., Wolkow, R.A. 2000. “Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon”, Nature 406, 48-51.

[7] Walt, D.R. 2002. “Nanomaterials: Top-to-bottom functional design”, Nature Mater. 1, 17-18.

[8] Fichthorn, K., Scheffler, M. 2004. “Nanophysics: A step up to self-assembly”, Nature 429, 617-618.

[9] Kippelen, B. 2004. “Optical materials: Self-assembly reaches new heights”, Nature Mater. 3, 841-843.

[10] Grubbs, R.B. 2007. “Nanoparticle assembly: Solvent-tuned structures”, Nature Mater. 6, 553-555.

[11] Hammond, P.T. 2004. “Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale”, Adv. Mater. 16, 1271-1293.

[12] Gleiter, H. 2000. “Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure”, Acta Materiala 48, 1- 29.

[13] Mann, S. 2009. “Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions”, Nature Mater. 8, 781-791.

[14] Ilday, et al., arxiv:1309.4400

[15] Priolo, F., Gregorkiewicz, T., Galli, M., Krauss, T.F. 2014. “Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics”, Nature Nanotech. 9, 19-32.

[16] B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoglu, A. Rybak, S. Yavas, M. Erdogan and F. Ö. Ilday. 2013. “Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses”, Nature Photon. 7, 897–901.

[17] Barabasi, A.-L., Stanley, H.E. 1995. “Fractal concepts in surface growth,” Cambridge University Press.

[18] Yip, H.-L. Zou, J., Ma, H., Tian, Y., Tucker, N.M., Jen, A.K.-Y. 2006. “Patterning of robust self- assembled n-type hexaazatrinaphthylene-based nanorods and nanowires by microcontact printing. J. Am. Chem. Soc. 128, 13042-13043.

[19]Lee, Y.S. 2011. “Self-assembly and nanotechnology systems, design, characterization, and applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

[20] Whitesides, G.M., Grzybowski, B. 2002. “Self-assembly at all scales”, Science

295, 2418-2421.

[21] Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. 2005. “Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology”, Chemical Reviews 105, 1103-1169.

[22] Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G. 1989. “Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold”, J. of Am. Chem. Soc. 111, 321-335.

[23] Whitesides, G.M., Grzybowski B. 2002. “Self-Assembly at All Scales”, Science 295, 2418-2421.

[24] Klajn R., Bishop K.J.M., Grzybowski, A. 2007. “Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures”, PNAS 19, 10305-10309.

[25] Kalsin, A.M., Fialkowski, M., Paszewski, M., Smoukov, S.K., Bishop, K.J.M., Grzybowski, B.A. 2006. “Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a

Diamond-Like Lattice", Science 312, 420- 424.

[26] Bishop, K.J., Wilmer, C.E., Soh, S., Grzybowski, B.A. 2009. "Nanoscale forces and their uses in self- assembly" Small 5, 1600-1630.

[27] Fialkowski, M., Bishop, K.J.M., Klajn, R., Smoukov, S.K., Campbell, C.J., Grzybowski, B.A. 2006. "Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly" J. Phys. Chem. B 110, 2482-2496.

[28] Klages, N., Strubin, M. 1995. "Stimulation of RNA polymerase II transcription initiation by recruitment of TBP in vivo" Nature 374, 822-823.

[29] Trepat, X., Grabulosa, M., Buscemi, L., Rico, F., Fabry, B., Fredberg, J.J., Farre, R. 2003. "Oscillatory magnetic tweezers based on ferromagnetic beads and simple coaxial coils" ReV. Sci. Instrum. 74, 4012.

[30] Ristenpart, W.D., Jiang, P., Slowik, M.A., Punckt, C., Saville, D.A., Aksay, I.A. 2008. "Electrohydrodynamic Flow and Colloidal Patterning near Inhomogeneities on Electrodes" Langmuir 24, 12172-12180.

[31] Wen, W.J., Zhang, L.Y., Sheng, P. 2000. "Planar Magnetic Colloidal Crystals" Phys. ReV. Lett. 85, 5464.

[32] Gotoh, K., Yamada, S., Nishimura, T. 2004. "Influence of thermal convection on particle behavior in solid-liquid suspensions" Adv. Powder Technol. 15, 499.

[33] Grier, D.G. 2003. "A revolution in optical manipulation" Nature 424, 810-816.

[34] Curtis, J.E., Koss, B.A., Grier, D.G. 2002. "Dynamic holographic optical tweezers" Optics Commun. 207 169-175.

[35] Yellen, B.B., Hovorka, O., Friedman, G. 2005. "Arranging matter by magnetic nanoparticle assemblers" PNAS 102, 8860-8864.

[36] Ashkin, A. 1997. "Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers" PNAS 94, 4853- 4860.

[37] Yin, Y., Lu, Y., Gates, B., Xia Y. 2001. "Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures" J. Of Am. Chem. Soc. 123, 8718-8729.

[38] Nishimura, Y., Nishida, K., Yamamoto, Y., Ito, S., Tokonami, S., Iida, T. 2014. "Control of

Submillimeter Phase Transition by Collective Photothermal Effect" J. Phys. Chem. C, 118, 18799−18804.

[39] Fujii, S., Kanaizuka, K., Toyabe, S., Kobayashi, K., Muneyuki, E., Haga, M. 2011. "Fabrication and Placement of a Ring Structure of Nanoparticles by a Laser-Induced Micronanobubble on a Gold Surface" Langmuir 27, 8605–8610.

[40] Uwada, T., Fujii, S., Sugiyama, T., Usman, A., Miura, A., Masuhara, H., Kanaizuka, K., Haga, M. 2012. "Glycine Crystallization in Solution by CW Laser-Induced Microbubble on Gold Thin Film Surface" ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 1158−1163.

[41] Palacci, J., Sacanna, S., Steinberg, A.P., Pine, D.J., Chaikin, P.M. 2013. "Living Crystals of Light- Activated Colloidal Surfers" Sc'ence 339, 936-940.

[42] Duda, R. O. & Hart, P. E. Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. *Comm. ACM,* **15**, 11–15 (1972).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. SERİM KAYACAN İLDAY
Proje No:	115F110
Proje Başlığı:	Dinamik Kendiliğinden Birleşme Süreçlerinin Araştırılarak Karmaşık Malzemelerin/Yapıların Oluşturulabilmesi Için Uygulanabilir Yöntemler Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	HAMİT KALAYCIOĞLU
Danışmanlar:	OĞUZ GÜLSEREN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İHSAN DOĞRAMACI BİLKENT Ü. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2015 - 01/10/2017
Onaylanan Bütçe:	572400.0
Harcanan Bütçe:	464526.1
Öz:	Dinamik kendiliğinden birleşme, düzensiz dağılmış ve birbirleri ile etkileşim içinde olmayan parçaların termodinamik dengeden uzak koşullarda, rastlantısal süreçlere bağlı olarak ve yerel etkileşimler sonucunda belli işlevleri/görevleri gerçekleştirebilmek için düzenli ve organize hale geçmeleridir. Ancak bu süreçlerin başlamasını tetikleyen ve sürdüren mekanizmalar halen tam olarak aydınlatılamamış ve çoklu ölçekteki karmaşık yapılar ile çoklu işlevsellik arasındaki girift ilişkiler anlaşılamamıştır. Bu nedenle, projemizin amacı (a) çoklu ölçekte, çoklu işlevselliğe sahip yapıların dinamik kendiliğinden birleşme süreçlerinin mekanizmaları aydınlatmak, (b) bu mekanizmaların kontrol edilerek koloidal nanoparçacıklardan dinamik olarak akıllı ve uyumlu davranış biçimleri sergileyen desenler oluşturmak ve (c) elde edilen bulgular ışığında, istenen ölçekte şekillenip daha önceden belirlenmiş özellikleri gösterecek yapıların oluşturulabilmesi için uygulanabilir yöntemler geliştirmek olarak belirlenmiştir. Bu amaçlara ulaşabilmek için, teorik olarak öngördüğümüz ve nümerik olarak modellediğimiz şekilde, iki cam plaka arasına hapsettiğimiz koloidal polisitren nanoparçacıklar üzerine femtosaniye lazer demeti gönderdik ve bu noktalarda suyun kaynaması sebebiyle mikrobaloncuklar ve bunlara eşlik eden bir Marangoni akısı oluşturduk. Bu akıntı sayesinde polisitren nanoparçacıkların baloncuklara doğru süpürülerek buralarda toplanmalarını ve dinamik bir şekilde altıgen, kare, oblik kristaller ve Moiré desenleri oluşturmalarını sağladık. Bunun yanında onlarca parçacıktan oluşan küçük kristallerden, binlerce parçacıktan oluşan büyük kristallere kadar değişik boyutlarda düzenli yapılar elde ettik. Bu yapılarda genellikle yaşayan organizmalarla ilişkilendirilmiş olan otokataliz, öz iyileştirme, öz kopyalama, öz düzenleme ve hareketlilik gibi karmaşık fonksiyonların varlığını gösterdik. Daha sonra uzaysal ışık kipleyici (SLM) kullanarak lazer demetini aynı anda birden çok noktaya odaklayabildik ve bu şekilde oluşturulan ısıl eğimleri arzuladığımız gibi milisaniye zaman ölçeğinde kontrol edebildik. Tüm bu karmaşık yapı ve davranışları genel fiziksel bir kuram çerçevesinde açıkladık ve atomik ölçekten başlayarak ?mikro ve hatta makro ölçeklere varan çok katmanlı karmaşık malzemelerin tasarımı minimal bir gayret ve müdahale ile nasıl yapılabilir?? sorusuna ışık tuttuk. Bu sayede de nanomalzeme tabanlı yeni nesil teknolojilerin geliştirilmesi alanına önemli bir katkı sunduğumuzu düşünüyoruz.
Anahtar Kelimeler:	Kendiliğinden birleşme, termodinamik dengeden uzak koşullar, karmaşık yapı ve davranışlar
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Rich complex behaviour of self-assembled nanoparticles far from equilibrium (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- No, complex is not complicated ? it is rather simple! (Yayılım - Uluslararası - Medyada Haber),

TÜBİTAK