

Keyifli Okumalar Dileriz

Binlerce kategoride milyonlarca PDF e-kitap, ders kitapları, dergiler ve romanlara platformumuz üzerinden ücretsiz ulaşabilirsiniz.

RESMİ WEB SİTEMİZ

<https://rantey.org>

Yedek ve Duyuru Kanallarımız

Sitemize erişim engeli gelmesi veya adres değişikliği durumunda aşağıdaki kanallardan güncel giriş adresine erişebilirsiniz:

- Telegram: <https://t.me/birkitapbir>
- WhatsApp Kanalımız : <https://whatsapp.com/channel/0029VbDHv8uE50Us4lvMoc0Y>

NANOTEKNOLOJİNİN ESASLARI

Jeremy Ramsden



ODTÜ YAYINCILIK

NANOTEKNOLOJİNİN ESASLARI

Jeremy Ramsden

Çeviren: Alper İnce



Nanotechnology
Jeremy Ramsden

©2009 Jeremy Ramsden

Nanoteknolojinin Esasları
ISBN: 978-605-4362-48-6



ODTÜ Geliştirme Vakfı
Yayıcılık ve İletişim A.Ş. Yayınları
ODTÜ Yayıcılık

©Tüm yayın hakları ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıcılık ve İletişim A.Ş.’nindir.
Yayıncının izni olmaksızın, hiçbir biçimde ve hiçbir yolla, bu kitabın içeriğinin bir bölümü
ya da tümü yeniden üretilemez ve dağıtılamaz.

Genel Yayın Yönetmeni
Levent Gönül

Çeviren
Alper İnce

Kapak Tasarımı ve Sayfa Düzeni
Emrullah Öz

1. Basım Ekim 2011
Sözkesen Matbaacılık

ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıcılık ve İletişim A.Ş.
Öveçler 1042. Cad. No: 57/1 Çankaya-ANKARA
Tlf.: (312) 480 15 97 – 480 15 98
Faks: (312) 480 15 99
E-posta: odtuyayincilik@odtuyayincilik.com.tr
İnternet: www.odtuyayincilik.com.tr

İÇİNDEKİLER

OKUYUCU REHBERİ	vii
ÇEVİRMENİN ÖNSÖZÜ	ix

BÖLÜM 1

NANOTEKNOLOJİ NEDİR?	1
1.1 Tanımlar	3
1.2 Nanoteknoloji Tarihi.....	6
1.3 Nanoteknolojinin Şartları	8
1.4 Daha Fazlası İçin	13

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİYE TEŞVİK	15
2.1 Malzemeler	17
2.2 Cihazlar.....	22
2.3 Sistemler	23
2.4 Minyatürleşmeye Yönelik Meseleler	24
2.5 Teşvik Edici Diğer Sebepler.....	25

BÖLÜM 3

ÖLÇEKLENDİRME KANUNLARININ NANOTEKLOJİYE

UYGULANMASI.....	27
3.1 Malzemeler	29
3.2 Kuvvetler	36
3.3 Cihaz Performansı	37
3.4 Tasarım.....	38
3.5 Daha Fazlası İçin	40

BÖLÜM 4

NANOMETROLOJİ	41
4.1 Nanoyapıların Görüntülenmesi	43
4.2 Görüntülemesiz Yaklaşımlar	46
4.3 Diğer Yaklaşımlar.....	47
4.4 Özbirleşimin Metrolojisi	51
4.5 Daha Fazlası İçin	52

BÖLÜM 5

NANOTEKNOLOJİNİN HAMMADDELERİ	53
5.1 Nanoparçacıklar	55
5.2 Nanofiberler	59
5.3 Nanoplakalar	60
5.4 Grafen-Bazlı malzemeler	61
5.5 Nanoparçacıkların Biyolojik Etkileri	63
5.6 Daha Fazlası İçin	66

BÖLÜM 6

NANOCİHAZLAR	67
6.1 Elektronik Cihazlar.....	73
6.2 Manyetik Cihazlar.....	76
6.3 Fotonik Cihazlar.....	77
6.4 Mekanik Cihazlar	78
6.5 Akışkanlı Cihazlar.....	79
6.6 Biyomedikal Cihazlar	80
6.7 Daha Fazlası İçin	82

BÖLÜM 7

NANOİMALAT	83
7.1 Yukarıdan-Aşağıya Yöntemler	86
7.2 Moleküler İmalat.....	87
7.3 Aşağıdan-Yukarıya Yöntemler	88
7.3.1 Biyolojik Büyüme.....	90
7.3.2 Biyopolimer Katlama	90
7.3.3 Özbirleşim	92
7.3.4 Özbirleşimli Tek Katmanlar	93
7.3.5 Alternatif Polielektrolit Çöktürülmesi	94
7.3.6 Yüzeye Parçacıkların Rastgele Eklenmesi	96
7.4 Moleküller Arası Etkileşimler	99
7.4.1 Yüzey Gerilimi Kavramı.....	99
7.4.2 Tek Maddenin Yüzey Geriliminin Deneysel Olarak Belirlenmesi	105
7.4.3 Islanma ve Kuruma.....	105
7.5 Daha Fazlası İçin	108

BÖLÜM 8

BİYONANOTEKNOLOJİ	111
8.1 Biyomoleküller	114
8.2 Biyolojik Moleküllerin Karakteristik Özellikleri.....	116
8.3 Biyolojik makinelerin Mekanizması.....	117
8.4 Biyolojik Motorlar	119
8.5 Kontrolün Maliyeti	122
8.6 Biyofotonik Cihazlar	124
8.7 Bir Yapı Malzemesi Olarak DNA	126
8.8 Daha Fazlası İçin	127

BÖLÜM 9

NANOTEKNOLOJİNİN YENİ ALANLARI	129
9.1 Kuantum Hesaplama ve Spintronikler	131
9.2 Nanotıp	134
9.2.1 İlaç Teslimatı	134

9.2.2 Biyoalgılayıcılar.....	135
9.2.3 Otomatik Teşhis	136
9.2.4 Sipariş Üzerine Sentez	137
9.3 Enerji	138
9.4 Üç Önemli Kavram.....	139
9.4.1 Nanolaştırma.....	139
9.4.2 Vastifikasyon	140
9.4.3 Algılayıcılaştırma	140
9.5 Daha Fazlası İçin	142

BÖLÜM 10

NANOTEKNOLOJİNİN ANLAMLARI	143
10.1 Heyecan	145
10.2 Tarafsızlık	147
10.3 Karşıtlık ve Şüphe	148
10.4 Geleceğe Karamsar Bir Bakış.....	151
10.5 Daha Fazlası İçin	152
DİZİN.....	153

OKUYUCU REHBERİ

Nanoteknoloji Çalışma Rehberi'ne hoşgeldiniz.

Genellikle, nanoteknolojinin (toprak mülkiyeti ve tarımdaki devrimlere paralel olarak gerçekleşen, belki de bu devrimlere yol açan) buhar makinası ve çeliğin işlenmesiyle 1750 civarlarında başlayan Sanayi Devrimi'ni takip eden bir sonraki teknolojik devrimin temelini oluşturduğu düşünülmektedir. Sanayi Devrimi toplum ve medeniyette her biri daha öncesinde medeniyet tarihinde yeni bir çağa öncülük eden Taş Devrimi, Tunç Devrimi ve Demir Devrimi'nin yarattığı gibi derin bir değişim oluşturdu. 19uncu yüzyılın sonunda elektriğin endüstriyel ölçekte kullanılabilir hale gelmesiyle (ve kablosuz iletişim gibi diğer yeniliklerin yolunu açmasıyla) beraber ikinci Endüstriyel Devrim başladı ve son zamanlarda da bilgisayarların ve internetin yaygın bir şekilde kullanılmasıyla tanımlanan Bilgi Devrimi'ni yaşamaktayız.

Bilginin işlenmesi için kullanılan büyük ölçekteki entegre devrelerin daha fazla gelişmesinin devre bileşenlerinin büyüklüklerinin nano ölçeğe (yani, birkaç on nanometreye kadar) indirgenmesine bağlı olduğu derecede, buhar makinaları ile enerjisi sağlanan dinamların elektriğin endüstriyel ölçekte üretiminde olduğu gibi Bilgi Devrimi de Nano Devrim haline dönüşmüştür. Ancak, nanoteknoloji beraberinde kendine özgü

zorlukları getirir, özellikle: (i) malzemenin atomik ölçekte ele alınması (ki nanoteknoloji tamamıyla bununla ilgilidir – bu “atomik ölçekte hassas mühendislik” ifadesinin bir eş anlamlısıdır) *niteliksel açıdan farklı davranışların* hesaba katılması gerektiği anlamına gelmektedir ve (ii) atomik ölçekte işlenmiş nesnelerin insanlar için kullanışlı hale gelebilmesi amacıyla, bu nesnelerin sayıca çok olması gerekmektedir ki bu *çok sayıda nesnenin ele alınması* problemini ortaya çıkarır.

Nanoteknolojinin pek çok farklı disiplini kapsayan doğasını azımsamamak gerekir. Bu durum araştırmacıları 21’inci yüzyıldakinden ziyade 19uncu yüzyıldaki bilim adamlarına daha aşına olan bir çalışma yöntemiyle çalışmaya zorlamaktadır. Nanoteknoloji araştırmalarında pek çok etkin olan alan, bilim adamlarının farklı bilim alanlarını anlamasını gerektirir. Bazen bu problem araştırmacılardan oluşan takımlar oluşturularak çözülmektedir, ancak bu takımın üyelerinin birbirleriyle etkin bir şekilde iletişim kurması da gerekmektedir. Bu çok disiplinliliğin kaçınılmaz bir sonucu da bu alanda çalışılan malzemelerin çok geniş bir aralıkta olmalarıdır. Bunun bir sonucu olarak, kitabın büyüklüğünü mantıklı sınırlar içinde tutmak amacıyla bazı konular nispeten eksik bir şekilde işlenmek zorunda kaldı, ancak nanoteknolojinin süregelen bu hızlı evrimi yüzünden kitapta pek çok konuda daha fazla detayın bulundurulması gereksiz hale gelecektir. Bundan kısmen mazur görüleceğimi umut ediyorum çünkü bu detaylar kısa sürede geçersiz hale gelecektir. Çok küçük âlemde temel keşifler yapılmaya şüphesiz ki devam edilecektir ve bu alanda gerçekleşecek olan keşiflerin teknolojiye yakınlığı düşünüldüğünde, bu keşifler şüphe götürmeksizin kullanışlı ürünlere dönüşecektir.

Orjinal literatüre ait referansları yalnızca orjinal makalenin çığır açan bir çalışma olduğunu veya bu makalenin okunmasının okuyucuyu aydınlatacağını düşündüğümde (ana metnin altında dipnotlar halinde) verdim. Her bölümün sonunda konuyla ilgili daha fazla detay hakkında bilgi edinmek isteyen herhangi birinin okuyabileceği otorite olarak kabul edilen bazı (çoğunlukla nispeten kısa olan) değerlendirme makalelerinin (ve birkaç kitabın) listesini ekledim. Bu listeler maddelerin genel özellikleri, elektrik ve manyetizma, optik, kuantum mekaniği vb. konular hakkındaki standart metinleri içermemektedir.

ÇEVİRMENİN ÖNSÖZÜ

Tarihe baktığımızda, insanoğlunun doğayı işleyebilme yetisi oranında medenileştiğini görmekteyiz. Bu yüzden eski çağların isimleri bile “taş devri, tunç devri vb.” gibi malzemelerle anılmaktadır. Bilim konusunda Avrupa’da yaşanan gelişmeler ve ardından 18. yüzyıl’da İngiltere’de yaşanan Endüstri Devrimi’nin ardından insanoğlu ile malzeme arasındaki ilişki daha öncesinde olmadığı kadar güçlendi ve uluslar arasındaki gelişmişlik farklarını da belirleyen temel etmenlerden biri olmaya başladı. Artık, bir ülkenin gelişmişliği doğa bilimlerindeki ve mühendislikteki gelişmişliğiyle ölçülür olmaya başlamıştı. 20. yüzyılın sonlarında ortaya çıkan yepyeni bir teknoloji bu insan-malzeme ilişkisini bugüne kadar hiç işlenmediği kadar büyük bir güçle işleme iddiası ile yola çıktı. Bu teknoloji maddeyi yapıtaşları olan atomları düzeyinde çalışabilmeyi, onları insanlığın ihtiyaçlarına göre bu ölçekte işleyebilmeyi mümkün kılacak olan nanoteknolojiydi.

Nanoteknoloji bu büyük vaatlerini daha ilk dönemlerinde bile gerçeğe dönüştürmeyi başardı. Kendi kendini temizleyen camlar, çizik tutmayan araba cilaları gibi gündelik hayatta kullanılan ürünlerden tutun da, kansere çare sunabilecek ilaç teslimat sistemlerine, yakıt pili ve güneş pili gibi insanlığın enerji problemini çözebilecek büyük icatlara kadar pek

çok umut verici gelişme nanoteknolojinin insanlığa henüz ilk aşamalarındayken açtığı kapılardan sadece bazılarıdır. Gelecekte çok daha fazlasının olacağı da aşîkârdır. Ulusların gelişmişlik düzeyinin de artık bu tip ileri teknolojilerinin gelişmişlik düzeyi ile ölçüleceğini ve bu konuda geride kalmış ülkelerin, her konuda geride kalacaklarını düşünmek zor olmayacaktır. Nanoteknolojinin önemini de göz önünde bulundurduğumuzda, nanoteknoloji adına bir ülkede yapılan ufağından büyüğüne her gelişme o ülkenin gelişimine katkıda bulunacaktır. Nanoteknoloji alanında ülkemizde Türkçe olarak yapılan yayımların az sayıda olması, bu konuda bilim adamları haricinde toplumun genelindeki bilinç düzeyinin düşük oluşu ve ülke olarak henüz kaçırmadığımız bir fırsat olan nanoteknolojinin gelişimi sürecinde daha ilk aşamalarda dünyadan geri kalıyor olduğumuzu görmem, beni bu konuyla ilgili bir katkıda bulunmaya teşvik etti. Prof.Dr. Jeremy Ramsden’ın eseri olan “Nanoteknoloji’nin Esasları” adlı kitabın elinizde tuttuğunuz bu Türkçe çevirisi bu teşviğın bir ürünüdür.

Bu eser sistematik bir şekilde nanoteknolojinin pek çok yönünü okurların gözleri önüne sermektedir. Yazar, Bölüm 1’de nanoteknolojinin ne olduğuna yönelik bazı temel tanımları ortaya koyuyor ve Batı medeniyetinin tarihsel gelişimi içinde nanoteknolojinin hangi noktada olduğunu anlatıyor. Sonrasında Bölüm 2’de günümüzde bilim adamlarını, şirketleri, daha da önemlisi toplumu hangi sebeplerin nanoteknoloji kadar küçük ölçekteki bir çalışma alanına teşvik ettiği teknik anlamda inceleniyor. Bu ölçekte çalışmanın malzemelerin işlenmesi üzerindeki etkisi Bölüm 3’te incelenirken, bu kadar küçük ölçekte hangi araçlarla ve hangi yöntemlerle çalışıldığı Bölüm 4’te, hangi malzemelerle çalışıldığı ya da bu süreçlerin sonucunda hangi malzemelerin ortaya çıktığı ise Bölüm 5’te anlatılmaktadır. Kitabın ilk yarısını oluşturan ilk 5 bölümde nanoteknolojinin bir anlamda arka planı anlatılıyor, kitabın ikinci yarısındaki 5 bölümde, nanoteknolojinin uygulamalarına, ürünlerine ve sonuçlarına odaklanılmaktadır. Elektronik alanındaki uygulamalara Bölüm 6’da, nanoteknolojinin hâlihazırdaki imalat yöntemlerine getirdiğı yeniliklere Bölüm 7’de, biyoteknoloji alanındaki uygulamalara Bölüm 8’de, nanoteknolojinin en yeni alanlarındaki gelişmelere Bölüm 9’da ve toplumun

nanoteknolojiye yönelik farklı bakış açılarına, başka bir deyişle nanoteknolojinin sosyal anlamda yarattığı imgelere Bölüm 10'da yer verilmiştir.

Bu kitabın hazırlanması sürecinde yönlendirmeleriyle bana yardımcı olan hocam Prof.Dr. Şakir Erkoç'a, sürecin tamamında yanımda olarak bana destek veren Hilal Ezgi Toraman'a ve kitabın çevirisinin kontrolü sürecinde yardımlarını eksik etmeyen Sibel Kurt'a teşekkürü bir borç bilirim.

Alper İnce

BÖLÜM 1

NANOTEKNOLOJİ NEDİR?

NANOTEKNOLOJİ NEDİR?

1.1 Tanımlar

Nanoteknoloji'nin tanımını kısaca hatırlayalım: Nanoteknoloji, “malzemelerin, cihazların ve sistemlerin nano ölçekte şeklini ve ebatlarını kontrol ederek tasarımının, karakterizasyonunun, imalatının ve uygulamasının yapılmasına” verilen isimdir.¹ Nanoölçek günümüzde 1 ile 100 nanometrelik uzaklığı kapsayan aralık olarak kabul edilir.² Nanoteknolojinin bundan biraz daha farklı başka bir tanımı da şu şekilde verilebilir: Nanoteknoloji “*esasen* yeni özellikler ve işlevlere sahip malzemeler,

¹ E. Abad et al., NanoDictionary. Basel: Collegium Basilea (2005).

² Bu ölçek (ve aslında tanımlar) günümüzde evrensel bir terminolojiyi geliştirmeyi hedefleyen Uluslararası Standartlar Örgütü'nün (ISO) tartışma konuları arasında bulunmaktadır.

cihazlar ve sistemler üretebilmek amacıyla maddenin nano ölçekte planlı ve kontrollü işlenmesi, hassas ölçümü, modellenmesi ve üretimi”dir. Diğer bir yaygın ifade ise “nanometre ölçeğinde en az bir boyutta *işlevsel* bir *düzene* sahip malzemelerin, cihazların ve sistemlerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması şeklindedir. Amerikan Foresight Enstitüsü’nün yaptığı tanım ise şu şekildedir: “Nanoteknoloji maddenin yapısının, kullanışlı ve *özgün* özelliklere sahip yeni malzeme ve cihazlar üretmek için kontrol edilmesine yönelik gelişmekte olan bir grup teknolojiye verilen isimdir.” Kontrol üzerindeki vurgu şu noktada özellikle önemlidir: Kontrol kabiliyeti nanoteknolojiyi kendisi ile kıyaslanan kimyadan ayrılan özelliktir: Kimyada hareket, göz önünde bulundurulmuş atomlar ve moleküllerin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yer alması koşuluyla esasen kontrolsüz ve rastgeledir. İstenen kontrolü elde edebilmek için, rastgele olmayan, özel ve *ataktik* bir ortamın olması gereklidir. Ataktik ortamların uygulamada nasıl sağlanabileceği konusu hâlâ sıkı bir şekilde tartışılmaktadır.³

Nanoteknolojinin çok kısa ve öz bir tanımı “atomik hassaslıkta mühendislik” olarak yapılabilir.

Ancak, bazı nanoteknoloji uzmanlarının insan eliyle yapılan küçük boyuttaki ürünleri değerlendirmekten kaçınmak suretiyle üzerinde ısrarla durdukları “temelden kazanılan yeni özellikler”, “yenilik” ve “özgünlük” gibi yönleri de göz önünde bulundurmalıyız.

Başka bir tartışmalı konu ise “nanoteknoloji” mi yoksa “nanoteknolojiler” mi denmesi gerektiği konusudur. İkincisinden yana olan görüş nanoteknolojinin birbirinden ayrı olan farklı çeşitlerde pek çok teknolojiyi kapsadığı yönündedir. Ancak “nanoteknoloji” ifadesini kolektif bir anlamda kullanmak için hiçbir neden görünmemektedir çünkü bu kapsamdaki farklı teknoloji türlerinin tamamı atomik ölçekte kontrol noktasında bir araya geliyor (getirilmek için çabalıyoruz).

Tanımları biraz daha detaylandırarak, nanoteknolojiyi en az üç hayali eksen üzerine yayabiliriz:

³ Ör., F. Scott et al., NanoDebate. Nanotechnology Perceptions 1 (2005) 119-146.

1. Artan karmaşıklık açısından elle tutulabilir nesneler eksen: *Malzemeler, cihazlar ve sistemler*. “Akıllı” malzemeler gibi ürünlerin bu üçü arasındaki sınırları aşılabildiğini de göz önünde bulundurmak gerekiyor.

2. Bu eksen küçük ebatlarından kaynaklanan özelliklere sahip (örneğin; aynı kimyasal bileşime sahip yığın nesnelerin özelliklerinden farklı olması gibi özellikleri) pasif, statik nesneler (nanoparçacıklar gibi) ile başlar. Aktif cihazlar ile (örneğin; enerjiyi dönüştürebilen, bilgiyi saklayabilen veya durumunu değiştirebilen) devam eder – yani, aktif cihazların dinamik özellikleri açıkça değerlendirilmektedir. Eksen üzerinde daha ileride, daha kapsamlı ve daha fazla karmaşıklığa sahip, örneğin gelişmiş bilgi işleme gibi yetenekleri olan cihazlar bulunmaktadır. Eksenin sonunda, aynı zamanda da atomik hassaslıkta imalat (AHI) olarak adlandırılan imalat yöntemleri (yani, nanoimalat), başka bir ifadeyle süreçler ve çeşitli karmaşık cihaz ve prosedürler derlemesi olan nanometroloji bulunmaktadır. Bunlar bazen tam bir sürdürülebilir nanoimalat dizisi anlamına gelen “üretken nanosistemler” şemsiyesi altında da değerlendirilir.

3. Bu eksen, *doğrudan* nanoteknoloji ile başlamaktadır: Nanoölçekte yapılandırılmış malzemeler (nanoparçacıklar dahil), nanoölçekte bileşenlere sahip cihazlar, vb. ve nanoölçekte ayrı ayrı devre bileşenleri olan çok büyük ölçekteki entegre devrelere dayalı güçlü bilgi işlemcileri gibi nesneleri kapsayan *dolaylı* nanoteknoloji ile devam eder ve mühendislik süreçlerinin (ve biyolojik olanlar da dahil diğer süreçlerin) onları daha iyi anlamak için nanoölçekte detaylı araştırılması anlamına gelen *kavramsal* nanoteknoloji ile biter.

Aktif cihazlar bağlamında, bu cihazları örneğin elektronlar, fotonlar veya sıvı malzemeler gibi genellikle üzerinde çalıştıkları ortama göre sınıflandırmak kullanışlı olacaktır. Bu yüzden, *moleküler elektronik* diye bir alan mevcuttur ve bu alanda silikon gibi yığın malzemelerden küçültülerek üretilen tek elektronlu cihazlar bulunmaktadır. *Nanofotonikler* özellikle de tek tip bilginin işlenmesi söz konusu ise düzlemsel optik dalga kılavuzlarını ve fiber optikleri içeren geniş kapsamlı bir terim olarak sıklıkla kullanılır. *Nanoakışkanlar* ise kimyasal tepkimeleri gerçekleştirmek için uzun zamandır kullanılan mikromikserlerin daha küçük versiyonlarını kapsayan bir alandır. Ancak bu sınıflandırma pek de kullanışlı değildir çünkü pek çok cihaz birden fazla ortamda kullanılmaktadır: Ör-

neğın, *nanoelektromekanik* cihazlar elektronik olarak tuşa basma (açma, kapama) işleminin gerçekleştirilmesine yönelik bir yol olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır, *optoelektronik* kontrol ise fotonik olarak tuşa basma (açma, kapama) işlemini gerçekleştirmeye yönelik popüler bir yoldur ve fotokimya ise minyatürleştirilmiş reaktörlerde hem nanofotonikleri hem de nanoakışkanların kullanımını içerir.

1.2 Nanoteknoloji Tarihi

Bu konuda sıklıkla Richard Feynman'ın (o zamanlar çalıştığı yer olan) Caltech'te 1959'da yaptığı bir konuşmaya atıfta bulunulur. Richard Feynman "Aşağıda daha çok yer var" başlıklı konuşmasında, (büyük boyutlara sahip olan makinalara benzer işlemler yapan) daha küçük makinalar için bileşenler üreten daha da küçük makinaların bileşenlerini üretebilme kabiliyetine sahip makinaları öngördü ve ona göre bu işlem atomik boyutlara erişilene kadar sürdürülecekti. Bir inç büyüklüğün 64'te birini geçmeyecek toplam büyüklüğe sahip ve çalışan bir elektrik motoru üreten ilk kişiye 1000\$ lık bir ödül vaat ettiğinde, kısa bir zaman sonra bir öğrenci kendisine tanımlanan kriterleri sağlayan geleneksel tasarıma sahip (saatçilerin kullandığı tekniği kullanarak) büyük bir çabayla elle monte edilmiş bir elektrik motoru sununca cesareti kırıldı.

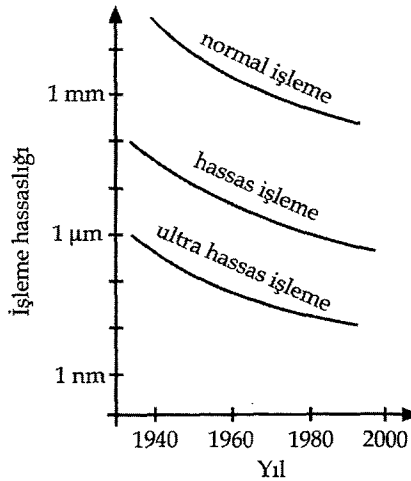
Daha sonrasında, Feynman'da, Eric Drexler tarafından detaylandırılan bir kavram olan montajcı fikrinin tohumlarını görmekteyiz.⁴ Montajcı sadece nanoyapılı malzemeleri üretmekle kalmayan, aynı zamanda da diğer makinaların kopyalarını üreten evrensel bir montaj makinasıdır. İlk montajcı büyük bir zahmetle atom atom inşa edilecek ve bu gerçekleştiğinde, çalışan yapıların sayıları üstel olarak büyüyecek ve yeterince büyük bir sayıya ulaşıldığında, evrensel imalat kabiliyetiyle beraber nano çağ da gelmiş olacak.

Nanoölçeğe bayağı farklı bir yaklaşım hassas mühendisliğin mikroskobik dünyasından başlamakta ve ultrahassas mühendisliğe doğru dere-

⁴ K.E. Drexler, Molecular engineering: moleküler işleme için yaygın kabiliyetlerin gelişimine yönelik bir yaklaşım. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 78 (1981) 5275-5278.

celi bir şekilde ilerlemektedir (Şekil 1.1). “Nanoteknoloji” ismi ilk kez Norio Taniguchi tarafından 1983’te bu sürece bir alt limit getirmek amacıyla ortaya konmuştur.⁵ Günümüzde var olan ultra yüksek hassas mühendislik birkaç nanometrelik pürüzlülüğe sahip yüzey cilasını elde edebilmektedir. Yarı iletken işleme endüstrisindeki durmak bilmeyen minyatürleşme bu trendi yansıtmaktadır. On yıl önce mikrometre alanına odaklanılıyordu. Daha küçük girinti çıkıntılar mikrometrenin ondalık kesirleri olarak tanımlanmaktaydı. Şimdi tanımlama ve üretim on nanometreler cinsinden yapılmaktadır.

Nanoteknolojiye üçüncü bir yaklaşım özbirleşim temellidir. Özbirleşime gösterilen ilgi bir yandan Drexler montajcılar kavramının yakın bir gelecekte gerçekleşmesini olanak dışı bırakacak gibi görünen üretim zorluklarından, diğer bir yandan da ultra yüksek hassas yaklaşımın getirdiği büyük maliyetten dolayı ortaya çıkmıştır. Özbirleşim fikrinin kaynağı, bir test tüpünde karıştırılan ve çalkalanan bakteriyofaj virüslerinin, kendiliğinden işlevsel bir virüs oluşturacak şekilde birleşecek olan önceden bir araya gelmiş parçalardan (baş, boyun, bacaklar) oluştuğunu fark eden virologların çalışmalarından geliyor gibi görünmektedir.



Şekil 1.1 İşleme Hassaslığının Evrimi (Norio Tanaguchi)

⁵ N. Taniguchi, On the basic concept of nanotechnology. *Proc. Intl Conf. Prod. Engng Tokyo, Part II* (Jap. Soc. Precision Engng).

Nanoparçacıklar: Genellikle pasif nanoyapılar başlığı altında sınıflandırılır. Günümüzde, nanoteknolojinin ticari öneme sahip neredeyse tek parçasını temsil etmektedir. Ancak, yeni olmadıkları için nanoteknolojiyi gerçekten temsil edip etmedikleri de bazen sorgulanmaktadır. Örneğin, Hollandalı cam ustası John Utynam 1449'da İngiltere'de nanoparçacıklı altın kullanarak renkli vitray cam ürettiği için kendisine patent verildi; İsviçreli tıp doktoru ve kimyager von Hohenheim (Paracelsus) altın nanoparçacıkların hazırlanmasını gerçekleştirdi ve 16'ncı yüzyılın ilk başlarında bazı hastalıklardan zarar gören hastalara bu altın nanoparçacıkları uyguladı. Nanoparçacıkların kimyasal yollarla üretimi 19'uncu yüzyılın ortasından beri net bir şekilde ortaya konmuştur (ör., Thomas Graham'ın demirli hidroksit nanoparçacık üretmeye yönelik yöntemi). Wolfgang Ostwald ABD'de bu konu hakkında yaygın bir şekilde dersler veriyordu ve bu dersleri çok başarılı bir kitap olan "Die Welt der vernachlassigten Dimensionen" (1914'te basıldı) adlı kitapta bir araya getirdi. Pek çok üniversitenin en azından 20'inci yüzyılın ortasına kadar koloit kimyası bölümleri vardı, ancak sonrasında bu konu nanoteknolojinin bir parçası olarak tekrar hayata dönene kadar bir moda olmaktan çıktı.

1.3 Nanoteknolojinin Şartları

Bilimsel devrimler. İnsanın gelişimi teknolojinin kırılma noktalarıyla belirlenir. Teknolojiler (örneğin, hayat tarzlarından ziyade) birbirini ardına gelen dönemlere isimlerini verecek kadar önemlidir: Avlanma, pastoralizm, tarım, şehirleşme vb. devri yerine Taş Devri, Tunç Devri, Demir Devri gibi. Hayat şeklimizdeki en belirgin değişiklik muhtemelen 18'inci yüzyılın ortasında Britanya'da başlayan Endüstriyel Devrim tarafından getirildi. Endüstriyel Devrim 19'uncu yüzyılın ortasında Britanya'da tüm gücüyle yaşanıyordu ve bu devrim ilk başta baştan savma bir şekilde yaşansa da, sonrasında Avrupa'da, Kuzey Amerika'da ve başka yerlerde hızla tam gücüne ulaştı. Endüstriyel Devrim'in yerini yüksek hızlı elektronik dijital bilgisayarlara dayanan bir şekilde bilginin toplanması, depo-

lanması, geri çağırılması ve analizinde daha öncesinde hiç olmayan bir yeteneğin artık mümkün hale gelmesi ile tanımlanan Bilgi Devrimi aldı. Şu anda hâlâ o dönemin içindeyiz, ancak sıradaki devrim ufukta çoktan görünmeye başladı ve bu devrim Nano Devrim olarak görünmektedir.

Bu devrimler hakkında dikkate değer birkaç şey vardır. İlk şey, yeteneklerdeki üstel artıştır. Bu bazen kabul edilmesi zor birşeydir çünkü üstel bir fonksiyon yeterince küçük bir aralıkta incelendiğinde lineerdir ve eğer teknoloji (ya da teknolojik bir devrim) birkaç neslin gözleri önüne serilecekse, bireysel algılar lineerliğe yönelik olumsuz etkilenmeye eğilimli olacaktır. Mevcut verinin empirik açıdan incelenmesi her ne kadar sonsuza kadar sürmese de üstel gelişimin buradaki kural olduğunu göstermektedir (Ray Kurzweil bu konuda pek çok örnek topladı ve günümüzde buna muhtemelen en iyi örnek Moore yasasıdır) ve bu gelişim sonunda yatay hale gelmektedir. İkincisi, öncü bir teknolojik sıçrama çok sıklıkla sonrasında gelecek bir sıçramaya ön ayak olmaktadır. Örneğin, demir işçiliğinde beceri ve bilginin arttırılması Endüstriyel Devrim'in ayırıcı özelliği olan buhar gücünün ve çeliğin başarısı için önemlidir. Endüstriyel Devrim de sonunda Bilgi Devrimini gerçekleştirmek için gereken entegre elektronik devrelerin büyük ölçekte seri üretimine yönelik yeteneği geliştirdi.

İnsanlar neden gelecek teknolojik devrimin nanoteknolojininki olacağını düşünüyor? Çünkü teknolojiye bir kere hâkim olursak, nesneleri "aşağıda" üretmenin avantajları o kadar ezici olacak ki bu teknoloji nesneleri üretmeye yönelik bütün teknolojilere üstün gelecek. Demir üretimi ve işleminde ustalaşıldığında, kimse bronzdan büyük, güçlü nesneler üretmeyi düşünmüyordu, kimse de günümüzde elektronik hesap makineleri varken sürgülü hesap cetveli kullanmıyor.

Nanoteknolojinin avantajları nelerdir? Bu avantajlar minyatürleştirmeyi, malzeme özelliklerinin yeni kombinasyonlarını ve evrensel bir imalat teknolojisini takip etmektedir.

Minyatürleşmenin kendine özgü faydalarına bir örnek de cep telefonudur. Cep telefonu kavramı 1950'lerde geliştirildi ancak ihtiyaç duyulan devrelerin boyutu o günün teknolojisi (termiyonik vanalar) kullanılarak

yapılıydı, çok katlı bir bina kadar yer kaplayabilirdi. Karbon nanotüp-lerle üretilmiş malzemeler çok hafif, çok dayanıklı, transparan olabildiği gibi, elektriksel iletkenliğe de sahip olabilir. Montajcılara dayanan evrensel imalat (kişisel nanofabrikalar), insanların ihtiyacı olan pek çok ürünün bir enerji kaynağı ve asetilenden üretilmesini mümkün kılacaktır.

Nano Devrimi gerçekleştirilmeye ne kadar yakınız? Devrelerin minyatürleştirilmesi çoktandır bayağı ilerledi. Günümüzde bileşenler ve çipler on nanometreler ölçeğinde girinti ve çıkıntılarla üretilebiliyor. Seri üretilen entegre devreler sayesinde üretilebilen güçlü kişisel bilgisayarların geniş anlamda yayılması gerçekleşmeden internete erişimi hayal etmek mümkün değil. Karbon nanotüp bazlı malzemeler çoğunlukla hâlâ deneysel aşamadır. Ancak, karbon nanotüp prototipleri üretildi ve bu konudaki zorluklar aşılabılır gibi. Montaj temelli nanoimalat hâlâ gelecekte bir şekilde gerçekleşecek gibi görünüyor. Yapılabilirliği göstermek için genellikle biyolojik sistemlerle beraber, bilgisayar simülasyonları da yapılabilir (ör., gerçekte bütün hayat formlarında bolca bulunan yaygın enzim olan ATPaz'ın kalbinde yer alan birkaç nanometre çapa sahip döner motorlar bilgisayar simülasyonları ile gösterilir). Ancak, atomik hassaslıkta birleşimi gösteren gerçek deneyler hâlâ ilkel aşamadır.

Nanoteknolojinin faydaları ne olabilir? Geçen birkaç yılda yayımlanan raporlar nanoteknoloji ve nanoteknolojinin getireceği faydalar hakkında heyecanlı raporlardır. Ancak, bu raporlarda verilen örneklerin çoğu, nispeten önemsiz bir doğaya sahiptir ve bir devrim oluşturmak için yeterli sıçramayı gösteren yenilikleri temsil ediyor gibi görünmektedir. Böylece, kirlenmeye direnç gösteren tekstillerin, kir çıkartabilen nanoparçacıklı fotokatalizörleri kullanan kendini temizleyen camların (Şekil 9.3); morötesi ışığı saçmadan etkin bir şekilde filtreleyen ve böylece şeffaf hale gelen nanoparçacık temelli güneş kremlerin; karbon fiber ile veya karbon nanotüp kompozitlerle üretilmiş daha hafif ve güçlü tenis raketlerinin ve bunun gibi birçok ürünün nano boyutta yapılandırılması zaten gerçekleştirilmişti. Bu gelişmelerin hiçbirinin medeniyetin gelişimi açısından devrimsel olduğu söylenemez. Endüstriyel Devrim, ürünlerinin

muazzam büyüklüğünden dolayı çok net bir şekilde gözle görünürdür: Dev köprüler (ör., *Forth köprüsü*), dev buhar gemileri (ör, *Great Eastern*) ve en büyüğü, eğer tüm ağ tek bir büyük makine olarak ele alınırsa demiryolu. Ve bu inşaatlar için gereken çelik, dev çalışmalarla üretildi; örneğin modern bir kimyasal tesis veya araba motoru fabrikası orta boyda bir kasabanın alanını kaplayabilir. Tam tersine, nanoteknolojinin ürünleri, tanımı itibariyle, çok küçüktür. Montajcılar tek başlarına çıplak göz için görünmezdir. Ancak, tabii ki, montajcılar tarafından üretilen ürünler binalarımızın inşa edileceği ultra hafif, güçlü malzemeler gibi gözle görünebilir ve yaygındır.

Nanoişlemciler sınıfına giren mikroişlemciler dolaylı nanoteknolojinin bir göstereimidir ve internet sağlayıcılarının (ve internetin) ve cep telefonlarının aynı anda her yerde bulunmasının sebebidir. Bu bilgi işlemcilerinin etkisi onları yöneten algoritmaların kapsamlılığından ziyade çok yüksek hızda çalışmalarındandır. Hastalıkların teşhisinden gözetlemeye kadar pek çok iş beyinlerimizin hızla ve bir süreliğine hiç çaba göstermeden yapabildiği birşey olan kendini tekrarlayan desenlerin algılanmasını içerir ancak dijital bir işlemci için bu işlemin yapılması uygun bir forma indirgenen çok sayıda mantıksal adımı gerektirir. İyimsen gözlemciler “otomatik muhakemenin” bu dikkatsizliğine rağmen, yapay zekânın sonunda insanlarınkine üstün geleceğini tahmin ediyorlar – bu Kurzweil’in “tekillik” olarak adlandırdığı kavramdır. Diğerleri bunun bir daha asla olmayacağını tahmin ediyordu. Tekillik kesinlikle tam olarak devrimseldir ancak her ne kadar Nano Devrim teknolojiyi mümkün kılan gerekli şeyleri sağlasa da, tekillik Nano Devrimin olduğu kadar Bilgi Devriminin de bir ürünüdür.

Kavramsal nanoteknoloji dünyayı atom veya molekül noktasından bakarak detaylıca incelemeyi içerir. Tıpta bu, hastalıkların biyokimya kurulduğundan beri üzerinde çalışılmakta olan ve şimdi DNA molekülü ve türevleri ile ilintili olan hastalıkların bütün yönlerini kapsayan moleküler temelinin bulunması anlamına gelir. Nanoteknolojinin temsil ettiği büyük bilgi ilerlemesi hakkında şüphe bulunmamaktadır. Ancak, nanoteknoloji 11inci yüzyıldan itibaren kurulan Avrupa Üniversitelerinde başlayan ve gerçekten algılanabilir bir devrim oluşturmamaya kadar

aşamalı ve sürekli olan daha genel bir bilimsel devrimin bir parçasıdır. Bunun da ötesinde, sentetik sistemler yaklaşımında ısrar etmek suretiyle esasen analitik olan atomik bakış açısındaki (ya da nano ölçeğindeki) indirgemeci örtülülüğü de her zaman dengelemek gereklidir. Nanoteknoloji Üretken Nanosistemler aracılığıyla bunu başarabilirdi çünkü tek bir montajcı tarafından üretilen küçük nesneler insanın hizmetine sunulabilecek kadar makroskopik nesnelere dönüştürülmeliydi.

Nanoteknoloji çağdaş insanlığın büyük ve acil problemlerini çözme konusunda yardımcı olabilir mi? Her ne kadar sıralandığında sırası hakkında bir miktar tartışma yaratacak olsa da, pek çok insan hızlı iklim değişikliklerini, çevresel bozulmayı, enerjinin tükenmesini, istenmeyen demografik trendleri, gıda yetersizliğini ve nükleer gücün kullanımın yaygınlaşmasını en büyük zorluklar arasında sayacaktır. Bu bakış açısından bakıldığında, nanoteknoloji eğer niteliksel olarak derecelendirilebilecek kadar büyük bir niceliksel değişim yaratırsa, devrimsel olarak sayılabilecek teknolojik bir sürecin devamı olduğu düşünülebilir. Örneğin, üretilen ürünlerin atom atom montajı ve iskartaya çıkartılanların da benzer bir prensiple sökülebileceği, böylece atık probleminin (ve beraberinde gelen çevresel kirliliğin) ortadan kalkacağı anlamına geliyor. Nanoölçeği daha iyi anlamak sonunda bizim yapay ışık elde etme sistemleri yaratmamıza izin verecek, böylece muhtemel bir enerji kıtlığı sorunu ortadan kalkacak. Eğer neredeyse herşeyin imalatı yerleşirse, (çevresel bozulmaya büyük ölçekte katkı yapan diğer bir etken) malların nakliyesinin maliyeti de hemen hemen sıfıra inecek. Yerleşmiş enerji üretiminin de benzer sonuçları olacak. Ancak, böylesine koşulların gerçekleşmesi hiçbir şekilde kaçınılmaz olan kişisel nanofabrikaların veya ona benzer birşeyin gelişimine bağlıdır. Nanorobotlar muhtemelen buna göre gerçekleşmeye daha yakınlar. Yorulmak bilmeksizin vücudumuzda dolaşacak olan nanorobotlar hayatlarımızı neredeyse sonsuza kadar uzatabilecekler mi? Ve bunun sonuçları ne olacak?

Nanobilim. Böyle bir terime gerçekten ihtiyaç var mı? Nanobilim bazen “temelde yatan teknoloji” olarak tanımlanır. Ancak bu, aslında biyoloji, kimya, fizik veya “moleküler bilimlerdir”. Nanoteknoloji, nanoölçek-

te yeni olan işlevsel nesneleri tasarlama ve üretmenin *teknolojisi*dir ve aslında *bilim* bu ölçek ve daha küçüklerinde uzun zamandır çalışmaktaydı. Kimse yeni fiziğin esasen nanoölçekte ortaya çıktığını iddia etmiyor; bundan ziyade, bu, bu ölçekte kendilerini gösteren ve yeni teknolojiyi oluşturan fenomenlerin kombinasyonlarıdır. Böylece “nanobilim” terimi bu anlamda kullanıldığında tamamıyla yersiz görünmektedir. Ancak, nanobilimin kavramsal nanoteknolojinin eş anlamlısı olarak kullanışlı bir anlamı vardır: Orta ölçeğe yakınlaştırma bilimi anlamında. Bir proteinin tanımının bir amino asit zinciri olarak yapılması buna iyi bir örnektir. Orta ölçekte, kimse dahili yapının (atomik ve atom altı düzeylerde) detaylarını araştırmaya ihtiyaç duymayacaktır.

1.4 Daha Fazlası İçin

- K.E. Drexler, *Engines of Creation*. New York: Anchor Books/Doubleday (1986).
- R.Feynman, *There's plenty of room at the bottom*. *Miniaturization*'ın içinde (ed. H.D. Gilbert), pp. 282-296. New York: Reinhold (1961).
- R.Kurzweil, *The Singularity is Near*. New York: Viking Press (2005).
- J.J. Ramsden, *What is nanotechnology? Nanotechnology Perceptions 1* (2005) 3-17.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİYE TEŞVİK

NANOTEKNOLOJİYE TEŞVİK

Bu bölümde, çok küçük nesnelerin neden üretilmek isteneceği sorusuna Bölüm 1’de anlatıldığı gibi “malzemeler, cihazlar ve sistemler” eksenleri üzerinden bir cevap arayacağız.

2.1 Malzemeler

Etrafımızdaki malzemelerin çoğu kompozittir. Odun gibi doğal malzemeler fazlasıyla düzenlidir ve yapıları çok karmaşık prensiplere dayanmaktadır. Odunun yapısal açıdan temel birimi glikoz şekerinden yapılan bir polimer olan selülozdur ancak selüloz tek başına dayanıklı olmayan,

gevşek bir çatı oluşturur (pamuk veya suni ipeği düşünün) , bu yüzden ona dayanıklılık ve katılık vermek için katı bir ortam içinde birbirlerine yapıştırılmalıdırlar. Bu çok halkalı aromatik molekül olan lignin tarafından sağlanır. Tasarım prensibi, güçlendirilmiş betonun tasarım prensibi-ne benzemektedir: Burada da çakıl ve çimentodan oluşan kompoziti çelik çubuklar güçlendirmektedir.

Çok işlevli bir madde yaratmak amacıyla her bir bileşenin istenen özelliklerini birleştiren kompozit bir malzeme oluşturmak için farklı özelliklere (mekanik, elektriksel, manyetik, optik ve bunun gibi farklı özellikler) sahip iki veya daha fazla saf maddeyi birleştirme prensibi bir milenyumdan fazla zaman içerisinde, muhtemelen çoğunlukla deneme ve yanılma yoluyla geliştirilmiştir. Tipik olarak, sonuçları da, ilk tahmine göre (olumlu özelliklerin birbirine eklenmesi anlamında) ekleyici olacaktır. Böylece malzemeler ve özelliklerinin toplamalarını şöyle yazabiliriz:

	Selüloz	Yüksek Gerilme Direnci	Kendi Kendini İtme
+	lignin	zayıf	yapışkan
=	odun	kuvvetli	yapışkan

Deneyisel bilgi, bu bilginin yoksunluğu durumunda yapılan bir işlemin ardından zayıf dirençli ve itici özelliklere sahip bir malzeme ile de sonuçlanabilecek bir durumda, bu olumsuz özelliklerden ziyade istenen özelliklerin ön plana çıktığı kullanışlı kombinasyonlar seçmek için kullanılmaktadır. Geniş ve büyümekte olan deneyisel bilgi birikimi, günümüzde moleküler ölçekteki kuvvetlerin de içine katıldığı temel bilgiler ile destekleniyor ve genişletiliyor. Bu örnekte de, yapışkan bir ortama yerleştirilmiş güçlü fiberler *motif*inden geniş bir şekilde faydalanılmaktadır, nitekim buna verilebilecek diğer örnekler ise cam fiber ve karbon fiber ile güçlendirilmiş polimerlerdir.

Esasen, nanoteknolojinin bu çabaya olan katkısı “dünyayı atom atom şekillendirme” ruhuyla bu çabayı en üst düzeye taşımasıdır.⁶

⁶ ABD Ulusal Bilim ve Teknoloji Konseyi Komitesi’nin öncülüğünde 1999 yılında hazırlanmış bir nanoteknoloji raporunun alt başlığıdır.

Bir kimyagerin özenle hazırlanmış çok işlevli bir molekülü sentezlemeyi denemesinden ziyade, malzeme alanında çalışan nanoteknoloji uzmanı çok işlevliliği gerçekleştirmek için farklı atomları yan yana koymayı hedeflemektedir. Bu yaklaşıma mekanosentetik kimya veya bu yaklaşımın büyük ölçekli endüstriyel uygulamasında, moleküler imalat adı verilmiştir. Schweizer ve Eigler "IBM" logosunu⁷ oluşturmak için nikel bir yüzey üzerinde duran zenon atomlarının yerlerini yeniden düzenledikleri meşhur deneylerinde, bu yönde atılan ilk adımı ortaya koydular. Sonrasında, bu alanda çok yoğun bir faaliyet gerçekleşti ancak kimyanın temel kavramlarını göz önünde bulundurmaksızın atomların rastgele kombinasyonlarının hangi noktaya kadar bir araya getirilebileceği ve nanoölçekteki bu sürecin, malzemelerin makroskobik miktarlarını sağlayabilecek büyüklüğe getirilip getirilemeyeceği hâlâ belirsizdir.

Nanomalzemeler alanında son zamanlardaki en göze çarpan başarılarından biri mekanosentez yoluyla tamamen yeni malzemelerin yaratılmasında değil (ki bu hâlâ gerçekleştirilememiş bir hedeftir) karışım süreçlerinin çok daha tekdüze olan dünyasında yaşanmıştır. Örneğin, aşınma direncine sahip kaplamaların elde edilmesi için yumuşak polimer ortama sert parçalar katılmaktadır. Atom temelli mekanosentezde olduğu gibi, sonuçları da, ilk tahmine göre, ekleyici olacaktır. Böylece bir kez daha şöyle bir toplam yazabiliriz:

	Polipropilen	Esnek	Transparan
+	titanyum dioksit	katı	opak
=	ince film kaplama	esnek	opak

Aslen bu işlem pek yeni sayılmaz. Bir ortam maddesi içinde (yapıştırıcı) pigment parçacıklarından oluşan bir karışım olan boya binlerce yıldır üretilmektedir. Burada yeni olan şey, nanoparçacıklı katkı maddesine gösterilen aşırı özendir. Günümüzde bu maddenin özellikleri istenen uygulamaya yönelik hazırlanabilir. Eğer bir karışımın bileşenlerinden biri, örneğin nanoparçacık veya nanofiber gibi bilinen bir nanomadde ise, karışımı bir nanomalzeme olarak tanımlamak akla yatkındır.

⁷ E.K. Schweizer and D.M. Eigler, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature (Lond.)* 344 (1990) 524-526.

Terminoloji. Kamuya Açık Tanımlamalar’a (PAS) göre 136:2007,^a bir nanomalzeme nanoölçekte boyutları olan bir veya daha fazla harici boyuta sahip veya nano ölçekte yapılandırılmış bir malzeme olarak tanımlanır. Bu bağlamda, “Nano-nesne” (PAS’a göre 136:2007 nanomalzeme kelimesinin eş anlamlısıdır) kelimesini ilk anlamıyla saklı tutmak daha mantıklı görünmektedir. Bu tanım nanoparça-cıklar, nanoçubuklar, nanotüpler, nanoteller ve buna benzer malzemeleri içermektedir. Prensipite, ultra ince kâğıt da bu tanıma dahil edilmektedir. “Nanoyapılandırmış” ifadesi “nanoölçekte bir veya daha fazla boyutu olan ardışık elemanlardan oluşan bir yapıya sahip” olarak tanımlanır. Bu tanım belki de içinde *planlanmışlık* fikrini de bulundurmak suretiyle güçlendirilmelidir. Kullanımı uygun bir şekilde “atom atom” işlenmiş malzemelerle sınırlandırılmaktadır. Bir yığın içindeki nanoparçacıklar birbirlerine komşudur ancak bu yığın mühendislik anlamında şekillendirilmemiştir bundan dolayı bir nanoparçacık tabakası bir nanomalzeme değildir. Bir ortamda nano-nesneleri karıştırmak yoluyla üretilen maddeler nanokompozitler olarak adlandırılmalıdır. “Nanomadde” PAS 136:2007’de tanımlanmamıştır.

^aBritanya Standartlar Enstitüsü tarafından yayımlanmıştır.

Bu tip nanokompozitler için en büyük uygulama çeşitliliği ince kaplamalarda, başka bir deyişle boya alanındadır. Geleneksel pigmentler mikrometre büyüklüğünde granüllerden oluşabilir; bu granülleri daha ince bir şekilde öğütmek onları nano-nesnelere dönüştürür. Şeffaf cılayla kıyasla, boya, renk özelliği ile çevreye karşı koruma özelliğini birleştirir. Bu prensibin istenildiği kadar genişletilebileceği açıktır: Aşınma direncini sağlamak için çok sert parçacıklar; elektrik iletkenliğini sağlamak için metalik parçacıklar; düşük gaz geçirgenliğini sağlamak için yassı parçacıklar vb. eklenerek bu yapılabilir. Nispeten eski olan iki madde günümüzde bile nanoteknoloji endüstrisinin büyük kısmını oluşturmaktadır. Bu maddeler karayolu taşıtlarındaki kauçuk lastiklerine eklenen (birkaç nanometreden birkaç yüz nanometreye kadar değişen büyüklüklere

sahip karbon parçacıklarından oluşan) karbon karası ve geleneksel gümüş halojen bazlı fotoğrafçılığın temelini oluşturan on nanometreler ile mikrometreler arasında değişen boyutlara sahip gümüş klörür, gümüş bromür ve gümüş iyodür kristalleridir.

Neden nanokatıılar? Nanometre leğindeki maddelerin üretilmesi genellikle mikrometre ölçeğindeki maddeleri üretmekten zor olduğu için, daha küçük ölçeğe inmek gibi zahmetli bir çabaya girişmenin ne tip gerekçelere dayandığının net bir şekilde ortaya konması gerekmektedir. Madde daha da ince parçalara bölündüğü için, bazı özellikler niteliksel olarak farklı hale gelir (bkz Bölüm 3). Örneğin, silikon buharı ve kristali kimyasal açıdan aynı olduğu halde silikon buharının optik absorpsiyon spektrumu silikon kristalininkinden bayağı farklıdır. Bir kristal çok küçük hale getirildiğinde, erime noktası düşer ve kristalin kafes yapısı daralır (yani, atomlar birbirlerine yaklaşır). Bunlar Laplace kanununun iyi anlaşılmış sonuçlarıdır ve sinterleme işleminin daha kolay yürütülmesi için çok kullanışlı olabilir. Eğer kristalin yarıçapı yığın katıdaki elektronun Bohr yarıçapından küçükse, elektron sınırlandırılmıştır ve bu elektron yığın haldeki karşılığına kıyasla daha fazla enerjiye sahiptir. Optik absorpsiyon ve floresan spektrumu daha yüksek enerjilere doğru kayar. Dolayısıyla, kristal yarıçapını değiştirmek yoluyla, optik absorpsiyon ve işıma dalga boyları ayarlanabilir.

Kimyagerler heterojen katalizörlerin daha ince blndklerinde daha aktif hale geldiklerini uzun zamandır bilmektedirler. Bu, kimyasal tepkimenin katı katalizör ile tepkime ortamının geri kalanı arasındaki arayüzde gerçekleşmesinin temel bir sonucudur. Sabit bir kütle için, katalizörler inceldikçe yüzey alanı artar. Bu, endüstriyel bir uygulamada ekonomik olmayan bir süreçten ekonomik bir sürece doğru niteliksel bir geçiş olarak kabul edilebilse de, kendi içinde niteliksel bir değişim değildir.

Gezegemimiz oksitleyici bir atmosfere sahiptir ve böyle bir atmosfere en az 2000 milyon yıllık bir süredir sahip olmuştur. Bu altın, platinyum ve bunun gibi metaller (soy metaller) dışında pek çok metalin oksitleneceği anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, pek çok nanoparçacık türü doğada kararlı halde bulunmayacaktır.

Karbon bazlı malzemelerdeki, özellikle de karbon nanot plerdeki fuller ler nanomalzemenin somut bir  rneği olarak ele alınmaktadır. Karbon uzun zamandır grafit ve elmasın allotropları arasındaki büyük farklılıklardan dolayı merak uyandırıcı bir elementti. Karbon nanomalzemeler yeni bir karbon formu olan grafen bazlıdır. (bkz. Bölüm 5.4)

2.2 Cihazlar

Bir cihaz birşeyi başka birşeye dönüştürür. Cihaz kelimesinin eş anlamlıları makina, otomat, dönüştürücü, şifreleyici ve bunun gibi kelimelerdir. Bir cihazı minyat rleştirmeye yönelik teşvik edici etkenler muhtemelen şunlardır:

1. Malzemed n tasarruf. Bunun yapılmasının daha pahalıya gelmesi şartıyla, eğer aynı işlev daha az malzeme ile gerçekleştirilebilirse, cihaz daha ucuz olacaktır ki bu sıklıkla gerçekleştirilmesi istenen bir hedeftir. Makina mühendisliğinin makroskopik dünya-sında, malzeme giderleri gözardı edilebilirse, birşeyi çok küçük yapmak genellikle daha pahalıya gelmektedir; örneğin, zamanı aynı hassaslıkta ölçen bir kol saati bir duvar saatinden daha pahalıdır. Diğer taraftan, nesneler çok büyük hale geldiklerinde,  rneğin Londra'daki Big Ben olarak bilinen saatte, bileşenleri ve bunun gibi parçaları birleştirmek için gereken özel makina aksamından dolayı maliyetler tekrar yükselmeye başlamıştır. İmalat meselesine Bölüm 7'de geri döneceğiz.
2. Performans (girdi-çıktı ilişkileri cinsinden tanımlanmaktadır) boyutun küçülmesiyle arttırılabilir. Bu aslında çok nadiren olur. İvme  ler gibi pek çok mikro elektromekanik sistemlere (MEMS) dayalı cihazlarda boyutların küçülmesi performans düşüşünü beraberinde getirmektedir. Günümüzde otomobil hava yastıklarını hareket ettirmek için seri üretimi yapılan mikro elektromekanik cihazların asıl boyutları hem çok az yer kaplamasıyla hem de çok hafif olmasıyla sunduğu malzeme tasarrufu ile buna rağmen gösterdikleri kabul edilebilir performans arasında karşılıklı bir ödün vermeyi ortaya koymaktadır.

Ölçek küçültme. Bir ivme ölçer (kuvveti elektriğe çeviren bir cihaz) işlevi açısından bir madde topağının eylemsizliğine bağlıdır ve eğer topak çok küçük olursa, elde edilen sonuç güvenilir hale gelir. Benzer bir şekilde (fotonları elektronlara dönüştüren bir cihaz olan) ışıkalgılayıcılarda: ışığın istatistiksel ve kuantum doğasından dolayı algılanabilen iki parlaklık seviyesi arasındaki en küçük değişim azalan boyutla beraber artar. Diğer bir yandan, en ufak bir bitlik verinin fiziksel olarak somutlaşmasına yönelik hiçbir esas alt limit bulunmamaktadır. Örneğin, bir bit bir nötronun varlığı ile somutlaştırılabilir. Bilginin işlenmesi ve depolanması nanoteknoloji için ideal bir alandır. Minyatürleşmeye yönelik alt limit, bilginin sadece “yazılması” ve “okunmasının” pratik olarak değerlendirilmesine bağlıdır. Böylece nanoteknoloji bilgi işlemcilerine özel olarak uydurulmuş olur.

3. İşlevsellik boyutlar azaltılarak arttırılabilir. Bir önceki maddede geçen örneği kullanırsak, seri üretilen otomobilleri yaklaşık 1 litrelik hacme sahip ve birkaç kilogram ağırlığındaki makroskopik ivme ölçerlerle donatmak pratik olmayacaktır. Diğer bir örnek ise, daha öncesinde bahsedilmiş olan cep telefonlarıdır. Benzer bir düşünce bir hastadaki klinik parametreleri görüntülemek amacıyla hastaya yerleştirilebilen biyoalgılayıcılar için de geçerlidir. Diğer bir deyişle, minyatürleşme erişilebilirliği de arttırır.

2.3 Sistemler

Bir sistemin özü kendisini oluşturan parçalara kullanışlı bir şekilde ayıramıyor oluşudur. İki ya da daha fazla nesne eğer şu şartlar sağlanıyorsa bir sistem oluşturur:

- Tek parçası oldukları bütünün davranışından anlamlı olarak bahsedilebiliyorsa
- Her parçanın davranışı bütünün davranışını etkiliyorsa
- Her parçanın davranışı ve davranışının bütünü etkilemesi en az diğer bir parçanın davranışına bağlıysa

- Parçalar nasıl alt gruplar şeklinde gruplandırılırsa gruplandırılırsın, her alt grubun davranışı bütünü etkiliyorsa ve en az diğer bir alt grubun davranışına bağlıysa

Tipik olarak, tek bir nanocihaz sistem olarak kabul edilebilecek kadar karmaşıktır, bu yüzden bir “nanosistem” genellikle bileşenleri nanoölçekte cihazlar olan bir sistem anlamına gelir. Gerçek anlamıyla “nano” olarak kabul edilebilecek bir sisteme örnek olarak, dik duvarlara çıkabilen ve tavanlarda gezebilen bir geko kertenkelesinin ayağı verilebilir. Ayakları hiyerarşik olarak düzensiz yüzeylerle büyük bir temas yüzeyi oluşmasını mümkün kılan on binlerce küçük yastığa bölünmüştür. Tutunma kuvvetini normalde zayıf ve kısa menzile sahip olarak kabul edilen ancak üst üste eklenen ve böylece bu düzenlemede gerektiği kadar temas noktası olursa yeterince kuvvetli olan Lifshitz-van der Waals etkileşimi sağlar (Bölüm 7.4 e bakınız). Ayağı sentetik bir nanoyapı ile taklit etme girişimleri çok sınırlı miktarda başarı sağlamıştır çünkü gerçek ayak canlıdır ve yaratığın ağırlığına dayanabilecek kadar yeterli güce sahip olmak için, etkileşimin gereksinim duyduğu kısa menzilli teması korumaya yönelik olarak devamlı surette ayarlanır.

2.4 Minyatürleşmeye Yönelik Meseleler

Motor-arabayı insanoğlunun arzularını ilerleme hareketine dönüştüren bir dönüştürücü olarak ele alırsak, nanoaraba nanonesneler dışında başka bir şeyi taşımakta faydasız olacaktır. Nanoteknolojinin otomotiv endüstrisine ana katkısı motorun çeşitli parçalarının üretim süreçlerinin görüntülenmesi için gereken minyatür algılayıcıların sağlanmasında ve araba galerilerinde hava kalitesinin görüntülenmesinde; boyada boya-ya iyi aşınma direncinin verilmesinde, muhtemelen kendini temizleme işlevinde ve belki de arabaya yeni estetik efektlerin verilmesinde; ultra güçlü ve ultra hafif ağırlıkta karbon nanotüplerin yeni kompozitler üretmek için yapısal parçalara yerleştirilmesinde; şaseye yerleştirilmiş algılayıcılarda ve arabanın yapısal sağlığının görüntülenmesi için kasada ve bunun gibi uygulamalardadır.

Boyut Büyütme. Diğer durumlarda, boyutları istenen performansı insan kullanımına uygun hale getirecek şekilde büyütme büyük bir paralelleştirme meselesidir. Tıbbi bir ilacı sentezleyen nanoreaktörlerin tedavi açısından kullanışlı miktarda doza yetecek kadar maddeyi makul miktarda kısa zamanda üretebilmesi için paralel bir şekilde çalışması gerekmektedir. Bilgi işleyicilerde ise problem kullanıcı arayüzündedir: Bir görüntü ekranı kullanışlı miktarda bilgiyi gösterecek kadar büyük olmalıdır, komutları girmek için klavye olmalıdır ve veri insan parmakları için yeterince büyük olmalıdır ve bunun gibi problemler.

2.5 Teşvik Edici Diğer Sebepler

Nanoteknoloji alanında filizlenen dünya çapındaki faaliyet sadece “aşağıdaki yer”den faydalanmak için mantıksal bir girişim olarak açıklanamaz. Diğer iki önemli insan motivasyonu ise şüphesiz ki bir rol edinmektir. Biri öncesinde hiç ayak basılmamış bir zirveye çıkmak isteyen bir dağcının gibi sadece “bu daha önce yapılmamıştı” tarzı bir motivasyondur. Diğer ise “doğayı ele geçirmek” için olan sürekli arzudur. Bunu aşına olunan makroskopik ölçekte bu şekilde yapmaya yönelik fırsatlar çok sınırlıdır, çünkü çok fazlası zaten yapılmıştır. Örneğin, Avrupa’da kurutulacak çok az bataklık ya da üzerine baraj kurulabilecek çok az nehir vardır, ki bunlar “doğayı ele geçirmek” için en tipik alanlardan ikisidir ve bu, kısmen de böyle bir “zafer”in zararlı etkilerinin çok daha geniş bir şekilde bilinmesinden ve geride kalan az sayıdaki kurutulmamış bataklıklar ve üzerine baraj kurulmamış nehirlerin günümüzde yasal olarak korunmakta olan doğa rezervleri olmasından dolayıdır. Ancak Feynman’ın renkli bir şekilde isimlendirdiği gibi aşağıdaki dünya, kontrolsüzdür ve büyük ölçüde keşfedilmemiştir.

Son olarak, uzay endüstrisinin roketin taşıdığı yükleri olabildiğince ufak ve hafif yapmak için sürekli ve fazlasıyla acil bir talebi vardır. Nanoteknoloji nanomalzemeler, cihazlar ve sistemlerin yeterince emniyetli hale getirilmesi şartıyla son kullanıcıya ideal bir şekilde uymaktadır.

BÖLÜM 3

ÖLÇEKLENDİRME KANUNLARININ NANOTEKLOJİYE UYGULANMASI

ÖLÇEKLENDİRME KANUNLARININ NANOTEKNOLOJİYE UYGULANMASI

Bu bölümde tartışılacak ana konu karakteristik boyut azaltıldığında malzemelerin özelliklerinin ve davranışlarının nasıl değiştiği konusudur. Bu bölüm özellikle de nanoölçekte gerçekleşen süreksiz değişimlerle ilgilenebilir. Bu konu kapsamındaki cihazlara özel bazı durumlara yönelik tartışmalar ise Bölüm 6'da bulunmaktadır.

3.1 Malzemeler

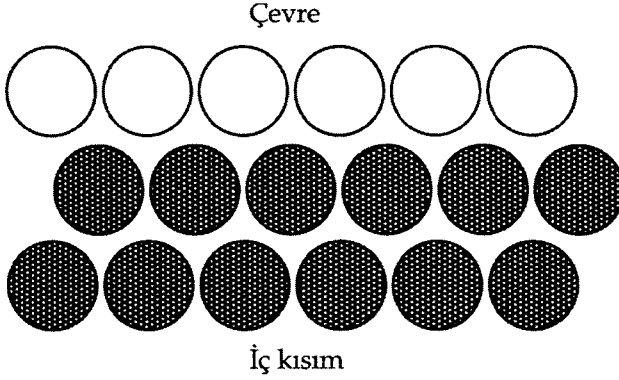
Bir nesne sınırların şekli çizilmek suretiyle betimlenir. Maddeyi daha küçük parçalarına bölmenin de saf fiziksel özellikler üzerinde etkisi var-

dır. r yarıçapına sahip bir nesnenin iç süreçlerle ısıtıldığını ve ısı miktarının hacim $V = 4\pi r^3/3$ ile orantılı olduğunu varsayalım. Çevreye verilens ısı miktarı yüzey alanı olan $A = 4\pi r^2$ ile orantılı olacaktır. Şimdi nesnenin n tane küçük parçacığa bölündüğünü düşünelim. Toplam yüzey alanı bu durumda $n^{1/3} 4\pi r^2$ olacaktır. Bu küçük memelilerin büyük olanlarına göre daha yüksek bir metabolizma hızına sahip olmasının da nedenidir, onlar kendi vücutlarını aynı sabit sıcaklıkta tutabilmek için deriden nispeten daha fazla kaybolan ısıyı dengeleyebilmek amacıyla daha fazla ısı üretmektedirler. Bu aynı zamanda da dünyanın soğuk kesimlerinde neden çok az sayıda küçük memeli olduğunu açıklar.

Kimyasal Reaktivite. A'nın bir gaz veya sıvı içinde çözünen bir madde olduğu, B'nin ise bir katı olduğu $A + B \rightarrow C$ şeklindeki heterojen bir tepkimeyi ele alalım. Sadece yüzey atomları çevre ile temasa girebilecektir, bu nedenle bu madde, verilen bir miktardaki B maddesi için ne kadar ince olarak bölünmüşse, birim zamanda üretilen C miktarı cinsinden o kadar reaktif olacaktır.

Yukarıdaki değerlendirmeler nanoölçeğe erişmenin herhangi bir süresiz değişime yol açtığını belirtmemektedir.

Ancak, maddenin atomlardan oluştuğunu, nesnenin sınırında yer alan atomların içerdekilerden niteliksel olarak daha farklı olduğunu kabul edelim. (Şekil 3.1). Altı atomdan oluşan bir topağın (iki boyutlu düz alanda) sadece bir iç atomu vardır ve daha küçük bir topak ise "tamamen yüzeyden" ibarettir. Bunun kimyasal reaktivite üzerinde direk bir etkisi bulunabilir (tabii ki burada heterojen tepkimeleri ele alıyoruz). Yüzey atomlarının iç atomlarına göre daha reaktif olması beklenir çünkü yüzey atomlarının bazı serbest değerlikleri (valans elektronları) vardır (diğer bir deyişle, bağlanma ihtimali). Kimyasal reaktiviteyi göz önünde bulundurursak (verilmiş bir kütle için maddenin nanoölçek boydaki parçacıklarına kadar bölünerek arttırılması) maddenin "tamamen yüzey" haline geldiğinde süresiz bir değişimin oluştuğunu görürüz.



Şekil 3.1 Nesnenin sınırı iki boyutta bir kesit olarak gösterilmiştir. Yüzey atomları (beyaz) iç kısımdaki atomlardan (siyah) niteliksel açıdan farklıdır çünkü iç kısımdaki atomların kendi türünde altı adet en yakın komşusu (iki boyutlu yüzey alanında) varken, yüzey atomlarının sadece dört adet en yakın komşusu vardır.

Ancak, uygulamada, yüzey atomları çevreden tepkimelerine ortak maddeler olarak kendi bağlanma gereksinimlerini çoktan sağlamış olabilirler. Örneğin, pek çok metal havaya bırakıldığında kendi oksitlerinden bir film ile kaplanmış olabilir. Bu filmler tipik olarak bir atomik katmandan daha kalındır. Örneğin, silikonda, doğal oksit katmanı 4 nm kalınlığındadır. Bu, oksijen atomlarının en üst katmandan daha derine etkin bir şekilde girmesini mümkün kılarak, yeni ayrılmış bir parça silikonun kafes yapısının bozulmaya uğradığı anlamına gelmektedir. Bir santimetre küp hacmindeki sodyum koruyucu sıvısından çıkarılır (naftalin) ve içinde uzun süre enerjik bir şekilde faaliyet göstereceği bir su havuzuna atılır ancak sodyum mikrometre boyundaki küplere bölünürse, metalik sodyumun çoğu suya ulaşmadan nemli havayla tepkimeye girmiş olacaktır.

Çözünürlük. Bir damlacığın buhar basıncı P ise, bir nanoparçacığın çözünürlüğünün azalan yarıçap olan r' 'ye göre artması Kelvin denklemine göre olur:

$$k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma v}{r} \quad (3.1)$$

Burada, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, P_0 sonsuz bir düzlem yüzeyi ile sonlanan malzemenin buhar basıncı, γ yüzey gerilimi (kendisi kavise bağlı olabilir) ve v ise molekül hacmidir.

Elektronik enerji düzeyleri. Atomlar tek tek ayrık enerji seviyelerine sahiptir ve absorpsiyon spektrumları bu seviyelere tekabül eden keskin çizgiler halinde oluşur. Ayrık düzeylerin bant oluşturacak şekilde birleşmesi yoğun madde fiziğinin bilinen bir özelliğidir ve yasak bir bölgenin (bant boşluğu) ortaya çıkması ihtimali maddenin metal mi yoksa yalıtkan mı olduğunu belirler.

Nesneleri nanoölçekte bir, iki veya üç boyutta kümelemek (taşıyıcıların iki, bir veya sıfır boyutta sınırlandırılması ile sırasıyla nanoplakalar, nanofiberler ve nanoparçacıklar oluşur) yeni bir çeşit süperkafes veya süperatom sınıfının meydana gelmesini sağlar. Bu yapılardan yeni bir nanocihaz türünün yapımında faydalanılır (Bölüm 6). Süperkafesin varlığı şu enerjilere sahip alt bantların oluşmasını sağlar:

$$E_n(k) = E_n^{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.2)$$

Burada malzemenin bant yapısına bağlı olan $E_n^{(0)}$ n'inci enerji düzeyi, k dalga sayısı ve m^* elektronun etkin kütesidir.

Benzer bir fenomen optikte de görülür ancak fotonik bant kristallerinin karakteristik büyüklüğü mikrometre aralığındadır, açıkçası, bunlar nanoteknolojinin kapsamı dışındadır.

Elektrik iletkenliği. Coulomb etkileşimleri ile lokalize olmuş seviyelerin Fermi düzeyinde sonlu bir seviye yoğunluğu olamaz, ki bunun nanoölçekteki malzemeler içinde gerçekleşen elektron taşınımı için kayda değer anlamı vardır. Tanım itibariyle, sıfır Kelvin'de bir malzemenin Fermi düzeyinin altındaki bütün elektronik seviyeleri doludur ve bu düzeyin üstündeki bütün seviyeler boştur. Diğer bir yandan, eğer bir elektron Fermi düzeyinin altından en alt seviyede bulunan boş seviyeye doğ-

ru hareket ettirilirse, geride pozitif yüklü bir delik bırakır ve delik ile elektron arasında bir çekim potansiyeli oluşur. Bu elektronun enerjisini Coulomb ifadesi olan $-e^2/\epsilon r$ kadar azaltır. Burada e elektron yükü, ϵ elektrik geçirgenliği ve r iki bölge arasındaki uzaklıktır. Eğer Fermi düzeyindeki seviye yoğunluğu sonlu ise, enerji farkının $-e^2/\epsilon r$ 'dan az olduğu ayrılcak Fermi düzeyine yakın iki seviye seçilebilir. Bu durum akla pek de yatkın olmamakla beraber, yukarıdaki seviyede bulunan elektronun (Fermi seviyesinin üzerindeki) Fermi düzeyinin altında yer alan elekt-rondan daha düşük enerjisi bulunduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle, seviyeler arasında ortaya çıkacak boşluğa Coulomb boşluğu denmektedir ve Coulomb boşluğu bulunduran malzemelere Coulomb camları denir.

Eğer iletkenin büyüklüğü elektronun çarpışmalar arasında aldığı ortalama serbest yoldan daha kısa ise, elektron iletken içinden direk olarak geçer ve geçiş sırasında alt-bant başına karşı karşıya kaldığı direnç, malzeme parametrelerinden bağımsız olarak $\hbar/2e^2$ dir.

Ferromanyetizma. Bazı elementlerde, birbirine komşu iyonlarda bulunan elektronlar arasındaki değişim etkileşimleri, elektronların spinleri arasında büyük bir çiftleşmeye yol açar, öyle ki, belli bir sıcaklığın üzerinde spinler birbirleriyle rastgele bir şekilde hizaya geçerler. Ferromanyetik maddelerin nanoparçacıklarını sentezlemeye yönelik yöntemlerin çoğalması, parçacıkların belli bir büyüklüğün, tipik olarak birkaç on nanometrenin altında olduklarında, bir elektrik alanının varlığında hâlâ manyetik hassaslık gösterdiklerinin ancak ferromanyetizmanın karakteristik bir özelliğı olan “artık manyetizma”dan da yoksun olduklarının keşfedilmesine yol açmıştır. Bu fenomene süperparamanyetizma denir. Böylece, veri depolamaya yönelik nanoyapılı manyetik malzemelerin manyetik elementlerinin büyüklüğüne yönelik bir alt limit olduğu ortaya çıkmıştır. Termal enerjinin elementin manyetostatik enerjisini aştığı genellikle 20nm'dir ve bu histeresinin (mıknatıslanmada geri dönüşün) olmamasına ve mıknatıslanma yönü bilgisinin depolanamamasına yol açmıştır.

Elektron sınırlanması. Yoğun bir fazda hareket eden bir elektronun Bohr yarıçapı r_B şudur:

$$r_B = \frac{h^2 \epsilon}{e^2 m^* \pi} \quad (3.3)$$

Burada h Planck sabitidir. Tipik değerleri birkaç nanometreden birkaç yüz nanometreye kadar değişen bir aralıkta değerler alabilir. Bu yüzden, Bohr yarıçapından daha küçük olan yarıçapa sahip parçacıklar yaratmak hemen hemen mümkündür. Bu durumda, elektronların enerji düzeyleri artar (aynı durum kusur elektronlarında (defekt elektronları) ve pozitif deliklerde geçerlidir) ve sınırlanmanın derecesi arttıkça, artış da daha büyük olur. Bu yüzden, optik absorpsiyonun bant kenarı (ve bant köşesi ışıldayan yayılımı) $r < r_B$ için azalan yarıçapla beraber mavidir. Bazen bilimsel literatürde buna kuantum büyüklük etkisi denir ve bu özelliğe sahip nanoparçacıklara kuantum noktalar denir.

Entegre optikler. Entegre optikler, ışık çevresinden daha büyük bir kırılma katsayısına sahip olan şeffaf bir malzemeden yapılmış bir kanalda veya plakada sınırlandırılabilir. Işık, sınırlarda bulunan art arda gelen toplam iç yansımalarla böyle bir yapıda etkin bir şekilde çoğalır. Kanalın (fiberin) veya plakanın ışığın dalga boyundan daha kısa bir yarıçapı olabilir. Ancak, tipik olarak ışığın dalga boyunun yaklaşık üçte biri kadar olan belli bir minimum çapın ya da kalınlığın altında (limit) ışığın yayılması mümkün değildir. Işığın ince yapılardaki bilim ve teknolojisine entegre optikler, fiber optikler ve bazen nanofotonikler ismi verilir. Ancak, limit uzunluğu birkaç yüz nanometredir ve bu nedenle şu anki tanımıyla tam olarak nanoteknolojinin alanına girmemektedir.

Kimyasal reaktivite. Homojen bir tepkime olan $A + B \rightarrow C$ tepkimesini prototip olarak ele alalım. Bununla beraber, tepkime hızı sabiti k_f nin difüzyon-sınırlı hızdan daha az olduğunu varsayalım. Başka bir deyişle, d ve D 'yi sırasıyla moleküler çap ve dağılma gücü olarak varsayarsak, $k_f \ll 4\pi(d_A + d_B)(D_A + D_B)$ ifadesini geçerli olmuş olur. Burada, a ve b

sırasıyla A ve B'nin sayısıdır (konsantrasyonu), köşeli parantezler beklenen sayılardır ve γ_t t zamanına kadar oluşan C moleküllerinin sayısıdır.⁸

$$\frac{dc}{dt} = k_f[\langle a \rangle \langle b \rangle + \Delta^2(\gamma_t)] = k_f \langle ab \rangle \quad (3.4)$$

$\Delta^2(\gamma_t)$ terimi γ_t deki dalgalanmaları ifade etmektedir.: $\langle \gamma_t^2 \rangle = \langle \gamma_t \rangle^2 + \Delta^2(\gamma_t)$ γ_t 'nin bir Poisson dağılımına yaklaştığını varsayarsak $\Delta^2(\gamma_t)$ de $\langle \gamma_t \rangle$ ile aynı dereceden olacaktır. Kinetik kütle etkisi yasasındaki (KMAL) $\langle a \rangle = a_0 - c(t)$ ifadesinde altsimgе olan 0, t=0'daki ilk konsantrasyonu göstermektedir. Bu aslında $\Delta^2(\gamma_t)$ 'nin $\langle a \rangle$ ve $\langle b \rangle$ 'ye kıyasla ihmal edilebilir derecede küçük olduğu yönündeki bir varsayımdır. Bu, a ve b'nin kesin bir şekilde birbirinden bağımsız olmadığı halde $\langle a \rangle \langle b \rangle = \langle ab \rangle$ eşitliğinin doğru olduğu anlamına gelmektedir. $\Delta^2(\gamma_t)$ 'nin ihmal edilmesi tepkimeye giren maddelerin molar miktarları için $\langle a \rangle$ ve $\langle b \rangle$ nin çok küçük olduğu sürecin sonuna yakın olan durum haricinde doğrulanmıştır ancak nanokarıştırıcılardaki tepkimeler için doğrulanmış değildir.

Bu sayı dalgalanmaları, yani $\Delta^2(\gamma_t)$ terimi, sürekli olarak difüzyon yoluyla elenmeye meyilli olacaktır. Diğer bir deyişle, a ve b arasındaki bağıntıdan dolayı, uzaysal yoğunluklarında başlangıçta görülen homojen olmama durumu difüzyon ile elenebilecek olan güçlendirmeden birinde veya diğerinde daha hızlı olarak zenginleştirilmiş bölgelerin gelişimine yol açar. Bu yüzden A'nın t^{-1} ile orantılı olarak azalmasından ($a_0 = b_0$ olduğunda) ziyade, A $t^{-3/4}$ ile orantılı olarak azalır ve tersinir bir reaksiyon durumunda, dengeye $t^{-3/2}$ ile orantılı olarak yaklaşılır. Mükemmel karışımdan sapmalar üç boyuttan daha az boyutlarda daha fazla göze çarpar.

Safsızlık. Eğer p bir atomun yerini bir safsızlığın alması ihtimali ise ve $q = 1 - p$ ise n tane atom içinde k tane safsızlığın olma ihtimali şudur:

⁸ A. Rényi, Kémiai reakciok tárgyalasa a sztochasztikus folymatok elmélete segítéségével. *Magy. Tud. Akad. Mat. Kut. Int. Közl.* 2 (1953) 83-101.

$$b(k; n, p) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad (3.5)$$

Eğer $np = \lambda$ çarpımı ortalama bir büyüklüğe sahipse (~ 1 e yaklaşıyor-sa), dağılım Poisson yaklaşımının sadeleştirilerek binom dağılımı haline getirilmesi şeklinde yapılabilir:

$$b(k; n, p) \approx \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = p(k; \lambda) \quad (3.6)$$

Böylece cihaz küçüldükçe, kusursuz olma ihtimali daha büyük olur. Nanolaştırmanın kendisinin yeni safsızlıklar eklemediğini varsayarsak, büyük bir cihazın yerine her biri orjinal boyutun $1/m$ i kadar olan m sayıda cihazı koymanın göreceli olarak sunduğu avantaj $m^{1-k} e^{np(1-\frac{1}{m})}$ kadardır.

Mekanik özellikler. Bir nanodirseğin yay sabiti k (bükülmezlik), karakteristik lineer boyutu l ve kütlesi m ise bu yay sabiti l^3 ile orantılı olarak değişir. Bu yüzden dirseğin titreşiminin rezonant sıklığı $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, $1/l$ ile orantılı olarak değişmektedir. Bunun böyle olması hızlı bir tepkinin oluşmasını sağlar, aslında nanomekanik cihazlar aşırı derecede bükülmezlik özelliğine sahiptir. Değer katsayısı (kalite faktörü) Q , ω_0 'ın dirence bölümüne (sürtünme katsayısı) eşittir. Q , özellikle de yüksek vakumda çalışan araçlar için, geleneksel cihazlarda görülen değerlerden mertebe hesabıyla daha büyük değerlere sahip olabilir. Diğer bir yandan, tipik karasal çalışma şartları altında, su buharı ve diğer safsızlıklar hareket eden parçaların üzerinde yoğunlaşmak suretiyle kılcal etkilere bağlı olarak oluşan direnci artırır ve genellikle performansı azaltır.

3.2 Kuvvetler

Nesneler arasındaki kuvvetlerin büyüklüğü (yer çekimi kuvveti, elektros-tatik, vb.) nesnelerin büyüklüklerine ve aralarındaki uzaklık olan z 'ye

bağıdır. Nano ölçekte, yerçekimsel kuvvetler ihmal edilebilecek kadar zayıftır. Diğer yandan, güçlü çekirdek kuvvetinin menzili çok daha küçüktür ve bu kuvvet de ihmal edilebilir. Kökeninde elektrostatik olan çeşitli kuvvetlerin de (van der Waals kuvvetleri) özel bir önemi vardır. Bu konulara özellikle de özbirleşim açısından önemli oldukları için Bölüm 7 de değinilecektir.

Karşı karşıya birbirlerine bakan iki aynadan oluşan bir oyuk, etkin sıfır noktası manyetik alanını bozar, çünkü sadece belirgin dalga boyları aynalar arasındaki boşluğa tam olarak uyabilmektedirler. Bu aynalar arasındaki alanda bulunan sıfır noktası enerji yoğunluğunu azaltarak çekici Casimir kuvvetinin ortaya çıkmasına yol açar. Kuvvet, aynalar arasındaki mesafe z değiştikçe, z^{-4} ile orantılı olarak hızlı bir şekilde azalır ve dolayısıyla, mikro ölçek ve üstü ölçeklerde önemsiz bir kuvvettir ancak 10 nm lik bir aralıkta atmosferik basınçla (10^5N/m) kıyaslanabilir ve bu yüzden nanoölçekteki mekanik araçların çalışmasını etkilemesi beklenebilir.

3.3 Cihaz Performansı

Cihaz performansının analizi anahtar değişkenlerin değişen cihaz uzunluğuna göre nasıl ölçeklendiğini belirlemekle başlar: Alan (ve güç ve termal kayıplar), uzunluğun karesiyle; hacim ve kütle, uzunluğun küpü ile; elektromanyetik kuvvet, uzunluğun dördüncü dereceden üssüyle; doğal frekans ise 1 bölü uzunluk ile ve vb. orantılıdır. Buna benzer ilişkiler cihaz küçüldükçe cihazın performansının da ona göre nasıl ölçeklendiğine yönelik bilginin elde edilmesi için kullanılır.

Etkileşim içine girmeyen varlıkları içeren doğal fenomenler (fotonlar gibi) Poisson dağılımı ile yaklaşık olarak açıklanabilir (bkz. Bölüm 3.6.). Bu dağılımın temel bir özelliği bu dağılımın varyansının ortalamasına eşit olmasıdır. Bu yüzden standart sapma olarak ifade edilen belirsizlik miktarı (örneğin, bir nesnenin ışığa belli bir şekilde maruz kalma miktarı) bu belirsizliğin köküne eşittir.

Nesneler çok küçük hale gelince, esasen bilgiyi taşıyan varlıkların sa-

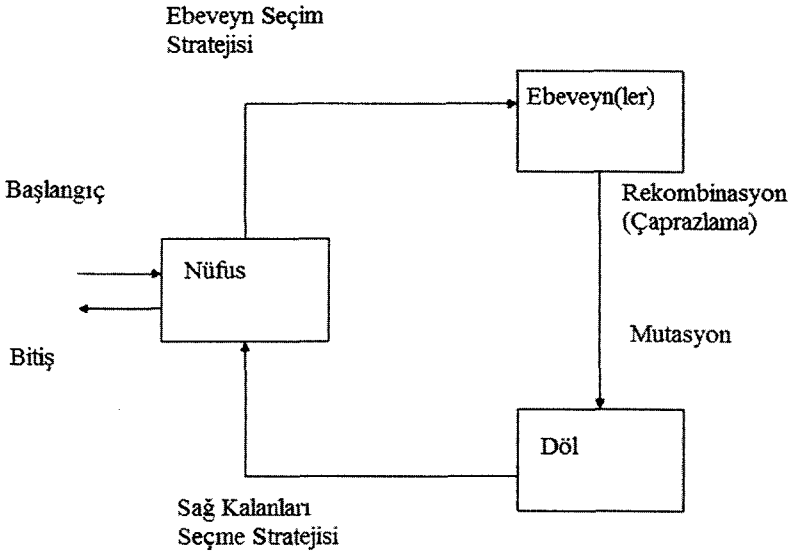
yısı da küçük olur. Küçük sinyaller parazite karşı savunmasızdır. Bir mesajın tekrarlanması parazit (kaçamak) üstesinden gelmenin en basit yoludur. Bir bitlik bilgiyi taşımak için sadece bir nesneyi kullanan bir nanoölçek cihazında (örneğin, bir elektron), bilginin aktarılması sırasında pek çok durumda kabul edilemeyecek kadar yüksek miktarda parazit bulunabilir.

3.4 Tasarım

Her ne kadar nanoteknolojinin en belirgin sonucu çok küçük nesnelerin icat edilmesi olsa da, bunun bir ara sonucu da bu nesnelerden çok sayıda olması gerektiğidir. Eğer r görelî cihaz büyüklüğü ve R cihazların sayısı ise, kullanılabilirlik için $rR \sim 1$ 'e ihtiyaç duyulur, bu şartın sağlanması için de 10^9 tane cihaza gereksinim duyulacaktır. Örnek vermek gerekirse bu sayı, büyük ölçekte entegre bir elektronik çip için bileşenlerin sayısına (yaklaşık minimum 100 nm lik bir girinti çıkıntı uzunluğu) karşılık gelmektedir. Günümüzde, bütün bu bileşenlerin tasarımı yapılmakta ve bu bileşenler imal edilmektedir. Ancak eğer bileşenlerin sayısı da mertebe hesabıyla iki veya daha fazla dereceden artarsa, bu yöntem yine de uygulanabilir olacak mıdır?

Bu soruya net ve olumlu bir cevap verebilmek mümkün olmadığından, tasarım ve imalata yönelik çok sayıda alternatif yol keşfedilmektedir. Bu noktada, insan beyni bir ilham kaynağıdır. Beynin ölçeğı açık ara çok daha geniştir: Beyinde $\sim 10^{11}$ nöron vardır ve her nöron diğeri nöronlarla yüzlerce veya binlerce bağlantı yapar. Genlerimizde bulunan bilgi bütün bu iç bağlantıları tanımlamak için yetersizdir. Bundan ziyade, genlerimiz onları üretmek için bir algoritma tanımlar.

Bu anlayışla, nanocihazları tasarlamak için evrimsel tasarım prensipleri gerekli olabilir. Şekil 3.2'de evrimsel tasarım algoritmasına bir örnek verilmektedir. Bu algoritma, hâlihazırdaki tasarımlardan veya muhtemel yeni tasarımlara dair öngörülerden oluşan bir kolleksiyon ile başlatılabilir. Tasarım popölasyonu içinde yeni çeşitlilik rastgele üretilir, algoritma insan tasarımcının hayal gücünü etkin bir şekilde genişletir.



Şekil 3.2: Bir evrimsel tasarım algoritması. Bütün ilintili tasarım özellikleri genomda kaydedilir (her gen için bir özelliğin yok olma durumunu (0) veya var olma durumunu (1) ile gösteren tek basamaklı çok basit bir genomdur). Genomlar ("Sağ kalanları seçme stratejisi") değerlendirilir -bu aşama otomatik değerlendirmeyi içerdiği gibi insanı da (interaktif) içerebilir- ve sadece bu değerlendirme kriterini sağlayan genomlar seçimden sonra geride kalır. Azalmış popülasyon, sonrasında, sayı ve çeşitlilik açısından genişletilir – genellikle başarılı genomlar rekombinasyon ve mutasyon gibi biyolojiden esinlenilmiş süreçlerle yenilerinin üretilmesinde kullanılır.

Her ne kadar bu strateji, tasarım büyüklüğünün (başka bir deyişle, açıkça belirtilmesi gereken bireysel özelliklerin sayısı) uygulamada sınırsız bir şekilde genişletilmesini mümkün kılarsa da, bu tasarımın kabul edilebilir hale gelmesi için, cihaz performansının analizine yeni bir mühendislik paradigmasına ihtiyaç duyabilecek bir tahmin edilemezlik düzeyi eklenerek, cihazın iç çalışmasına yönelik sahip olunan net bilgiden ferat edilmektedir.

Bileşen hataları ve ihtiyaç fazlası. Bir “çip” üzerindeki bileşenlerin sayısı, bileşenlerin hatalarının bütünün performansını etkilemeyeceği bir şekilde (açıkçası, hataları kendilerinin yerine geçecek benzerleri tarafından tespit edilebilecek bir şekilde) arttırıldığında, bu bileşenleri ihtiyaç fazlası üretmek üretimin tamamını maliyet-etkin bir hale getirebilir. Oluşan hatalardan birinin diğerinden bağımsız olarak oluştuğunu varsaymak suretiyle, hataların sayısını tespit edebilmek için bir ön yaklaşım olarak Denklem 3.5 kullanılabilir.

3.5 Daha Fazlası İçin

- W. Banzhaf et al., From artificial evolution to computational evolution. *Nature Reviews Genetics* 7 (2006) 729-735. Bir araştırma gündemi.
- C. Hierold, From micro- to nanosystems: Mechanical sensors go nano. *J. Micromech. Microengng* 14 (2004) S1-S11. Cihaz büyüklüğü ile performans ölçeklenmesinin niceliksel analizi.

BÖLÜM 4

NANOMETROLOJİ

NANOMETROLOJİ

Nesneleri atomik hassaslıkta imal etmek bütünüyle iyidir ama bunu başarıp başaramadığımızı nasıl anlıyoruz? İster yukarıdan aşağıya ister aşağıdan yukarıya imalat olsun, imalatın sonuçlarını ölçebilmek özellikle yöntem geliştirme sırasında önemlidir.

4.1 Nanoyapıların Görüntülenmesi

Bilim, 17. yüzyılda mikroskobun icat edilmesinden beri insan gözüyle direk olarak görünmeyen fenomenleri keşfetmeye yönelik bir mücadeleye girişmiştir. Diğer duyu organlarının algılama alanının aynı şekilde

genişletilmesi, sadece kızılötesi veya mor ötesi radyasyon kullanılarak görülebilecek “renkler”i, duyulamayacak kadar düşük veya yüksek bir alana ait sesleri ve parmaklarımızdaki sinirlerin hissedemeyeceği kadar küçük kuvvetleri de algılamamızı sağlar. Her ne kadar sanatçılar bazen görünen ve görünmeyen arasındaki niteliksel ayrımı korusalar da, bilim adamları bu ayrımın esasen pek de kullanışlı olmadığını buldular. Bu yüzden, onlar için atomları “görüntüleme” problemi kavramsal değil sadece teknik bir problemdir.

Bu duyu organları arasında, görebilme kabiliyetinin muhtemelen en önde geleni olduğunu söylemek adil olacaktır. Bu yüzden, dikkatimizi en çok nano-nesnelerin nanometre hassaslığında nasıl görülebildiklerine yönelteceğiz.

Lenslerdeki gelişim ve mikroskop tasarımındaki diğer gelişmeler, sonunda yaklaşık 2000 kat büyütme imkânına erişmeyi mümkün kıldı. Bununla beraber, 100 nm civarındaki büyüklüklere sahip nesneler sadece mikroskopun merceğinden dikkatli bir şekilde bakan bir insan gözlemci tarafından görüntülenebilir. Klasik mikroskopun uzaysal çözünürlük gücü Δx , ışığın dalga özelliğinden dolayı ana bir sınırla karşılaşır (Abbe):

$$\Delta x = \lambda/2(Y.A.) \quad (4.1)$$

Burada λ aydınlatan ışığın dalga boyudur ve Y.A. ise mikroskop yoğunlaştırıcısının açıklığının sayısal ifadesidir. Bu problemi çözmek için;

- Işığın dalga boyu azaltılabilir
- Uzak alandan ziyade yakın alanda çalışılabilir
- Direk görüntülemeden vazgeçilebilir
- Tamamıyla farklı bir yaklaşım gösterilebilir (profiller)

Dalga boyunun azaltılması. Her ne kadar radyasyonun daha kısa dalga boyu çeşitleri (mor ötesi, X-ışınları) iyi bilinse de, dalga boyu azaldıkça, mikroskop için gereken lensleri üretmek daha da zorlaşacaktır. Ancak, kuantum mekaniğinin en önemli sonuçlarından biri ışığın dalga ve parçacık özelliklerini ilintilendiren de Broglie bağıntısıdır:

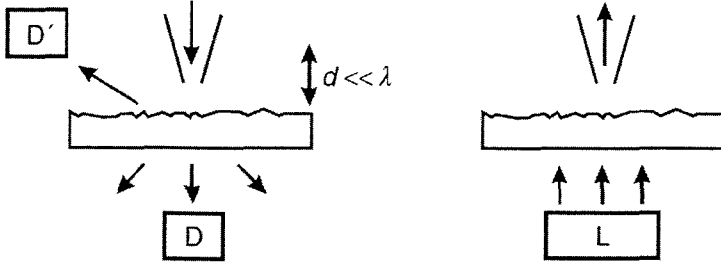
$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.2)$$

Burada λ momentumu $p = mv$ olan bir parçacığın dalga boyu, m ve v sırasıyla kütlesi ve hızı ve h sayısal değeri $6.63 \cdot 10^{-34}$ olan Planck sabitidir. Kütle ve hızı biliyorsak dalga boyunu hemen hesaplayabiliriz!

Elektron, de Broglie bağıntısının oluşturulmasından çok da uzun olmayan bir zaman öncesinde keşfedildi ve elektron, günümüzde belli bir kütlesi ($m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg) ve elektrostatik bir yükü e olan bir parçacık olarak bilinmektedir. Zıt yüklerin birbirini çektiğini biliyoruz, bu yüzden elektron istenen hıza bir elektrik alanının üzerine uygulanmasıyla ulaştırılabilir. Diğer bir deyişle, dalga boyu istenen şekilde ayarlanabilir! Ayrıca, manyetik alanlar elektron demetlerini odaklamak için yaratıcı bir şekilde kullanılabilir. Geçirmeli elektron mikroskobu (GEM) 1930'larda Ernst Ruska tarafından icat edilmiştir. Günümüzde, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu maddeyi gerçekten de atomik çözünürlüğe kadar görüntüleyebilir. Elektronların içinden geçtiği boşluğun içindeki hava, numunenin etrafındaki hava da dahil olmak üzere boşaltılmalıdır çünkü gaz molekülleri elektronların saçılmasına yol açarlar ve hızlı hareket eden elektronlar tarafından iyonlaştırılarak numunenin görüntüsünü bozarlar. Eğer numune çok inceyse, elektron yoğunluğu haritası (geçişli elektron mikroskobu, GEM) oluşturmak için içinden geçen elektronların (elektron yoğunluğuna göre) kiplenimi kullanılabilir. Aksi halde, hassas bir şekilde odaklanmış bir elektron demeti, numune üzerine çizgi taraması yapılarak uygulanır ve yansıyan elektronlar topografik bir görüntü oluşturmak amacıyla kullanılır (taramalı elektron mikroskobu, TEM, Manfred von Ardenne tarafından, yine 1930larda geliştirilmiştir). Bu durumda, eğer numune elektriği iletmiyorsa, yansıtılmayan elektronların birikimini engellemek amacıyla genellikle paladyum gibi ince bir metal katmanı yüzeyinden buharlaştırılmalıdır. Alternatif olarak, eğer numune büyük bir bant boşluğuna sahip olmayan bir yarı iletken ise, numuneyi yeterince iletken hale getirmek için ısıtmak uygun olabilir. Taramalı elektron mikroskobu teknolojisindeki sürekli olarak artan gelişmeler birkaç bin atmosfer basınçtaki hava içinde bile görüntüler elde edebilmeyi mümkün kılmıştır. Bu mikroskoba çevresel taramalı elektron

mikroskobu (ÇTEM) denmektedir. ÇTEM ile kazanılan bu faydaya karşılık bir miktar çözünürlükten vazgeçilmektedir ancak diğer bir yandan da, bu mikroskopta bir numuneyi incelemek için ne numuneyi kurutmak ne de iletken değilse bir metalle kaplamak gerekmez çünkü geride kalan hava biriken elektronları iletir.

Yakın alan mikroskobu. Bu mikroskobun çalışma prensibi Şekil 4.1 de gösterilmektedir. Elde edilebilen çözünürlük uzak alan optiklerine uygulanabilir olan kırılma limitinin altındadır (Denklem 4.1). Çözünürlük yapının inceliğine, özellikle numuneyi aydınlatan fiber bazlı yalıtkan optik ucun yarıçapına bağlıdır. Numune ile yalıtkan uç arasındaki bağıl hareket, nanometre altı hassaslıkta piezoelektrik kristaller kullanılarak sağlanır (taramalı uç mikroskoplarında olduğu gibi, aşağıya bakın).



Şekil 4.1: Yakın alan taramalı elektron mikroskobu (NSOM) olarak da bilinen taramalı yakın alan optik mikroskobu (SNOM). Solda, SNOM aydınlatma modunda görülmektedir: Yukarıdaki numuneyi $d \ll \lambda$ mesafesinde yerleştirilmiş yalıtkan bir uç (örneğin; köşeli ve yüzeyi metalle kaplanmış bir optik fiber) aydınlatmaktadır. İletilen veya yansıtılan ışık yakın alanda toplanır (sırasıyla D ve D' dedektörlerinde). Sağda, SNOM toplama modundadır: Numune aşağıda uzaktan aydınlatılır (L kaynağından). Yakın alandaki yalıtkan bir uç numune boyunca iletilen ışığı toplar.

4.2 Görüntülemesiz Yaklaşımlar

Bu tipteki en iyi bilinen yaklaşım muhtemelen X-ışını kırınımıdır. Bir X-ışını demeti içinde atomlar bulunan bir düzleme θ açısı yaparak çarpıtılır

ve kırılmış X-ışınlarının uzaysal dağılımı ölçülür. X-ışınlarının dalga boyu λ , atomlar arası düzlem uzaklığı olan d (bir nanometrenin on katı kadar) ile mertebe hesabıyla aynı dereceden olduğu için kristal malzemeler ya da en azından atomik düzenlemesinde bir miktar düzene sahip malzemeler ışın demetini kırar. Yansıtılan demetin yapıcı girişimi için anahtar şart Bragg yasasıdır:

$$d \sin \theta = n\lambda, n = 1, 2, \dots \quad (4.3)$$

Bu metroloji tekniği X-ışınlarının 1895 yılında Röntgen tarafından keşfedilmesinden hemen sonra, başka bir deyişle nanoteknoloji çağından çok önce geliştirilmiştir.

Yoğun bir şekilde yansıtan bir yüzeyden saçılan paralelleşmiş, genellikle kısmi eşevreli ışığın dağılımı, bir dalga boyunun çeyreği kadar (başka bir deyişle, tipik görünür ışık kaynakları için 150 nm civarında) istatistiksel pürüzlülüğü belirlemek için uygundur. Eğer yüzey yansıtıcı ise, aydınlatan ışığın kendisi, dağılımı pürüzlükten etkilenmiş benekli bir desen olacaktır.

4.3 Diğer Yaklaşımlar

Pikap iğnesini temel alan profilleştiriciler mühendisler tarafından nesnelerin yüzey pürüzlülüğünü belirlemek için uzun zamandır kullanılmaktadır. Bu yöntemde, dikey yer değiştirme miktarını ölçmeye yönelik bazı araçlarla donatılmış keskin uçlu bir pikap iğnesi yüzey düzlemine dik olan bir yüzey üzerinde gezdirilmektedir. Bu araç uzun zamandan beri sürekli olarak minyatürleştirilmekteydi ve nanometre ölçeği altındaki dikey hareket kabiliyeti ilk kez ABD Ulusal Standartlar Enstitüsü'ndeki bilim adamları tarafından icat edilen Topografiner ile başarıldı.⁹ Nanoölçekte dikey çözünürlük başka bir kuantum fenomeni olan elektron tünelleme etkisi (tünelleme etkisi, aynı enerjiye sahip verilen iki düzey

⁹ R.Young et al., The Topografiner: an instrument for measuring surface microtopography. *Rev.Sci.Instrum.* 43 (1972) 999-1011.

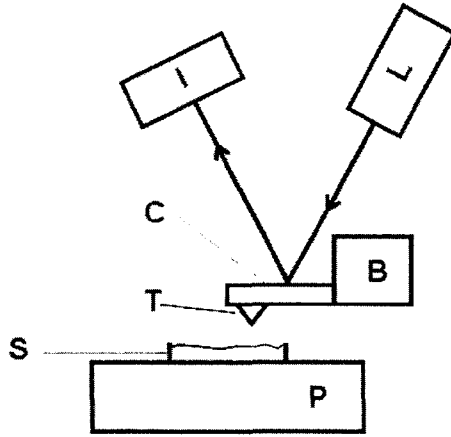
için, düzeyleri ayıran uzaysal mesafeye üstel olarak bağlı bir şekilde enerji düzeylerinin birinde yer alan elektronun (eğer boşsa) diğer bir düzeye geçme ihtimaline verilen isimdir) ile başarılmıştır. Bu nedenle iletken pikap iğnesi ve iletken numune arasında ölçülen akım, numune topografyası haline dönüştürülebilir. Başka bir önemli teknolojik gelişim de (x,y) düzlemindeki (başka bir deyişle yatay düzlemde) ve z yönündeki (yüzeye dik olan) piezoelektriksel hareketi kontrol eden cihazların kusursuz hale getirilmesidir. Bu teknoloji sayesinde pikap iğnesi ile yüzeye çok yakın bir şekilde çizgi taraması yapılabilir. Tünelleme akımını sabit tutmak için z yönündeki hareketi doğru bir şekilde düzenlemek amacıyla bir devre döngüsü oluşturulabilir. Bu cihazın kusursuzlaştırılmış haline taramalı tünelleme mikroskobu (TTM)¹⁰ denmektedir.

Minyatür pikap ucunun numune üzerinde hareket etmesi ve her kumda numunenin topografyası, sürtünme kuvveti veya kimyasal doğası hakkında bir miktar bilgiyi getirmesi prensibi geçen zaman içinde birbirinden farklı düzinelerce taramalı uç mikroskobunu kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu ailenin (en yaygınca kullanılanı anlamında) en önemli üyesi atomik kuvvet mikroskobudur (Şekil 4.2).¹¹

Pek çok ucun atmosferik basınçtaki havada ve hatta sıvılarda çalışabiliyor olması elektron mikroskoplarına göre kayda değer bir avantajdır. Diğer bir yandan, numune girinti çıkıntılarına uygulanan kuvvetler çok büyüktür ve aşırı derecede dikkat gösterilmediği sürece görüntüleme sırasında numunenin biçimi bozulabilir veya hatta numune yok edilebilir. Ayrıca, sıvının olması (hatta numune yüzeyi ve tarama ucunu kaplayan ince su filmelerinin bile) kılcal kuvvetlerin ortaya çıkmasına yol açar, örneğin, ucu numune yüzeyine doğru çekerler. Ancak, bu teknik sürekli bir şekilde geliştirilmektedir. Bu konuda önemli bir gelişme de dikey yönde sallanan bir dirseğin kullanıldığı “tıklatma modu” nun eklenmesidir, böylece numune ile ucun teması en aza indirilecek ve parazitin azaltılması için kilit amplifikasyonu yönteminin kullanılması mümkün hale gelecektir.

¹⁰ G.Binnig et al., Surface studies by scanning tunnelling microscopy. *Phys.Rev.Lett.* 49 (1982) 57-61.

¹¹ G.Binnig et al., Atomic force microscope. *Phys.Rev.Lett.* 56 (1986) 930-933.

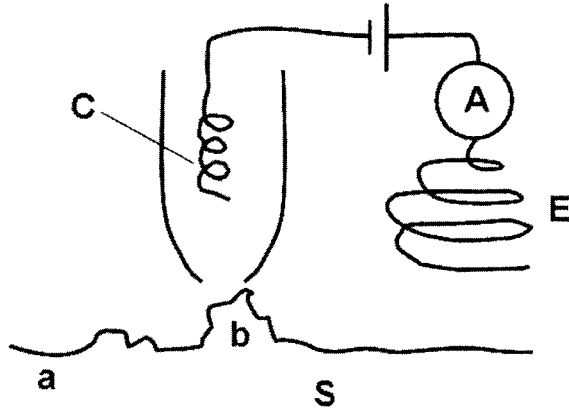


Şekil 4.2: Atomik kuvvet mikroskobu. S numunesi P platformu üzerine B bloğu-nun x,y yüzeyi ve (S yüzeyine dik olan) z yönünde nasıl hareket ettirileceğine bağlı olarak yerleştirilir. Bloğun üzerine esnek bir dirsek yerleştirilir ve dirseğin ucunda da keskin bir uç vardır. S'nin pürüzlülüğünün bir sonucu olan ucun dikey hareketini kaydetmek için, lazer diyotu olan L'den gelen elektron demeti dirsekten parçalara bölünmüş fotodiyot olan D'nin üzerine yansıtılır. Uç numune ile neredeyse temas halindeyken, numune boyunca tarama yapmaktadır (diğer bir deyişle, x,y düzleminde); yüzey pürüzlülüğü ucun dikey yönde hareketini sağlar ve dirseğin buna tekabül eden sapmaları fotodiyotların iki yarısından gelen sinyallerin oranı alınarak kaydedilir. Bu oran, karmaşık sinyal işleme sürecinden yüzeyin üç boyutlu topografyasının elde edilmesini mümkün kılar. Dört kat bölünmüş fotodiyot sürtünmeden dolayı dirseğin yana doğru sapmasının da kaydedilebilmesini sağlar.

AFM Çözünürlüğü. Dikey çözünürlük sadece uca göre numuneyi hareket ettiren piezoelektrik kristal ve dirsek sapmasını tespit eden düzenleme ile sınırlıdır. Burada, nanometre altında çözünürlük kolayca elde edilebilir. Yatay çözünürlük genellikle ucun yarıçapı R ile sınırlıdır. Şu anki teknoloji rutin bir şekilde birkaç on nanometreye eşit olan R değerine sahip silikon veya silikon nitrit uçları seri halde üretebilir. r yarıçapına sahip bir yüzey özelliğinin görülebilir yatay boyutu olan L şöyle hesaplanır:

$$L = 4\sqrt{Rr}$$

Sadece birkaç nanometre büyüklüğüne sahip özellikler için, ultra keskin uçlar kullanılmalıdır ancak bu uçları hem üretmek (örneğin standart bir ucu asitle oyarak) zordur hem de bu uçlar kolaylıkla kırılır ve eğer görüntüleme sıvının içinde yapılıyorsa, sıvının içinde çözünmüş safsızlıklar hızla ucun üstüne çökebilir ve ucun yarıçapını büyütebilir.



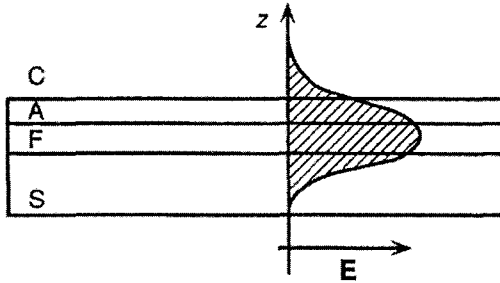
Şekil 4.3: Taramalı iyon akımı mikroskobu (TIAM). Çalışan elektrodu taşıyan bir C kılcal tüpü, S numunesine göre hareket ettirilmektedir. Çalışan elektrot ile büyük karşı elektrot olan E arasındaki akımın büyüklüğü (A ampermetresi ile ölçülen) kılcal tüpün ucu ile numune yüzeyi arasındaki boşluğa bağlıdır. Numune ve elektrotlar bir elektrolit içinde yıkanır. "C", "b" çıkıntısının üzerindeyken boşluk azdır, direnç yüksektir ve akım düşüktür. "a" girintisi üzerinde, boşluk nispeten büyüktür, direnç düşüktür ve akım yüksektir.

Numuneye aşırı miktarda dikey kuvvet uygulanması sorununa taramalı iyon akımı mikroskobu (TIAM) ile yenilikçi bir çözüm getirilmiştir.

4.4 Özbirleşimin Metrolojisi

Özbirleşimin metrolojisi kısaca, tipik bir senaryoya göre (bkz. Bölüm 7.3.3), nano-nesneleri rastgele bir sıvı içinde dağıtmak ve onların katı bir substrat (başka bir deyişle katı/sıvı arayüzü) üzerine tutunmasına ve monte olmasına izin vermektir. Özbirleşimle oluşmuş yapılar ile nano-nesnelerin özellikleri arasındaki ve sıvı ve substrat arasındaki temel bağıntıları kurmak amacıyla, sistemi rahatsız etmeyen, (a) eklenmiş parçacıkların sayılmasına (b) eklenme hızlarının belirlenmesine ve (c) özbirleşim yapmış filmlerin yapısının belirlenmesine yönelik bazı *in situ* araçlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Optik yöntemler (taramalı açılı reflektometresi (TAR), elipsometri) nano-nesnelerin birikiminden dolayı oluşan katı/sıvı arayüzündeki yansımada görülen değişimleri görüntülemeye dayanır. Optik dalga kılavuzu ışık modu spektrometresi (ODKIMS) nano-nesnelerin dalgalarının kütupsallaşmasının sıvınıninkinden daha farklı olması şartıyla (Şekil 4.4) azalarak kaybolan alanın (evanesant alan) düzeninin, nano-nesneler tarafından substrat boyunca yönlendirilen dalgalar yoluyla bozulmasına dayanan bir yöntemdir.¹²



Şekil 4.4: Sıfırıncı dereceden yönlendirilmiş bir dalganın dört katmanlı bir levha şeklindeki dalga kılavuzunda görülen elektromanyetik alan dağılımı (S, destek; F, yüksek kırma indisine sahip bir film; A, özbirleşim yapmış katman, C kaplama ortamı (nano-nesnelerin içinde çözüleceği sıvı). Burada özellikle S ve A,C bölge-

¹² Bkz, ör., J.J. Ramsden, High resolution molecular microscopy. In: Proteins at Solid-Liquid Interfaces (ed. Ph. Dejardin), pp. 23-49. Heidelberg: Springer-Verlag (2006).

lerinde üstel bir şekilde azalarak kaybolan dalgalara dikkat edin. Yönlendirilmiş dalga modlarının yapıya bağlandığı faz hızının en yüksek hassaslığı, kalınlığı kesme limitine yakın olan (F-katmanının kalınlığına yakın) ince dalga kılavuzları ile elde edilebilir ancak bu durumda da dalga kılavuzunda sadece iki ortogonal mod uyarılabilecektir.

Eğer substrat ince metal bir film ise, nano-nesnelerin varlığını görüntülemek için optik olarak uyarılmış yüzey plazmonu rezonansı (SPR) her ne kadar ODKS'den daha az hassas ve daha az bilgi verici olsa da kullanılabilir. Eğer substrat olarak elektrotla kaplı bir piezoelektrik kristali kullanılırsa, kristalin rezonant titreşim frekansındaki değişimler ve salınımının yayılması da kullanışlı bilgiler verebilir (kuartz kristal mikrobalaası, KKM).

4.5 Daha Fazlası İçin

- J.K. Ramsden, Experimental methods for investigating protein adsorption kinetics at surfaces. *Q. Rev. Biophys.* 27 (1994) 41-105. Özbirleşim süreçlerini görüntülemek için farklı kullanışlı tekniklerin detaylı bir incelenmesi.
- M. Wiczorowski, A.G. Mamalis, M. Rucki and S.N. Lavrynenko. Interferometry and scanning microscopy in asperity measurement of biomedical surfaces. *Nanotechnology Perceptions* 4 (2008) 265-288. Yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için uygulanan nanometrolojinin mükemmel bir açıklaması.

BÖLÜM 5

NANOTEKNOLOJİNİN HAMMADDELERİ

NANOTEKNOLOJİNİN HAMMADELERİ

Bu bölüm çoğunlukla nano-nesnelerin nasıl imal edildiği üzerine bir bölümdür. Karbon temelli malzemeler ise kendine has öneminden dolayı ayrı bir kısımda (bkz. Bölüm 5.4) incelenmektedir.

5.1 Nanoparçacıklar

Nanoparçacıkların imalatı için yukarıdan aşağı (parçalanma ve dağılma) veya aşağıdan yukarı (çekirdekleşme ve büyüme) yaklaşımlar kullanılabilir. Hangisinin kullanılacağı ile ilgili karar istenen özellikleri hangisinin verebileceği ve sonrasında da maliyeti göz önüne alınarak verilir.

Parçalanma ve dağılma yığın haldeki bir maddenin alınması ve parçalara ayrılması anlamına gelir. Bu gruba giren ezme ve öğütme işlemleri tipik olarak düşük teknoloji ile işlemler olarak ele alınır. Bu alana yönelik fenomenolojik mekanistik kuralları oluşturmaya çalışan teorik bilim adamları (örneğin, rastgele sıralı parçalanma) bu kuralların endüstriyel uygulamalar çok az etkisi olduğunu buldular!

Bu yöntemlerin büyük avantajları genel yöntemler olmaları ve düşük maliyetli olmalarıdır. Yumuşak organik malzemeler bile (örneğin çim) öncelikle sıvı azotta dondurulmak suretiyle öğütülebilir.

Bu yöntemin dezavantajları ise sonunda ortaya çıkan parçacıkların malzeme içinde birden çok tipte dağılıma sahip olması ve malzemeler hatalarının oluşmasıdır. Bununla beraber, ürün içine öğütme teçhizatını yapmak için kullanılan malzemeler karışabilir (bu duruma kirlenme veya kontaminasyon denmektedir). Parçacıklar küçüldükçe, kirlenme artar.

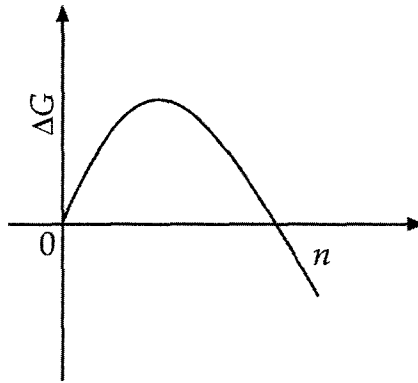
Ezme ve öğütme çok eski endüstriyel süreçlerdir, ancak nanoteknolojinin ortaya çıkışı yeni ve iyi kontrol edilen yöntemler yardımıyla gerçekleşen ezme ve öğütme süreçlerinde tek tip dağılıma sahip nano-parçacıkların üretiminin başarılmasını mümkün kılmıştır. Bu süreçlerden biri genellikle bir mikrosaniyede birkaç yüz voltluk gerilimin boşaltıldığı elektrik deşarjı ile granül haline getirilmiş metallerin öğütülmesi olarak bilinen elektroerozyon dağılımı (EED) yöntemidir. Boşalma filamentindeki plazma sıcaklığı herhangi bir metali eritmeye yetebilecek sıcaklıklar olan 10000 ile 15000 K arasındadır.

Çekirdekleşme ve büyüme atomik olarak dağılmış bir fazdan, yoğunlaşmış katı bir faza doğru birinci dereceden faz geçişini tanımlar. Geçişin ilk aşaması sırasında homojen, yarı stabil fazdaki dalgalanmalar yeni fazın küçük miktarlarda ortaya çıkmasına yol açar. İstenmeyen bu arayüz oluşum süreci, ana fazın aşırı doygunluğunun azalması yoluyla kazanılan enerjiye direnç gösterir. Bu durum, çekirdeğin kritik büyüklüğü olan n^* aşıldığında, çekirdeğin hızla ve geri dönmeksizin yeni faza geçmesine yol açar.

Atomlar yeni bir faz oluşturmak için bir araya gelip topaklandıklarında, atomlar ile çevreleyen ortam arasında, enerji harcayarak bir arayüz

oluşturmaya başlarlar. Arayüz gerilimini γ ve yeni fazı ve çevreleyen ortamı sırasıyla 1 ve 2 olarak gösterirsek (bkz. Bölüm 7.4), A topağın yüzey alanı ve $v = (4\pi)^{\frac{1}{3}}(3nv)^{2/3}$ olmak üzere v bir atomun hacmi ise, bu enerji maliyeti $A\gamma_{12}$ dir. Aynı zamanda her atom yeni fazın kohezyon enerjisine bir katkıda bulunur. Bu iki katkı toplandığında, öncelikle enerji artan n ile artacaktır ancak sonrasında yığın fazın (negatif) kohezyon enerjisi bu mücadeleyi kazanacaktır (Şekil 5.1).

Nanoparçacıkları çekirdekleşme ve büyüme ile sentezlemek için, öncelikle atomlar, ortam içinde dağılımı stabil olmak koşuluyla dağıtılır (çözdürülür). Sonrasında, dağılmış maddenin yığın halinin stabil olacağı bir şekilde bir veya daha fazla harici parametre değiştirilir. Örneğin bu, malzemenin buharı soğutularak başarılabılır. Yeni yığın fazın oluşumu çekirdekleşmeyi içeren birinci dereceden bir faz geçişidir. Tesadüfi dalganmalar ise kritik çekirdeği oluşturacaktır (bkz. Şekil 5.1).



Şekil 5.1: n sayıda atom içeren bir topağın serbest enerjisinin değişimini gösteren bir çizim. Burada maksimum değer kritik çekirdek büyüklüğünü göstermektedir. Serbest enerji eğimini dalgalanmalar aracılığıyla tırmanmayı başaran topakların küçülerek kaybolma veya mikroskobik büyüklüğe kadar büyüme ihtimali birbirine eşittir.

Bileşik parçacıklar kimyasal tepkime ile sentezlenebilir. M gümüş veya kadmiyum gibi bir metal ve X kükürt veya selenyum gibi bir metalloid olmak üzere istenen maddenin formülü MX olsun. M ve X'in (örneğin,

gümüş nitrat ve sodyum sülfid) çözünür bileşiklerinden oluşan iki çözelti hazırlanır ve birlikte karıştırılır.

Bu süreçteki iki ana zorluk (i) olabildiğinde eşit dağılmış parçacıkların (tek dağılımlı) elde edilmesi ve (ii) parçacıkların ortalama büyüklüklerinin kontrol edilebilmesi konusunda yaşanmaktadır. Kimyasal tepkime yoluyla sentezleme yönteminde ise ana parametre karıştırma hızıdır. Çok yoğun çözeltilerin yüksek hızda karıştırılması ve çok seyreltik çözeltilerin düşük hızda karıştırılması şeklindeki iki uç durum da istenen tek dağılımlı yapıyı vermektedir.

İlk durumda, çok fazla sayıda kritik çekirdek neredeyse aynı anda oluşmaktadır (kritik çekirdek oluşum hızı aşırı doygunluk ile yani, gerçek konsantrasyonun MX 'in çözünürlük katsayısına oranı ile orantılıdır); malzemenin önceden oluşmuş çekirdeğin içine doğru büyüme hızı yeni eklenen kütlenin çökmesi sırasında oluşan taze çekirdekleşmenin hızı ile yarışamayacak kadar yavaştır. Şartlar öyle bir seçilmelidir ki bütün M ve X iyonları çekirdeklerin oluşumu yoluyla toplanmadan önce bu iyonlar etkin bir şekilde geri dönmeksizin stabil olacak kadar büyüyebilmelidir. Sonrasında, peşisıra gelen ayrı bir aşamada yeni çekirdekler oluşturmak-sızın bütün çekirdeklerin büyüebilmesi için yeterli bir hızda taze madde eklenerek istenen herhangi bir büyüklüğe kadar daha fazla büyüme sağlanabilir.

İkinci durumda ise, çekirdek çok nadiren oluşur ve malzeme eksikliğinden dolayı, minimum stabiliteyi sağlayan büyüklüğün ötesinde büyüyemezler; en başta oluşmuş olan az sayıdaki çekirdeğe doğru gerçekleşen taze malzeme difüzyonu, eklenen maddeleri çöktürmek için yeni çekirdeklerin oluşmasının engellenmesinde çok yavaştır. Yeterli sayıda çekirdek sentezlendiğinde, bir önceki durumda olduğu gibi bu çekirdekler istenilen büyüklüğe kadar büyütülebilir. Bu yaklaşım bir metal tuzun çözeltisini yavaşça azaltmak suretiyle gerçekleştirilen tek dağılımlı asil metal parçacıklarının sentezinde (ör., altın) çok etkindir.

Kelvin bağıntısından dolayı (denklem 3.1), daha büyük parçacıkların çözünürlüğü daha küçük olanlara göre biraz daha azdır. Bu yüzden, daha küçük parçacıkların çözünmeye ve bu parçacıkların içindeki malzemelerin daha büyük olan maddelerin üzerine tutunmaya yönelik eğilimi ola-

caktır. Bu yöntem Ostwald olgunlaşması olarak bilinir ve her ne kadar ortalama büyüklüğün artması bedeline mal olsa da bazı şartlar altında bu yöntem bir dizi parçacığın büyüklük dağılımının daraltılabilmesini mümkün kılar.

Bir dizi çekirdek sentezlendiğinde etrafına farklı maddelerden yapılmış kabuklar oluşturmak çok basittir; bunun için gereken parçacıkların muntazam bir şekilde büyütülmesini mümkün kılacak kadar yeterli bir hızda eklenmesi ve bu işlemin taze çekirdeğin oluşabilmesi için çok hızlı olmayacak bir şekilde yapılmasıdır.

2 numaralı ortam içindeki 1 numaralı malzemeden yapılan parçacıkların toplanması için gereken serbest arayüz enerjisi şu denklem ile bulunabilir (bkz. Bölüm 7.4):

$$\Delta G_{121} = \Delta G_{11} + \Delta G_{22} - 2\Delta G_{12} \quad (5.1)$$

Burada ΔG_{11} ve ΔG_{22} sırasıyla 1 numaralı malzeme ile 2 numaralı ortamın kohezyon enerjileridir ve ΔG_{12} ise çözünme enerjisidir. Burada, suyun çok yüksek bir kohezyon enerjisi olduğunu gözden kaçırmamak gerekir. Bu yüzden, gerekli sulandırma sağlandığı sürece suda sentezlenen ve suda çözünmeyen hemen hemen her maddenin parçacıkları toplanmaya eğilimlidir. Polietilen glikol gibi çok hidrofilik bir malzemenin veya parçacıkların yüzeyine tutunabilen ve onu etkin bir şekilde sulandırabilen hekzametafosfat gibi bir poliyonun varlığında parçacıkları sentezlemek kullanışlı bir stratejidir. Öncesinde de, Michael Faraday'ın meşhur altın nanoparçacık sentezinde yüzeylerin sulandırılması için sitrat iyonları kullanılmaktaydı.

5.2 Nanofiberler

Terminoloji. "Nanofiber" nanoölçekte iki harici boyutu olan nanonesneleri tanımlayan isimleşmiş bir tanımdır. Nanoçubuk sert bir nanofiberdir, bir nanotüp içi boş bir nanofiberdir ve bir nanotel ise elektrik iletkenliğine sahip bir nanofiberdir.

maddeler için, bazı koşullar altında, büyüme davranışı tek yönlüdür. Bu yüzden, önceki kısımda anlatılan çekirdeklenme yönteminin kullanılmasının ardından nanofiberlerin uzatılmasına yönelik bir büyüme aşaması kullanılarak çekirdeklerin uzunlamasına büyütülmesi gerçekleştirilebilir.

Katalitik toprakların önceden çöktürülmesi suretiyle katı/gaz arayüzünde heterojen çekirdekleşme oluşturulur. Buhar eklenmesiyle, topraklar üzerindeki yoğunlaşma ve substrat üzerinde katıya dik büyüme gerçekleşir. Bu yöntem etkin bir karbon nanotüp sentezi yöntemi olarak kullanılır. Bu yöntemin kötü yanı ise hazırlanan maddenin katalizörle neredeyse engel olunamaz bir şekilde kirlenmesidir.

Eğer bir zar içinde düzenli nanoporlar oluşturulabilirse (ör., lazer maktabıyla veya özbirleşimle), bu porlar nanofiber oluşumunda taslak malzeme olarak kullanılabilir. Fiber için gereken malzeme porların iç yüzeylerinin üzerine bir kabuk halinde çöktürülebilir (eğer amaç nanotüp üretmekse), veya malzeme porları tamamıyla doldurabilir (nanoçubuk üretmek için). Başka bir malzemenin nanotüpünü üretmek için nanofiberler, özellikle de daha önceki iki yöntemin herhangi biri ile oluşturulan nanoçubuklar taslak olarak da kullanılabilir.

5.3 Nanoplakalar

Şu ana kadar, substratın üzerindeki ince kaplamalar nano nesneler olarak değil, sadece ince filmler olarak değerlendirilmişti çünkü bu kaplamalar genellikle 100 nm'den daha kalındır. Bazı istisnalar Langmuir-Blodgett ve Langmuir-Schaefer teknikleri kullanılarak katı substrata taşınan Langmuir filmleridir; bu filmler birkaç nanometre kalınlığında olabilir. İstisnai olarak, dikey olarak yapışan Langmuir filmleri kendi başına duran nesneler olarak işlenebilir. Ancak, şu anki trend kaplama ile veya yığın maddeyi işleyerek daha ince işlevsel yüzeyler geliştirme yönündedir ve kaplama ile işleme yöntemi atomik hassaslıkta yapıldığı sürece, yapılan iş nanoteknolojinin bir parçasıdır.

Langmuir filmleri ve Langmuir-Blodgett ve Langmuir-Schaefer teknikleri. Öncü maddeler X (genellikle), “kuyruk” olarak adlandırılan apo-

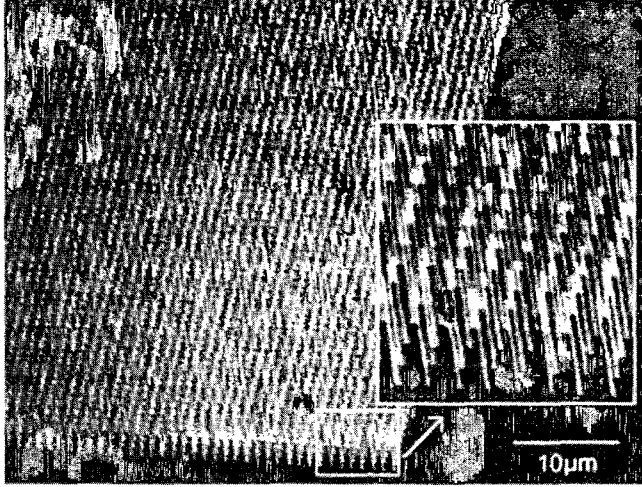
lar bir zincir (ör., bir alkil zinciri) ve P oligoetilen oksit veya fosfatidil kolin gibi polar bir “baş” grubu olmak üzere XP şeklinde genel formülü olan moleküllerdir. Bu maddeler suya saçıldığında çoğunlukla iki boyutlu sıvımsı ve katımsı diziler oluşturacak şekilde sıkıştırıldıkları su/hava arayüzünde kalırlar. Langmuir-Blodgett tekniği yüzen tek moleküllü filmlerin katı substrata doğru küvetin içine ve dışına dik olarak batırılmak suretiyle transferine verilen isimdir. Langmuir-Schaefer tekniğinde, substrat yüzen tek katman boyunca yatay olarak itilir. Stabilitesi yüksek olan çok katmanlı filmlerin montajı, P’nin yan komşular ve/veya peşisıra gelen katmanları (baştanbaşa ve kuyruktan kuyruğa doğru montelenen) birbirine bağlayan çok değerlikli metal iyonlarına yönelik bir kısaç haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilebilir. Yan yönde stabilite doymamış alkil zincirleri ile filmlerin UV ışınlarına maruz bırakılması suretiyle artırılabilir (fotopolimerleşme).

5.4 Grafen-Bazlı Malzemeler

Okul dönemindeki sayısız çocuk naftalin ve antrasen hakkında daha fazlasını öğrenmek için sonsuz sayıda birleşmiş poliaromatik zincirlerin rastgele şekillerini çizmiştir. Grafitin grafen olarak adlandırılan böyle poliaromatik katman yığınlarından oluştuğu uzun zamandır biliniyordu. Ancak, yürütülen inandırıcı teorik çalışmalar yüzünden, uzun zamandır böylesine iki boyutlu kristallerin var olamayacağına inanılıyordu. Bu maddelerin varlığının (grafen katmanların) net bir şekilde ortaya konması, stabilitelerinin katmanın dalgalanmalarından kaynaklandığı şeklindeki bir açıklamaya yol açtı.

Grafen. Yığın grafit üretmek amacıyla yığın halde biriktirilen grafen lamellerinin (ör., kâğıt üzerine grafitle yazarak) kolayca kopabilmesinin nedeni sadece birbirlerine zayıf bir şekilde bağlanmaları olarak bilinir. Grafit katmanlar tek tek yapıştırıcı bant kullanılarak soyulabilir. Alternatif olarak, bir silikon karbit kristali vakum altında 1300 °C’ye kadar ısıtılabilir; silikon buharlaşır ve geride kalan karbon bir miktar grafen oluşturacak şekilde yavaşça yeniden şekillenir.

Karbon Nanotüpler. Karbon nanotüp grafenin yuvarlanmasıyla oluşturulan dikişsiz bir tüptür. Karbon filamentlerin üretiminin, sıcak metal yüzeylerin, özellikle de demir ve nikelin üzerinden hidrokarbon gazlarının geçirilmesiyle yapıldığı uzun zamandır biliniyordu. Karbon nanotüplerin asıl doğası ancak son zamanlarda ortaya konabilmiştir (1991’de Iijima tarafından). Çok duvarlı karbon nanotüpler birbirleri içine yuvarlanmış birkaç eşmerkezli tüpten oluşmaktadır. Üç karbon nanotüp üretme yöntemi lazer fırını, karbon arkı (ör., grafit elektrolitleri buharlaştırmak) ve (plazma destekli) kimyasal buhar çökertmesidir (Şekil 5.2). Karbon nanotüplerin uçları sıklıkla bir fulleren yarım küre ile bir ya da her iki ucundan kapatılır.



Şekil 5.2: Plazma destekli kimyasal buhar çökertme yöntemiyle üretilen bir karbon nanotüp ormanı. İlk olarak substrat katalizör adacıklarıyla (ör. Fe ya da Ni) kaplanmalıdır. Sonrasında hidrokarbon hammadde (asetilen) birkaç yüz °C’ye kadar ısıtılmış substrat üzerinden geçirilir. Asetilen katalizörün yüzeyi üzerine çöker ve karbon nanotüpler katalizör parçacıklarının üzerinden veya (onları iterek) altından büyür. Dr. Ken Teo’nun izniyle, AIXTRON.

Günümüzde karbon nanotüplerin geniş ölçekli kullanımında büyük problemler vardır. Bu problemlerden en ciddi olanları tüplerin bir sıvı içinde dağılması (balyalar haline gelecek şekilde güçlü bir şekilde yığıl-

maları); uzunluklarının azalması (20 nm çapına sahip bir tüp üretildiğinde 20µm uzunluğuna sahip olabilir ki bu pek çok uygulama için gereksizdir.) ve gereken konuma doğru yönlendirilmesi alanlarında yaşanıyor gibi görünmektedir. Bu yüzden özellikle alan yayıcı uygulamalarında düz bir substrat üzerinde *in situ* büyüme tercih edilmektedir (bkz. Bölüm 6).

Karbon nanoparçacıklar. Fullerenler (aynı zamanda çözünen karbon veya buckyballlar olarak da bilinmektedir) kapalı küresel bir kabuk oluşturan şekilde kıvrılan grafen şeritler olarak düşünülebilir. Fullerenler bir karbon arki içinde üretilebilir ancak bir hidrokarbon hammaddenin oksijen tedarikinin sıkı bir şekilde kontrol edilmesi yoluyla yanması daha kontrol edilebilir bir yöntemdir. Fullerenler çözünme yöntemiyle yan ürün olarak oluşan kurumdan ayrılabilir.

5.5 Nanoparçacıkların Biyolojik Etkileri

Kimyasalların ve malzemelerin toksikliği iki şekilde ortaya çıkabilir:

- Bir yan etkiyi tetikleyerek
- Zehir etkisi yaparak

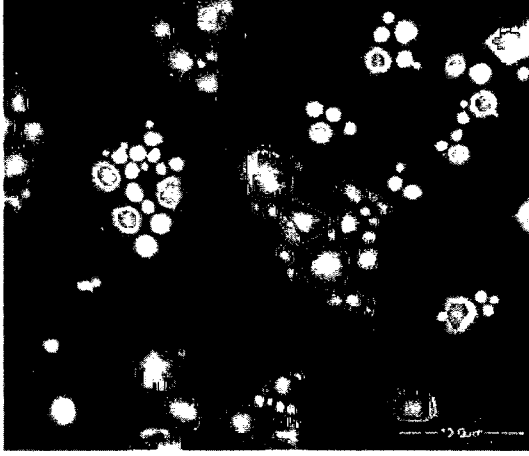
Bağışıklık sisteminin tepkisi kan veya dokularla temas halindeki yapay bir madde veya genellikle kan içinde çözünmüş proteinler veya diğer biyosivilerin malzemenin yüzeyine tutunması ve onların konformasyonunu değiştirmesi sonucunda ortaya çıkar. Böylece yerli protein hareket halindeki yabancı işgalci maddeleri saf dışı bırakmak için çalışan yaygın aparatları tetikleyerek kanda dolaşan bağışıklık hücreleri tarafından algılandığı üzere yabancı bir proteine dönüştürülür. Hareketsiz herhangi bir yabancı malzeme kalıcı bir iltihap bölgesi haline dönüşebilir.

Zehirlenmenin özel bir biyokimyasal mekanizması vardır. Genellikle, bir zehir enzim üzerindeki aktif bir bölgeye tutunarak onun alışlagelmiş substratına bağlanmasını engeller. Buna yönelik en klasik örnek etkin bir şekilde oksijen bağlanmasını saf dışı bırakarak hemoglobinin hem grubuna tutunan karbon monoksittir.

Pek çok madde element formu halinde toksik değildir. Civa iyonlarının yutulması tehlikesini ortadan kaldırmak için, sadece bakteriler civa iyonlarını (civa redüktaz adlı bir enzimle) metalik cıvaya indirger. Civa içeren klinik termometrelerin tesadüfen hastanın ağzında kırılması maddenin toksikliği yüzünden değil, sivri cam parçaları yüzünden tehlikelidir.

Nano formdaki malzemeler bu iki toksiklik kaynağını üç yolla daha da kötüleştirir (bu araştırma alanına sıklıkla “nanotoksosite” denmektedir): İlk olarak, eğer bir malzeme bloğu daha küçük parçalarına bölünürse ve nanoparçacıklar olarak dağılırlarsa, yüzey alanları çok büyür (on üzeri birkaç derece kadar). Bu yüzden umursanmayabilecek bir bağışıklık tepkisi çok ciddi bir tehlikeye dönüşebilir. İkinci olarak, kavisliliğinden dolayı nanoparçacıklar sıklıkla o maddenin yığın halinden kimyasal olarak çok daha reaktiftir (denklem 3.1). Bu nedenle, metalik nanoparçacıkların yığın metalden çok daha kolay iyonlaştığı anlaşılır. Kurşunun veya gümüşün (örneğin) toksikliği sadece element formundaki metalden değil, atomun blok haldeki maddeden kopmuş ve iyonlaşmış metallerinden kaynaklanır. Üçüncü olarak, nanoparçacıklar küçük olduğu için büyük parçacıkların içinden geçmesine engel olabileceği yapılardan geçebilirler. İnsan vücudunda bariyerler genellikle iki şekildedir: Tek tek bütün hücreleri kapsayan lipid çift katman ve sıkı bir şekilde oluşturulmuş hücre katmanları. Nanoparçacıkların sıkı halde oluşturulmuş kan-beyin bariyerini oluşturan katman gibi sıkı bir şekilde oluşturulmuş katmanlardan geçebildiklerine ve benzer büyüklüklerdeki bazı makromoleküllerin yapabildiği gibi lipid çift katmandan içeriye, hücrelerin stoplazmalarına doğru geçebildiklerine yönelik kanıtlar mevcuttur.

Günümüzde nanoparçacıkların yaşayan hücrenin içine bir kere girdiklerinde ne yaptıkları hakkında nispeten çok az şey bilinmektedir. Temas haline girdikleri çözünebilir herhangi bir proteini denatüre edebilirler ancak aynı zamanda bazı tepkimelerde de katalizör etkisi gösterebilirler. Bunun nasıl olacağı nanoparçacıkların kimyasal doğasına, şekline, kristal yapısına ve boyutuna bağlıdır. İnsan vücuduna yerleştirilen yapay eklemeler sürtünen yüzeylerin aşınmasıyla oluşan önemli bir nanoparçacık kaynağıdır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Bir revizyon ameliyatı sırasında bir insan implantına yakın dokulardan alınan Co-Cr parçacıklarına ait bir taramalı elektron mikrografı. Sol alt köşedeki ölçek çubuğu 10µm uzunluğundadır. Prof. Peter Revell'in izniyle.

İnsan vücudu moleküler tehlikeleri saf dışı bırakabilecek çeşitli mekanizmalarla donatılmıştır. Daha önce bahsedilen civa redüktaz enzimi buna bir örnek olarak verilebilir. Ancak, bu tip enzimler fazlasıyla özelleşmiştir ve bu enzimlerin *H. Sapiens* gibi daha büyük organizmalardan ziyade bakterilerde bulunması daha muhtemeldir. Biz çoğunlukla karmaşık savunma sistemimize güveniriz ancak bu sistem makromoleküllerle savaşmaya yönelik ayarlanmıştır (biyopolimerler, virüsler, bakteriler). Nanoparçacıklar etkin bir bağışıklık tepkisini tetiklemek için gereken özelliklere sahip olmayabilir. Nanoparçacıkların şekli de özel bir öneme sahiptir. Asbest ve bazı zeolitler gibi sivri uçlu malzemeler büyük problemler yaratır çünkü bu maddeler yabancı işgalcileri çevrelemeye ve yok etmeye girişen makrofajlardan daha uzundur. Makrofajlar asbest fiberi gibi birşeyi tamamıyla çevreleyemez ve hatta eğer bir şekilde başarılı olurlarsa bile, bu maddelerin bozunmasını sağlayamazlar. Bu yüzden, vücudun içinde asbest fiberlerin var olması sürekli olarak makrofajları aktif tutar. Bu da makrofajların sürekli olarak fiberleri yutmak ve yok etmek için bitmek bilmeyen ve faydasız bir şekilde uğraşmalarına yol açar.

Sıklıkla insan bünyelerinin doğal nanoparçacıklara (duman) maruz kaldıkları ve bu nedenle onları zararsız hale getirmek için uygun savunma mekanizmaları geliştirdikleri vurgulanır. Ancak, bu konuda dikkat edilmesi gerekmektedir çünkü günümüzde çoğu da bugüne kadar rastladıklarımızdan tamamıyla farklı bir şekilde ilk kez olmak üzere üretilen yabancı malzemelerden yapılan alışılmadık şekillere sahip parçacıklar hazırlanabiliyor.

5.6 Daha Fazlası İçin

- Arikawa Mineyuki, Fullerenes-an attractive nano carbon material and its production technology. *Nanotechnology Perceptions 2* (2006) 121-144. Fullerenlerin endüstriyel yollarla hazırlanması üzerine mükemmel bir açıklama.
- B.O. Bosovic, Carbon nanotubes and nanofibers. *Nanotechnology Perceptions 3* (2007) 141-158. Karbon nanotüpler üzerine kapsamlı bir araştırma.
- G.A. Ozin ve A.C. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanotechnology*. London: RSC Publishing (2005). Nanomalzeme imalatına yönelik kimyasal yöntemlerden oluşan ansiklopedik bir koleksiyon.
- P.A. Revell, The biological effects of nanoparticles. *Nanotechnology Perceptions 2* (2006) 283-298. Konu hakkında fazlasıyla bilgi verici bir değerlendirme.

BÖLÜM 6

NANOCİHAZLAR

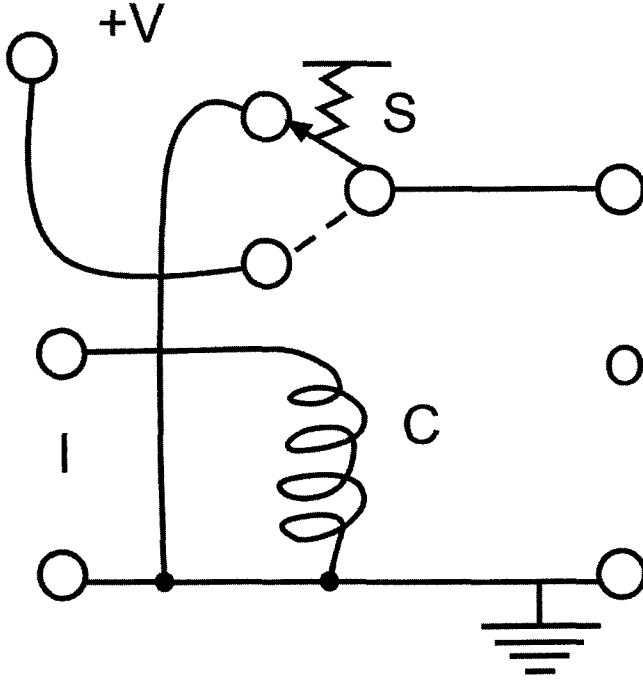
NANOCİHAZLAR

Buradaki anlamı itibariyle bir cihaz bir bilgi işlemcisidir, başka bir deyişle bilgiyi kodlayan (ya da kodunu çözen) bir dönüştürücüdür. Sıfır veya bir, doğru veya yanlış, varlık veya yokluk ve gibi kavramlara dayanan ikili mantık veya Boolean mantığının çok az sayıda fiziksel gereksinimi vardır. “1” in fiziksel oluşumunun büyüklüğü için hiçbir dâhili alt sınır bulunmamaktadır. Bütün teknolojiler arasında, bilgi teknolojisi nanoölçeğe kadar minyatürleştirilmeye en uygun teknolojidir.

Dijital bilgi işlemcisinin en temel bileşeni bir düğme ya da röledir (Şekil 6.1). Çeşitli röleler mantık kapıları oluşturmak amacıyla birbirlerine bağlanabilir, örneğin bir Vedeğil kapısı (NAND), ikili mantık işlemcisinin temel bir bileşenidir. Karakteristik özellikleri aşağıdaki doğru tablosunda olduğu gibi özetlenebilir:

Girdi 1	Girdi 2	Çıktı
0	0	1
1	0	1
0	1	1
1	1	0

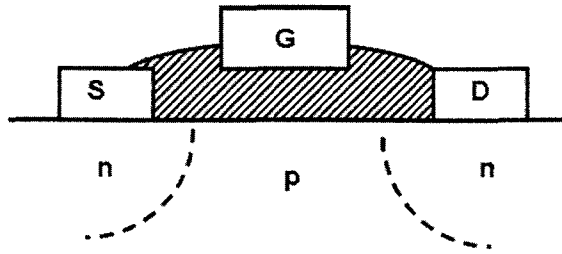
Tablo 6.1: Bir Vedeğil kapısı için doğruluk tablosu



Şekil 6.1 Bir röle veya düğme. C bobinine girdi terminali olan I boyunca bir voltaj uygulayarak enerji verilirse, bobin üstündeki hareket edebilen temas kolunu çekerek +V voltajını çıkış terminali olan O'ya bağlar. Eğer onarıcı yay olan S varsa, girdi olan I'yı sıfırlamak çıkışın da sıfır olmasına neden olacaktır. Alternatif olarak, uygun bir şekilde yerleştirilmiş ikinci bir bobin temas kolunu zıt yönde hareket ettirmek için kullanılabilir Bu durumda cihaz iki kararlılığa sahiptir ve bir hafıza elemanı olarak kullanılmaya uygundur.

taşıyan elektronların yol alması gereken daha az mesafe vardır), daha ucuz (sadece gereken madde daha az olduğu için değil aynı zamanda da etkin paralel imalat prosedürleri geliştirildiği için), daha az enerji kullanır hale geldi ve hepsinde olduğu gibi katı-hal cihazları daha güvenilir (termiyonik vana röleden daha güvenilir çünkü hiçbir mekanik hareket eden parçası yoktu ancak vakum akabilirdi ve elektron yayan parlak filamentler kırılabilirdi).

İmalat teknolojisindeki büyük bir adım da entegrasyonun ortaya çıkışıydı. Minyatürleşme ve beraberinde paralel fabrikasyon günümüzde milyonlarca entegre transistörün tek bir silikon “çip”in üzerinde imal edilmesini sağlar. Bu sayede elektronların yol alması gereken daha az mesafe olduğu için bileşenlerin içinde ve bileşenler arasındaki işlem hızında bir artış gözlenir.



Şekil 6.3: Bir alan-etkili transistör (AET). “n” ve “p” ile gösterilen alanlar sırasıyla n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerdir (ör., uygun bir şekilde doplanmış silikon). Çizgi-lerle gösterilen bölge bir yalıtıcıdır (ör., silika). S, G ve D iletkenleri sırasıyla, kaynak, kapı ve savak terminalleridir. G terminaline voltaj uygulanması p bölgesindeki iletilen elektronların konsantrasyonlarını artırır ve S’den D’ye akımın akmasını mümkün kılar.

Bunlara benzer diğer bir cihaz da bilgi deposu veya hafızadır. İki stabilite özelliğine sahip bir röle veya bir transistör bir bilgi deposu (hafıza) olarak işlev görebilir. Bu cihazın dezavantajı bu cihaza sürekli olarak elektrik gücünün sağlanmasının gerekmesidir. Akımı “açık” ve “kapalı” olarak ayarlamak için iki ayrı bobinle daha karmaşık bir röle bu anlamda

daha iyi olacaktır çünkü cihazın pozisyonu ters çevrildiğinde, enerji kesilebilir (bkz. Şekil 6.2). Sadece okunabilen hafızalar ters çevirmenin geri dönüşlü olmasını da gerektirmiyordu: Sadece okunabilen hafızaların en eskilerinden biri delgeçle delikleri delinebilen bir kâğıt banttı. Bu yöntemde hafızanın okunması elektrik ileten merdaneler arasından bandı geçirmek suretiyle gerçekleştiriliyordu. Daha ilerki bir gelişme “yukarı” ve “aşağı” yönlerde kutuplaştırılabilen ferromıknatısların kullanımıyla yaşandı. Ferromanyetizma belli bir hacmin altında gerçekleşemediğinden dolayı, bu teknoloji en ileri nanoölçek minyatürleşme uygulamaları için kullanışlı değildir ancak bu limit hâlâ ulaşılmak için çok uzaktır – şu anki sınır ise manyetik alan dedektörünün (okuma kafasının) hassaslığından ibarettir. Elektrik direncine dayanan hafızalar bir voltaj sinyali uygulanarak iletken bir durumdan yalıtkan bir duruma çevrilebilen malzemelerden (ör., NiO) imal edilebilir. Işığa maruz bırakılmak suretiyle veya bir elektrik akımı geçirilerek diğer malzemelerin de fazı amorfтан kristale dönüştürülebilir. Bununla beraber yansıtma ve direnç özelliklerinde de değişimler yaşanır ancak bu malzemeler özellikle “nano” değildir.

Bilgi işlemcilerinin bileşenleri olarak görev alan mantık kapılarının dışındaki diğer ana cihaz tipleri de algılayıcılar ve hareket kollarıdır. Bir algılayıcının açık bir dönüştürücü görevi vardır. Buna örnek olarak bir hafıza hücresindeki spinin “yukarı” veya “aşağı” olup olmadığını gösteren manyetik bir algılayıcı; ışığı elektriğe çeviren bir fotodiyot gibi bir ışık algılayıcısı ya da belli bir kimyasalı elektriğe veya ışığa çeviren kimyasal algılayıcılar verilebilir. Minyatürleşmedeki ana mesele sinyalin gürültü seviyesini aşp aşmadığıdır. Hareket kollarına bir örnek olarak rölenin içindeki bobin verilebilir (Şekil 6.1).

6.1 Elektronik Cihazlar

Bilginin skalar bir büyüklük olan elektrostatik yük ile temsil edildiği cihazlarda, büyüklüğün en alt sınırı tek bir elektronun yükünün büyüklüğü olan e değeridir. Gürültüyü ve kaçamak sorunlarını önemsemesek (bkz

3.3), tek elektron cihazlarına alışılmış bir transistörün bileşenlerinin boyutlarını küçülterek ulaşılabilir. Fabrikasyon teknolojilerindeki gelişmeler (bkz Bölüm 7) mikroskobik benzerleri ile aynı mimariye sahip cihazlara yol açtı. Elektronları kullanan gerçek ölçek araçları anlık tünel bağlantı noktalarında tek yüklü taşınımı içermektedir. Elektriksel yük taşınımının ayrıksı doğasından faydalanmak için tasarlanan çeşitli cihaz konfigürasyonları üzerinde araştırmalar yapılmıştır ve hâlâ yapılmaktadır.

Elektronik bileşenleri çok daha fazla minyatürleştirmek için başka bir yaklaşım aktif ortam olarak tek bir molekülü kullanmaktır. Bu **tip moleküler elektronik cihazlar** yarı iletken p-n bağlantı noktasına benzer bir şekilde, elektrotları $M^{(1)}$ ve $M^{(2)}$ ile gösterilen bir metal elektrot çifti ¹³arasında elektron veren yarımcı, elektron ileten bir köprü aracılığıyla (π , diğer bir deyişle, π – eşlenik bir zincir (alken)) (D^+ , diğer bir deyişle, bir katyon) elektron alan yarımcıdan (A^- , diğer bir deyişle, bir anyon) ayrılır. Elektrotlar boyunca uygun iş fonksiyonlarına sahip olacak şekilde seçilmiş, ileri yönde bir öngerilim uygulanırsa, şu süreç gerçekleşir: $M^{(1)}/D^+ - \pi - A^-/M^{(2)} \rightarrow M^{(1)}/D^0 - \pi - A^0/M^{(2)}$. Bu sürecin arkasından başlangıç durumunun yeniden oluşması için molekül içi tünelleme gerçekleşir. Ters gerilim altında, elektron akışını engelleyen enerji açısından uygun olmayan $D^{2+} - \pi - A^{2-}$ oluşumuna ihtiyaç vardır, böylece alternatif akım doğru akıma çevrilmiş olur.

Baskılı elektronik cihazlar. Devreler uygun bir substrat üzerine basılarak aşırı derecede ucuza imal edilebilir. Ekran baskısı ve mürekkepleri iletken veya yarı iletken nanoparçacıklar olan “pigmentler” kullanarak püskürtmeli mürekkep gibi geleneksel süreçler de bu işlemin gerçekleştirilmesi için uygundur. Bu teknoloji ürünlerde genellikle paketlemede ve güvenlik cihazları olarak ve eğer yeterince düşük maliyetle üretilebilirlerse belgelerde kullanılması beklenen radyo frekansı ile tanımlama etiketleri (RFTE) için özellikle çekicidir.

¹³ Bkz., örneğin, A.S. Martin et al., Molecular rectifier. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 218-221.

Nano alan yayıcılar. Fazlasıyla yüksek miktardaki kavisliliklerinden dolayı, karbon nanotüpler geleneksel alan yayıcı cihazlarla kıyasla elektronları çok daha düşük voltajlarda (birkaç volt) yayabilirler. Uygulamalarının prensipte sıvı kristal teknolojiye kıyasla düz ekran monitörlerde gerçekleşeceği öngörülmektedir. Nano alan yayıcılar taramalı elektron mikroskoplarda, yüksek güçlü mikrodalga amfilerde ve minyatür X-ışını kaynaklarında elektron tabancaları olarak dikkat çekmektedirler. Elektron mikroskopları için karbon nanotüp bazlı elektron tabancaları şüphesiz ki mevcut olan en iyi tüplerdir (ancak küresel pazar karbon nanotüplerin hacminin yanında önemsizdir!). Daha büyük hacimli uygulamalar potansiyel olarak elektrokimyasal kapasitörlerin üretilmesi açısından ve elektroniklerde (ör., bileşenler arasındaki bağdaştırıcılar, özellikle dikey olanları yığın haldeki katmanları (“viyaları”) bağlamak için) önemlidir. Ancak, bu diğer uygulamaların pek çoğunda halihazırdaki malzemeler (ör., daha ucuz olan siyah karbon) zaten teorik sınıra yakın performansı sunmaktadır.

Şeffaf Nanokompozit elektrotlar. Şu anda görüntüleme cihazlarında karşıt elektrot olarak kullanılan camın üzerinde elektrik ileten şeffaf “indiyum kalay oksit” üretilmesi için kalay oksiti doplamak amacıyla kullanılan indiyumun küresel çapta görülen kıtlığından dolayı görüntüleme teknolojilerinin yakın gelecekte engellenemez bir şekilde değişeceği açıktır. Yıllık tüketim 800 ton civarındadır, hâlâ bilinen toplam rezervler 3000 tondan azdır. Geri dönüşüm olabildiğince sürdürülmeye çalışılsa da, indiyumun çıkartılması cihazlar küçüldükçe ve daha çok entegre oldukça giderek zorlaşmaktadır.

Bir ortam içinde çözünmüş fazlasıyla uzatılmış nesnelerin çok düşük olan sızdırma eşliğinden dolayı, karbon nanotüple doplanmış polimerler malzemenin şeffaf kalabileceği kadar düşük seviyelerde yeterince iletken hale getirilebilir ve bu şeffaf nanokompozit elektrotlar günümüzdeki indiyum kalay oksit bazlı iletken cam teknolojisinin yerini alabilir.

Nanokapasitör diziler. Ferromanyetik hafızaya benzer bir şekilde, uçup gitmeyen kalıcı depolamaya yönelik ferroelektrik malzemeler üze-

rinde araştırmalar yapılmaktadır. Nanoporlu bir taslak kullanarak, ferro-elektrik seramik (ör. Kurşun zirkonat titanat) uygun bir metal (ör. Platin-yum) üzerine nanoölçekte adalar halinde çökertilir.

6.2 Manyetik Cihazlar

Elektronların yükleri olduğu gibi spinleri de vardır. Tabii ki bu ferromanyetizmanın kökenidir ve bundan dolayı manyetik hafızanın kökenidir ancak burada minyatürleşme yalnızca ferromanyetik alanın en son büyüklüğüyle değil aynı zamanda da manyetik algılayıcıların hassaslığıyla sınırlandırılmıştır. Elektron iletkenliği üzerinde spinin etkisi 1936'da Nevill Mott tarafından ortaya konmuştur ancak bu özellikler 1988'de büyük manyetodirencin (BMD) keşfine kadar pratik anlamda keşfedilmemiş ve faydalanılmamış halde kaldılar. Bazen manyetoelektronikler olarak da adlandırılan spintronikler genel olarak bir elektron spininin rol oynadığı cihazların teknolojisi olarak tanımlanır ve şu anda üç ana yönü vardır:

- Manyetik hafızanın okunması için ultrahassas manyetik algılayıcıların gelişimi
- Spin transistörlerinin gelişimi ve etrafında dönen elektron spinlerinin doğasının kontrolü yoluyla belirlenen bariyer yüksekliği.
- Mantıksal durumların spin tarafından temsil edildiğı cihazların gelişimi (Bölüm 9).

Dev manyetodirenç (DMD). Bu fenomen ferromanyetik ve manyetik olmayan metallerin (ör. demir ve krom) ince ve dönüşümlü değişen katmanlarında (süperkafesler) görölmektedir. Manyetik olmayan ayırıcı katmanın kalınlığına bağılı olarak, manyetik katmanlar arasında ferromanyetik veya antiferromanyetik etkileşim olabilir ve manyetik katmanların antiferromanyetik durumları harici bir manyetik alan yoluyla ferromanyetik bir duruma dönüştürülebilir. Manyetik olmayan alanda iletilen elektronların spine bağımlı olan saçılmaları en az haldedir, böylece komşu katmanların manyetik momentleri paralel olduğu zaman madde

az bir direnç gösterirken paralel olmayan şekilde hizalandıklarında ise direnç yüksektir. Bu teknoloji bilgisayar sabit sürücülerinde okuma yazma kafalarında çoktan beri kullanılmaktadır. DMD'nin keşfinin yüksek kaliteli ultra ince film üretme yöntemlerinin gelişimine bağlı olduğuna da dikkat etmek gerekir (bkz Bölüm 7). DMD etkisi spin etkisiyle kutuplaşan elektronların manyetik olmayan malzemelerin içinden manyetik bir momenti taşıırken spin uyumunu da koruduğunu açıkça göstermiştir: Günümüzde bu, "spin taşıınımı" teriminin anlamıdır.

İkinci bir manyetik algılayıcı türü ise manyetik tünel bağlantı noktası (MTBN) algılayıcılarıdır. Bu cihazda, çok ince *yalıtkan* bir katman ferromanyetik (elektrot) katmanları ayırır ve elektronlar uygulanan bir voltajın etkisi altında iletken olmayan bir sınırdan geçerler. Tünel iletkenliği elektrot mıknatıslanmaları ve tünel manyetodirencinin (TMD) birbirlerine göre hizalanmalarına bağlıdır: Elektrot mıknatıslanmasının paralel hizalanması durumunda iletkenlik az, aksi durumda ise çoktur. Manyetik alan hassaslığı DMD'nin manyetik alan hassaslığından bile fazladır. MTBN cihazlarının yüksek sinyal çıkışlarını mümkün kılan yüksek öz dirençleri vardır. DMD cihazlarının aksine, elektrotlar manyetik açıdan bağımsızdır ve değişen manyetik moment hizalarına göre farklı kristal alanlara sahip olabilirler. MTBN yapılarına ait ilk numune örnekleri (Ni-Fe-Al₂O₃-Co) 1995'te ortaya konulmuştur.

6.3 Fotonik Cihazlar

Diğer bir süperkafes tipi birbirini izleyen daha kalın ve daha ince bant yapılı yarı iletkenlerden (örneğin, sırasıyla n-AlGaAs ve GaAs) oluşan kuantum kuyularıdır. Yarı iletken kristali boyunca bir voltajın uygulandığı yarı iletken lazerler dengede olmayan bir elektron ve boşluk nüfusu dağılımı oluşturmak için bir Fabry-Perot oyuğunu içerir. Bu elektron ve boşluk nüfusu dağılımının ışık saçma rekombinasyonu daha fazla yayılımı tetikleyen fotonları oluşturur. Bu yarı iletken lazerler, Dingle ve

Henry¹⁴ yük taşıyıcılarının kuantum sınırlandırmaları ve optik modlarının taşıyıcı-radyasyon etkileşimini arttırmasından dolayı kuantum kuyularını aktif lazer ortamı olarak kullanmanın daha düşük eşik akımları olan daha etkin lazerler elde edilmesini sağlayacağını gösterdiklerinde zaten varlardı. Yine, gerçek ilerleme ultraince film imalatı teknolojisindeki gelişmelerde yaşandı (bkz. Bölüm 7). Her ne kadar noktaların büyüklüğünün herhangi bir dağılımı sıfır boyutlu sınırlandırmanın avantajını boşa çıkararak elektronik durumların yoğunluk dağılımını dağıtsa da, boyutluluğu iki boyuttan tek boyuta (kuantum teller) ve sıfır boyuta (kuantum noktalar) indirgemenin daha büyük ilerlemelere yol açacağı anlaşılmaktadır. Kuantum noktaları elektron demeti litografyasının ardından alışlagelmiş yarı iletken işleme süreçleri kullanmak suretiyle birkaç on nanometrelik çap içinde kuantum noktaları üretmeye yönelik ilk girişimler, işleme süreci yüzünden oluşan hasar ve kirlenme nedeniyle zora girmiştir. Önemli bir gelişme hayal kırıklığına uğratan iletme yöntemleri (Stranski-Krastanov growth) aracılığıyla ortaya çıkmıştır: Çöktürülen katman ile substrat arasındaki kafes uyumsuzluğu sorununun tek tip dağılımlı adacıkların rastgele oluşumu (kuantum noktalar) ile çözüldüğü bulundu.¹⁵

6.4 Mekanik Cihazlar

Mikroelektromekanik sistemler (MEMS) üzerinde büyüklüğe bağlı performansın ivmelendiriciler ile yapılan hassas analizleri nanoölçeğe doğru yapılan daha ileri boyuttaki minyatürleştirmenin performansı bozduğunu ortaya koyuyor.¹⁶ Ancak, silikon gibi malzemeleri yapılandırmaya yönelik teknolojilerdeki sürekli gelişmeler sadece katmanlı elektronik cihazları değil mekanik cihazları da yaratmış, aynı zamanda da grafen bazlı malzemelerin gelişile, bu gelişmeler mekanik cihazların da artık

¹⁴ ABD Patenti 3,982,207 (1976).

¹⁵ D.Bimberg et al., InAs-GaAs quantum pyramid lasers. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 1311-1319.

¹⁶ C.Hierold, From micro- to nanosystems: mechanical sensors go nano. *J. Micromech. Microengng* 14 (2004) S1-S11.

günümüzde nanoölçekte (nanoelektromekanik sistemler, NEMS) üretilebileceğine yönelik ilgiyi yeniden çekmiştir. Daha önce Bölüm 3'te belirtildiği üzere çok küçük dirseklerin (burada dirseği bir mekanik cihazın prototipi gibi düşünebiliriz) fazlasıyla yüksek rezonans frekansları, etkin direngenlikleri ve değer katsayısı Q ve çok hızlı tepki süreleri $\sim Q/\omega_0$ vardır. Böylece nanoölçekte üretilen yeni nesil rölelerin mikroölçekte kendi yerlerine geçen rakipleri olan katı-hal (transistör bazlı) ürünler ile tekrar rekabete girebileceği düşüncesi mantıklı gelmektedir. Tabii ki rölelerin, giriş ve çıkış arasında mükemmel izolasyona sahip olmaları onların mantık kapıları olarak kullanılmasını çok çekici hale getirmektedir.

Ancak NEMS kütle algılayıcılar kadar değerli olabilir (aynı sebepten dolayı, imalat çeşitliliği problemli olabilir). Bir nanodirseğin atomlarının büyük bir kısmı kaçınılmaz surette yüzeydedir (cf. Bölüm 3) ve bazı durumlarda moleküllerin dirsek yüzeyine eklenmesi yüzey “deri”sini sertleştirdiği için rezonans frekansını *arttırır* ve bu etki, rezonant kütlelerin artmasından beklenen azalmaya göre üstün gelmektedir.

Önemli bir NEMS mühendisliği sorunu ise pikometre veya hatta femtometre ölçeğindeki hareketlerin gigahertz frekanslarda tespiti sorunudur.

6.5 Akışkanlı Cihazlar

Kimya ve biyokimyadaki analitik ve hazırlayıcı çalışmalara yönelik geliştirilen çip üzerinde laboratuvar cihazlarının fazlasıyla yaygınlaşmasından da anlaşılabilirce üzere minyatürleştirici mikserler mikroölçekte çok başarılı olmuştur. Bu ürünlerin kendine has avantajları mikroskopik mikserlere göre daha üstün akış kontrolüne sahip olmalarıdır. Bu üstünlüğün faydalarından biri de birkaç muhtemel tepkime ürünü arasında daha tahmin edilebilir tepkime ürünlerinin elde edilmesi (sonuç olarak, ürün yüzdesi %100'e kadar çıkarılabilir) ve pek çok mikromikseri paralel bağlayarak (her ne kadar bu herhangi bir endüstriyel ölçekte üretim tesisi için

henüz ortaya konmamış olsa da) imalat ölçeğini kolayca büyütme (prensipte) imkânıdır.

Ancak, daha büyük başarıların daha ileri minyatürleştirleşmeyi nanoölçeğe taşıyabileceği hiçbir şekilde açık değildir. Buna karşın, performans azalabilir. Bu konu üzerinde daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Mikroakışkanların ana özelliği nanoakışkanlarda daha da fazla olan akış kanallarının yüksek yüzey/hacim oranıdır. Su bazlı akışkanlar için, suyla temas halinde kanallar (ör., silika) oluşturmak amacıyla kullanılan pek çok metal oksit malzemenin yüzeyi genellikle hidroksitlenir ve böylece şu tepkimeye girer: $\text{Madde-OH} \rightleftharpoons \text{madde-O}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$. Asitli suda ise şu tepkime gerçekleşir: $\text{Madde-OH} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{madde-OH}_2^+$. Toplam elektrik yükü nötr kalmak şartıyla (Gouy ve Chapman'ın açıkladığı üzere) ısı enerjisi ters yüklü iyonların arayüzün akışkan kısmında yoğun bir şekilde dağılmasını sağlayarak arayüzdeki bir bölge etrafında elektrostatik yük fazlası oluşmasına yol açar. Eğer akışkan arayüz ile aynı yönde hareket halindeyse, (çözünmüş) ters yüklü iyonlar akışkanla beraber hareket ederler. Aksine, eğer bir elektrik alanı arayüze paralel olarak uygulanırsa, (Smoluchowski tarafından açıklandığı üzere) çözünmüş ters yüklü iyonlar hareket edecek ve sıvıya katılarak akış oluşturacaklardır. Nanoakışkanlarda taşınım arayüze dik olan yoğun katmanın uzaysal büyüklüğü nanoölçekte olduğu için genellikle bu elektrokinetik fenomenlerin etkisi altındadır. Ayrıca, ıslanmanın kontrolü (bkz 7.4.3) de gereklidir.

6.6 Biyomedikal Cihazlar

Bu kısımda ele alınan cihazlar aynı zamanda da nanotıp olarak bilinen ve nanoteknolojinin insan sağlığına uygulanması olarak tanımlanan nanobiyoteknoloji kategorisinde yer almaktadır (aynı zamanda Bölüm 9'a da bakınız).

Temelden yeni bir yaklaşıma yönelik en çekici aday çalışmalardan biri de insan genomunun dizilimidir. Bireylerin ilaçlara verdiği tepkilere yö-

nelik giderek büyüyen tıbbi araştırma fonları pek çok vakada DNA diziliminden kaynaklanması muhtemel olan bireyler arasındaki belirgin farkları ortaya koymaktadır (cf. 9.2.4). İnsan genomunun sıralanması (prototip olarak varsayılan sıralama) için uluslararası projeden gelen DNA dizileri teknolojilerine yönelik büyük katkılara rağmen, uygulanan temel yöntemler geleneksel biyokimyasal yöntemlerdi. Burada, işlem hacmindeki büyük artış büyük ölçeklerde yapılan paralelleştirme ve otomasyonla sağlanmaktadır.

Dört farklı DNA “bazı” (veya A,C,G,T sembolleriyle gösterilen nükleotitler) sadece kimyasal yapıları açısından değil aynı zamanda da en belirginleri büyüklük ve şekil farklılıkları olmak üzere fiziksel yapıları açısından da farklılıklar göstermektedir. Atomik kuvvet mikroskopunun geliştirilmesine yönelik ilk teşviklerden biri de bu fiziksel farklılıkların tek bir DNA ipliğinin hızla taranarak ortaya konabileceği yönündeki umuttu. Her ne kadar en azından sıvı suyun içindeki çözünürlüğün bu iş için yetersiz olduğu ortaya konmuş olsa da, görüntü açısından aynı sonuca ulaşması hedeflenen alternatif yaklaşımlara yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. En tercih edilen yöntem DNA ipliğini bir nanopordan geçirerek delik boyunca veya genişliğince iyon iletkenliğini (DNA’nın içinde çözündüğü elektrolit çözeltisinin iletkenliği) tek bir baz çözünürlüğünde ölçmeye dayalıdır.

Nanomedikal sistemlerin (bir cihazdan ziyade) amiral gemisi “nanorobot”tur. Nanorobot bir bakteri büyüklüğünde (yani, bir mikrometre çapında) olması öngörülen kendi kendini yönetebilen bir robottur ve bu robot pek çok nanocihaz (bir itici güç aracı olarak bir enerji kaynağı, bir bilgi işlemcisi, çevresel algılayıcılar ve bunun gibi cihazlar) içermektedir. Böyle cihazların mühendislik tasarımlarını yaparken içinde çalışmak zorunda oldukları ortamları da hesaba katmak gerekmektedir: Viskoz ortamlar (fazlasıyla dağılan, akmayan), sürtünme ve dalgalanmaların baskın olduğu ortamlar (Brownian hareketinin olduğu) ve eylemsizliğin önemsiz bir rolü olan ortamlar gibi. Bu durum Newton yasalarına uyan alışlagelmiş makroskobik mekanizmaların tersine gerçekleşir: Nanobot için, kuvvet kütle ile ivmenin çarpımına eşit değildir, sürtünme katsayısı ile rastgele dalgalanmaları da içeren hızının çarpımına eşittir. Bu yüzden

kendi kendine hareket eden bir nanobot nanoölçekte küreklere veya çarklara sahip bir cihazdan ziyade kendiliğinden hareket eden bir bakteriye benzemektedir.

6.7 Daha Fazlası İçin

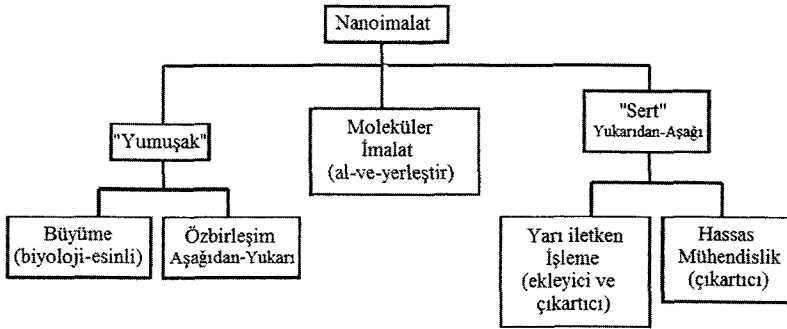
- J.Berthier, *Micrographs and Digital Microfluidics*. Norwich, NY: William Andrew (2008). Mikroölçekte akışkanlar teknolojisine, özellikle de yalıtkanlarda elektroislatmaya yönelik kapsamlı bir inceleme. Nanoakışkan cihazların gelişimine yönelik mükemmel bir başlangıç kaynağı.
- S. de Haan, NEMS – emerging products and applications of nanoelectromechanical systems. *Nanotechnology Perceptions* 2 (2006) 267-275. Geliştirilmekte olan endüstriyel cihazlara genel bir bakış.
- T. Hogg, Evaluating microscopic robots for medical diagnosis and treatment. *Nanotechnology Perceptions* 3 (2007) 63-73. Nanobotların verimliliğine yönelik karamsar bir değerlendirme.
- K.K. Likharev, Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions. *IBM J. Res. Develop.* 32 (1988) 144-158. Alan üzerine ustaca bir açıklama.
- S. Martel, The coming invasion of the medical nanorobots. *Nanotechnology Perceptions* 3 (2007) 165-173. Bir nanobotun üretimini gerçekleştirmeye yönelik etkin araştırma hakkında olumlu bir değerlendirme.
- M. Zwolak and M. Di Ventra, Physical approaches to DNA sequencing and detection. *Rev. Mod. Phys.* 80 (2008) 141-165. Şu anki bilgi birikiminin en son durumuna yönelik bir inceleme.

BÖLÜM 7

NANOİMALAT

NANOİMALAT

Bölüm 5 esasen kimyasal araçlarla nano-nesnelerin imalatına (parçacıklar ve fiberler dahil olmak üzere) yönelikti ve bu nano nesneler aslen atomik ölçekte hassas imalat sınıfına dahil edilmeyen karıştırma yöntemiyle nanoürünlere katılır. Bu bölümde, gerçek nanoölçek mühendisliğine odaklanacağız. Şekil 7.1 geliştirmekte olan farklı yaklaşımları özetlemektedir.



Şekil 7.1: Farklı nanoüretim yöntemleri (nanoimalat) (metne bakınız).

7.1 Yukarıdan-Aşağıya Yöntemler

Bu yöntemlerin hepsi büyük tesisatların kurulmasına yönelik duydukları ihtiyaca sahip olma özelliğini paylaşır. Geleneksel yol olarak adlandırılabilen olan makro ve mikro mühendislik yöntemlerinden de tanınan küçültme süreçleri Şekil 7.1 de en sağda görünmektedir. Bütün imalat sürecindeki düzenli artan ilerleme hassas mühendisliği ultrahassas mühendisliğe dönüştürmüştür (Şekil 1.1). Nesneleri şekillendirmek için kullanılan mekanik cihazların parçalarının direngenlikleri özel bir öneme sahiptir. Bu süreçler esasen çıkartıcı süreçlerdir: Bu süreçlerde malzeme, taşlama ile (vb. yöntemlerle) kaldırılmaktadır.

Yarı iletken süreçleri, bir maskeyle fotodirenç kaplaması uygulayarak ve ışına maruz kalmamış direnç bölgesini (ya da tam tersi bölgeyi) çözüp uzaklaştırarak istenen bölgeye sıralı olarak işleme (ör., oksitleme), biriktirme (ek katmanlar ekleme) ve bir substratın (parçalarının) kaldırılması (ör., silikon) işlemlerinin uygulanması gibi süreçlere verilen isimdir. Bu yöntem mikrometre ölçeğinde de işe yaramaktadır (ve çok büyük ölçekli entegre devrelerin imalatında kullanılmaktadır). Nanoölçek aralığındaki dikey boyutlara sahip girinti çıkıntıları üretebilmek için daha küçük ölçeğe inme yönündeki problemler maske yaratmak amacıyla (cf. Denklem 4.1) kullanılan ışığın kırılma limitine takılmaktadır. Bu problem daha kısa dalga boyları ya da yüksek enerjili elektronlar aracılığıyla kısmen çözülmüştür.

Dikey girinti çıkıntıların nano ölçeğe indirilmesi konusundaki zorlukların aksine, çok yüksek kaliteli ince filmler nanometre ölçeğindeki kontrol hassaslığında substrat düzlemine dik olarak çöktürülebilir. Bu yöntemler fiziksel buhar çökertme (FBC) yöntemleri başlığı altında gruplandırılabilir. Çöktürülecek malzeme rezervuardan buharlaştırılır veya hedeften püskürtülerek ayrılır. En hassas kontrol moleküler ışın epitaksisi olarak adlandırılan ve 1960'ların sonunda AT&T Bell Laboratuvarları'nda geliştirilen yöntem ile sağlanabilir: Buharlaşmış malzeme ultrayüksek vakum şartları altında substratın üzerine ışınlar halinde yollar. Çöktürme genellikle çok yavaş olur (1nm film kalınlığını elde etmek için birkaç saniye gerekir) ve böylece çökme tek tip kristal yapısına sahip bir

ürün oluşturacak şekilde sağlanır. Atomik ölçekte keskin arayüzlere sahip ultraince katmanlar (nanometre mertebesinde) çökertilebilir.

Kimyasal buhar çökertme (KBÇ) FBÇ'ye benzer, tek farkı ince katmanın ön maddesinin reaktif bir gaz veya gaz karışımı olmasıdır ve substrat genellikle bir film olarak çökertilmiş olan katı bir ürün oluşturmak amacıyla kimyasal tepkimenin ivmelendirilmesi için ısıtılır. Ayrışma bir plazma ile desteklenebilir (bu genellikle substratın olmaması durumuna göre daha düşük sıcaklıkta kalmasını mümkün kılar). Şekil 5.2'de buna bir örnek verilmiştir.

Malzemelerin hâlihazırda olan yüzeylerini işlemek için plazmaya maruz bırakma yöntemi ve elektrostatik açıdan yüklü yüksek enerjili iyonların yüzeye yönlendirildiği ve elektronların yüzeye ana maddenin bağlanma enerjisinden mertebe hesabıyla katlarca yüksek kinetik enerjiyle ulaştığı ve sonunda onlarca nanometre kalınlığına sahip olabilecek bir yüzey katmanına aşılandığı iyon aşılama yöntemi gibi benzer teknolojiler kullanılmaktadır.

7.2 Moleküler İmalat

Bu yöntem dikey olarak nesneleri atom atom inşa eder.¹⁷ Daha özel bir formülasyon ise karbon-bazlı, elmasımsı yapılara odaklanmıştır.¹⁸ Mekanik kuvvetler tarafından çekilen uygun bir şekilde işlevlendirilmiş moleküler araçlar hidrojeni (bir taramalı uç mikroskobunun ucu gibi) pasif hale getirilmiş yüzeylerden diğer atomların kendisine eklenebileceği radikallere çevirmek için ayırır. Bu yüzden bu yaklaşıma aynı zamanda da "uç-bazlı nanoimalat" denir.

Bu alanda, zenon atomlarının çok soğuk bir nikel yüzeyine "IBM" harflerini oluşturacak şekilde işlenmesi ortaya konmuştur.¹⁹ Konuya

¹⁷ K.E. Drexler, *Molecular engineering: moleküler işlemeye yönelik genel kabiliyetlerin geliştirme yönelik bir yaklaşım*

¹⁸ K.E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. Wiley-Interscience (1992).

¹⁹ E.K. Schweizer and D.M. Eigler, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature (Lond.)* 344 (1990) 524-526.

yönelik, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ve diğer mekanosentetik tepkime yöntemleri kullanılarak yapılan detaylı hesaplamalar yayımlanmıştır.²⁰ Saf fiziksel kuvvetler kullanılarak atomların çıkartılması gösterilmiştir (her ne kadar özel olarak işlevselleştirilmiş bir uçla olmasa da).²¹ Açıkçası, bu yaklaşım hâlâ emekleme aşamasındadır.

Günümüzde, özbirleşimin atom atom gerçekleştirilmesi yavaş ve zahmetli bir süreçtir. Yüksek işlem hacmi sadece yoğun paralelleşme ile mümkündür. Ancak bu da karşılığında sadece istenen araçların kendilerini yapabildiği durumlarda verimlidir. Sürecin belirgin derecede ivmelenmesi sadece düzinelerce veya yüzlerce atomdan oluşabilecek olan “nanoblokların” (muhtemelen öz birleşimle, bkz. Bölüm 7.3.3) önceden monte edilmesi işlemi yapılırsa gerçekleşebilir.

“Derin kalem nanolitografyası” (DKL) olarak adlandırılan yakın bir teknik moleküllerden oluşan çözeltileri (“mürekkep”) almaya ve kılcal hareket yoluyla substrata taşınmasını mümkün kılmaya yönelik bir yöntemdir.²² Her ne kadar atomik hassaslıkta imalat olarak sayılmasa da, bu yöntem 100nm mertebesinde girinti çıkıntıların yazılmasını mümkün kılmaktadır.

7.3 Aşağıdan-Yukarıya Yöntemler

Pek çok biyolojik sistemin rastgele düzenlenmiş bileşenlerin karışımlarıyla başlayarak kendi kendilerini monte etme yönünde kayda değer bir kabiliyet gösterdiği uzun zamandır biliniyordu. Bunlar bakteriyofaj virüsünü (birleşimin son aşamaları) ve proteinleri ve rastgele bir çizgisel polimer bobininden düzenli bir üç boyutlu yapıya kendiliğinden dönü-

²⁰ E.g., B. Temelso et al., Ab initio thermochemistry of the hydrogenation of hydrocarbon radicals using silicon-, germanium-,tin-, and lead-substituted methane and isobutene. *J. Phys.Chem. A* 111 (2007) 8677-8688.

²¹ N.Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita, Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 176102.

²² M.Jaschke and H.-J. Butt, Deposition of organic material by the tip of a scanning probe microscope. *Langmuir* 11 (1995) 1061-1064.

bilen ribonükleik asitleri (RNA) içerir. En sonda ortaya çıkan yapıların başlangıç ön maddelerinin çok dikkatli bir şekilde tasarlanması gerektiği açıktır.

Aynı zamanda, fotolitografya ve türevi yöntemlerde minyatürleştirmenin süregelen zorluğu ve mekanosentezin aşırı derecede zor olması alternatif imalat teknolojilerine yönelik ilgiyi yarattı. Özbirleşim fikri (“salla” ve “pişir”) ön maddeleri rastgele konumlarda ve yönlerde bir araya getirmek ve enerjiyi sağlayarak (“sallayarak”) konfigürasyon uzayını örneklemesini mümkün kılmaktır. Bu uzayın büyüklüğü, sürecin doğasında sürecin akla yatkın bir sürede tamamlanmasını mümkün kılabilmeye yönelik yakınsak bir yolun olduğunu göstermektedir. Ön maddeler uygun konumlarında olduğunda, bağları kuvvetlendirmek ve en son ortaya çıkan nesneyi kalıcı olarak sabitlemek için “pişirme” gerekebilir.

Her ne kadar özbirleşimin biyolojide takdir görmesi ilham vermesi açısından büyük bir rol oynamış olsa da, canlı sistemlerin özelleşmiş kimyası, ürünlerinin kırılganlığı ve doğalarında pek çok düzeyde olan çeşitlilik bu ürünleri direk olarak taklit etmek ve günümüzdeki endüstriyel sisteme dahil etmek açısından uygunsuz kılmıştır. Bu durum, özellikle de gıda endüstrisinde böyledir. Ürünlerinin hem yapısal hem de kimyasal olarak aşırı karmaşık olması ve büyümeye bırakılmalarının nispeten kolay olması sentetik gıda imalatını yersiz kılmaktadır. Tartışılmaya en müsait alan güneş enerjisi dönüşümüdür. Doğal sistemler hücrenin içindeki makina aksamının geri kalanına ihtiyaç duyan kloroplast içine gömülü haldeki fotosistemleri içermektedir. Kloroplastın etkin çalışması için içinde kloroplastların olduğu yaprakları desteklemeye yönelik mikroskobik bir yapının bulunması da (kök ve dallar) gereklidir. Bu alandaki klasik yapay sistem ise yarı iletken fotovoltaiik pil sistemidir. Bu sistemin veriminin ve aynı zamanda imalatının nanoyapılı fotoaktif bileşenler kullanılarak arttırılabileceği yönünde umutlanılmaktadır. Fotovoltaiik pillerin “yenilenebilir” veya “sürdürülebilir” bir enerji kaynağı olduğu yönündeki övgüler tüm imalat döngüsü göz ardı edilerek yapılmaktadır ve gerçek koşullar altındaki çalışma süresinin ne kadar olduğu sorusuna laboratuvar deneyleri ile cevap aranmaktadır. Geçmiş aynı zamanda da

bir nanoyapıdaki doğal fotosistemlerin moleküler mekanizmasını yakın bir şekilde taklit etmeye yönelik kayda değer çabalarla doludur. Ancak, en son ortaya çıkan ve hâlâ hipotez aşamasında olan moleküler yollarla imal edilen nanosistemlerde sunulan çözümlerin hiçbiri yaygın bir şekilde uygulanan doğal fotosentezin performansının (bütün bir sistem olarak ele alındığında) yakınına bile yaklaşmamaktadır.

7.3.1 Biyolojik Büyüme

Tekrarlanabilirlik canlı süreçlerde farklı bir şekilde anlam kazanmaktadır. Her ne kadar yaşayan organizmaların temel yapı taşları ustaca bir tanımlamadan taslağını almak (bkz. Bölüm 8.1) suretiyle birbirinin aynısı olsa da (ör. proteinler), organizmalar çok büyük ölçekli entegre devrelerden (VLSI) bu yönüyle ayrılmaktadır. Tanımlanan (genetik olarak) çoğunlukla bir organizma inşa etmeye yönelik bir (yerel olarak çevresel etkiye tabi olan) algoritma veya sadece bir algoritmaya yönelik bir algoritmadır.

Yapının nasıl oluşturulacağını belirleyen algoritma kavramı stigmerjik olarak inşa edilen böcek topluluklarının yuvalarının yapılması için kullanılır: Her böcek değişken yerel koşullar altında ne yapacağını belirleyen kurallarla donatılmıştır.²³

Biyolojik büyüme aracılığıyla nano-nesnelerin üretilmesi alanında hâlâ nispeten keşfedilmemiş noktalar bulunmaktadır. Örneğin, protein ile çevrelenen bir demir oksitten oluşan manyetik protein olan ferritin prensipte manyetik hafıza cihazlarında kullanılmak amacıyla büyük ölçekte ve düşük maliyetli biyoteknolojik imalat yollarıyla yapılabilir.

7.3.2 Biyopolimer Katlama

Biyopolimer “katlama”, monomerleri sadece en yakın iki komşusuna bağlı olan ve çözeltide rastgele bir bobin şeklini alan çizgisel bir polimer zincirinin uzak monomerleri arasında ek bağlar oluşturarak üç boyutlu karmaşık bir yapıya dönüşmesine verilen isimdir.

²³ Bkz.,ör.,G. Theraulaz and E.Bonabeau,Coordination in distributed building. *Science* 269 (1995) 686-688.

En sonda ortaya çıkacak olan üç boyutlu yapıyı tahmin etmek *ilk bakışta* zor bir problemdir. Enerji hesapları bu konuda açık bir şekilde işin içindedir çünkü yakın monomerler arasındaki bağlar kendiliğinden oluşarak (eğer geometrik gereksinimler yerine gelirse) entalpiyi açığa çıkarır ve böylece serbest enerjiyi azaltır. Diğer bir yandan, bu entropiyi artırır çünkü zincir sınırlanmış olur. Binlerce atomu olan büyük bir molekül için minimum serbest enerjiyi konfigürasyon uzayında sistematik olarak bir arama yaparak bulmak pratikte imkânsız bir iştir – bu işi gerçekleştirmek evrenin yaşından daha fazla zaman alabilir. Protein molekülü saniyeler içinde katlanabildiği için, bu problemin çözümünün reaksiyon yollarını belirlemekten geçtiği açık bir şekilde görünmektedir. Bu amacı gerçekleştirmek için En Az Aksiyon Prensibi kullanışlıdır: Aksiyonu en az hale getirerek en uygun yol bulunur.

Aksiyon Langranjiyenin $\mathcal{L}$ (L ve F sırasıyla kinetik ve potansiyel enerjiler olmak üzere korunumlu sistemler için $L-F$ 'ye eşittir) integralidir. Aksiyonun minimum hale gelmesi dinamik bir problemin doğru çözümünü bulmaya yönelik hatasız bir çözüm sunar; bu yöntemin zorluğu doğru bir $\mathcal{L}$ oluşturmak için hiçbir genel tarif bulunmamasıdır.

Son zamanlarda ribonükleik asitin (RNA) katlanması için başarılı bir algoritmaya yönelik bir çözüm bulundu.²⁴ Doğal RNA polimerleri A,C,G ve U olmak üzere dört farklı “baz”dan oluşurlar (bkz. Bölüm 8.1). DNA’da olduğu gibi çoklu hidrojen bağları belli karakteristik yapıların ortaya çıkmasını sağlayan G-C ve A-U çiftlerinin oluşumundan yana olur. Döngü kapanması en önemli katlanma olayı olarak kabul edilmektedir. F (potansiyel) entalpi ile, yani baz çifti sayısı (bağlantıların sayısı) olarak tanımlanırken L entropiye karşılık gelmektedir. Katlanma sürecindeki her aşamada, yeni molekül içi etkileşimler olabildiğince oluşarak konformasyonel serbestliği azaltırlar (entropi kaybının sırasal minimizasyonu prensibi, SMEL). Döngü kapanmasından kaynaklanan entropi kaybı ΔS_{loop} ile gösterilirken en aza indirgenen fonksiyon R evrensel gaz sabiti olmak üzere şudur: $\exp(-\Delta S_{loop}/R)/n$. ΔS_{loop} için niteliksel bir ifade gerilememiş bir döngüde bulunan N adet monomerin esasen ya içe ya da dışa

²⁴ A. Fernandez and H. Cendra, In vitro RNA folding: the principle of sequential minimization of entropy loss at work. *Biophys. Chem.* 58 (1996) 335-339.

bakan iki muhtemel konformasyonu olduğu göz önüne alınarak bulunabilir. Kritik büyüklük olan N_0 'dan daha küçük döngülerde, içtekiler apolar bir ortamda bulunmaktadır çünkü nano ölçekte kapanmış suyun yığın madde özelliği artık kalmamıştır ve dıştakiler ise polar yığın su içindedir. $N < N_0$ için $\Delta S_{loop} = -R \ln 2$ ($N > N_0$ için, harici hacmi temel alan Jacobson-Stockmayer varsayımı şu sonucu verir: $\Delta S_{loop} = -R \ln N$)

Entropi kaybının sırasal minimizasyonu prensibinin biyopolimer katlamaya uygulanması bir yandan entropi kaybını en aza indirirken bir yandan da en fazla bağlantı sayısını sırasal olarak elde etmeyi mümkün kılan en az aksiyon prensibini içermektedir.

7.3.3 Özbirleşim

Özbirleşim çoğunlukla “aşağıdan-yukarı” imalat ile eş anlamlı olarak kullanılır. Bu yöntem özellikle bir substrat üzerinde nanoyapılı ince filmler oluşturmaya yönelik öneme sahiptir. Atomik hassaslık substrat düzlemine dik yönde ve istatistiksel atomik hassaslık (bütün gereken şey bu olabilir) ise bu düzlemin içinde gerçekleştirilebilir.

“Aşağıdan-yukarı” imalatın avantajları şu şekildedir. Bu yöntemle

- kavisli ve diğer düzlemsel olmayan yüzeyler monte edilebilir,
- üretim büyük ölçüde paralelleştirilebilir
- birkaç nanometre büyüklüğündeki küçük girinti çıkıntıları olan yapılar üretilebilir.

“Aşağıdan-yukarı” nanoteknolojilerin günümüzdeki zorlukları şunları içerir:

- Tasarım kurallarının oluşturulması. Genellikle şunu sorarız: “İstenen işlev olan Y'nin sağlanması için X'i nasıl tasarlamak gerekir?” *Tasarım* esasen yapıyı belirlemek anlamına gelmektedir, bu yüzden bu soru başka kelimelerle şu şekilde de sorulabilir: “Hangi ya-

pı Y işlevini sağlar?”²⁵ Mikro (ve makro) mühendislik uzun süredir kazanılmakta olan büyük deneyimlerden faydalanır; bu sol taraftaki kolonda yapıyı ve sağ tarafındaki kolonda ise işlevi bulunduran bir taramalı tablo olabilir. Nanodünyaya yönelik çok daha az deneyim vardır ancak eğer bir nanoyapı sadece minyatür bir mikroyapı ise, mikrodünyaya ait deneyimler buraya aktarılabilir. Maddenin özelliklerinin nanoölçekte değişip değişmediği, yani, bizim yeni bir dizi yapı-özellik bağıntılarına ihtiyaç duyup duymadığımız sorulmalıdır. Bu bağıntılar aynı zamanda imalat sürecini de etkileyebilir.

- Montaj kurallarının oluşturulması (aşağı bakın). Şu an bu alanda çok az sayıda kural vardır: Ya çok geneldir (En Az Aksiyon Prensibi gibi, bkz. Bölüm 7.3.2) veya çok özel durumlara yönelik kurallardır (kimyasal önsezi). Bundan dolayı, genel prensipler özel vakalara uydurulmalıdır ve deneyime dayalı özel kurallar ya da öngörülerin oluşturulmasına ve bunların genelleştirilmesine yönelik ihtiyaç vardır.

Aşağıdan-yukarı yöntemlerin dezavantajı şudur:

- Süreç teorik olarak pek iyi anlaşılamamıştır. Bu yüzden her ne kadar biz bu süreci gerçekleştirebilsek de, günümüzde tanımlanmış bir son ürünü üretmeyi başarabilecek başlangıç nesnelerini (ön maddeleri) tasarlayamamaktayız.

7.3.4 Özbirleşimli Tek Katmanlar

Bu diğer yollarla imal edilen nesnelerin yüzeylerini işlemek için bir miktar öneme sahip pratik bir süreçtir. Ön maddeler X (genellikle) bir apolar zincir (i.e. alkil) ve L substrata bağlanabilme kabiliyeti olan bir ligand olmak üzere XL genel formülüne sahip moleküllerdir. XL'nin metal yüzeyine eklenmesiyle sıkıca paketlenmiş XL dizisi elde edilir. Film substratla yapılan hidrojen bağları veya kimyasal bağlarla ve X e doğru dik LW kuvvetleri ile stabil hale getirilir.

²⁵ “İşlev” özellikler ve performans anlamına gelir. Yapı belli bir şekilde *bağlanmış* farklı sayılarda farklı madde çeşitlerinden oluşur.

Günümüzde en ana iki L tipi Au,Ag,Pt,Cu,Hg vb. metallere sıkıca bağlanan -SH (tiol ve merkaptan) ve silikaya kuvvetli bir şekilde (kovalent bağla) bağlanan organosilanlardır. Bu kimyasal gereksinimler teknolojinin çeşitliliğini sınırlandıran ana sınırlardır.

X, RXL molekülleri oluşturmak için L'nin zıt yönündeki ucundan işlevsellendirilir. Bu birleştirilmiş tek katmanın ıslanma özelliklerini derin bir şekilde değiştirir. Örneğin, oktadekanetiol (filmler R= -H) hem yağı hem de suyu iterken, eğer radikal grup R -OH ise yağ ve su yayılır. Bunlardan daha karmaşık gruplar da dahil edilebilir. Eğer dahil edilen gruplar yığın haldeyse, işlevselleşmiş moleküller işlevselleşmemişlerle karışmalıdır. Farklı zincir uzunluklarına sahip L karışımları ile (ör. C₁₂ C₂₂) sıvımsı öz-birleşimli tek katmanlar oluşturulur. Diğer kısımları serbest bırakarak sadece tek katman ön moleküllerinin kendisine yapışacağı substratlar üzerinde desenler oluşturmak amacıyla bu katmanlar üzerine fotolitografya veya "baskılama" (mikro harf baskısı) teknikleri kullanılabilir. Bu prosedürde, istenen desen öncelikle bir silikon substrat üzerinde bir rölyefe oluşturulur ve sonrasında bu rölyef elastomerik polimer PDMS (polidimetilsiloksilan) için bir kalıp olarak kullanılır. Öz-birleşimli tek katman molekülleri rölyef deseninin çıkıntılı kısımlarını bir boya ile kaplamak için direk olarak kullanılabilir. Bu rölyef deseni sonrasında substrat üzerine damgalanır. Ya da boya daha sonrasında istendiği üzere seçici olarak bağlanan öz-birleşimli tek katman moleküllerinin konumuna göre substratı etkisizleştiren bir maddeden oluşur.

7.3.5 Alternatif Polielektrolit Çöktürülmesi

Alternatif polielektrolit çöktürülmesi (APÇ) yönteminin basit ve kuvvetli bir yüzey işleme yöntemi olarak engin bir potansiyeli vardır. Bu yöntem substratın su içine batırıldığında elektrostatik olarak yüklenmesini gerektirmektedir. Sonrasında substrat zıt yüke sahip bir elektrolitin sulu çözeltisine batırılarak bu sıvıyla kaplı hale getirilir. Herhangi bir fazlalık varsa bu fazlalık yıkanarak ayrılır ve kaplanmış substrat sonrasında kendisiyle kaplanacağı zıt yüklü polielektrolit sıvısına tekrar batırılır ve bu böyle gider.

Polielektrolitlerin seçimi üzerine birkaç sınırlama vardır. Çok önceki zamanlarda polikasyon olarak polialilamin ile ve polianyon olarak da polistren sülfonat ile çalışmalar yapılmıştı. Tekniğin esas özelliği her batırma aşamasında substrat sadece nötr hale gelmez aynı zamanda da yükü ters çevirir (“aşırı yüklenme”), böylece çöktürülmenin sonsuz sayıda tekrarlanmasını mümkün kılar. Bu fenomen yüklü yüzeylerin (“elektiriklenmiş arayüzler”) bulunduğu bölgede iyonların dağılımıyla ilgili olan ortalama alan teorilerinin (Gouy-Chapman ve Debye-Hückel) tahminleriyle çelişmektedir. Bu farklılık bu teorilerde poliiyonların yüklerinin ilintilendirilmesinden dolayı ortaya çıkar. Bir yüzeye yaklaşan bir poliiyonun çoktan türdeşleriyle kaplı olduğunu hayal edin. Yeni gelenler zaten tutunmuş olanları iterek bir korelasyon deliği yaratmak suretiyle (başka bir deyişle negatif görüntü) çekimi ve aşırı yüklenmeyi mümkün kılar.

Tek değerlikli zıt iyonlar alışımlı Debye-Hückel tarzında poliyonları perdeleyerek poliiyonun yüklenme enerjisini korelasyon enerjisinden daha fazla azaltmak suretiyle yükün ters çevrilmesini destekler. (Eğer tek değerlikli zıt yüklü iyon konsantrasyonu çok yüksekse, korelasyon yok olur ve artık APÇ mümkün değildir.) Çok değerlikli zıt iyonlarla uğraşmak teorik olarak daha zordur ve APÇ bu elektronların varlığında verimli bir araştırma alanı olacak gibi görünmektedir. Hidrojen iyonu de özel bir rol oynayabilir, örneğin, pH’ı değiştirerek inşa edilen katmanların porluluğu tersinir olarak kontrol edilebileceği bulunmuştur.

Polimerik poliiyonların aksine, iyonlaşabilen yüzey grupları olan malzemelerden oluşan nanoparçacıklar da kullanılabilir. Bu durumda, her ne kadar kaplamanın yüzeyinin elektrostatik yükü her zaman ters çevrilse de, genellikle en içteki yüklerin hepsi statik engellemeden dolayı karşılanmaz ve böylece elektrostatik yükler birikir ve sonunda uzun menzilli elektrostatik kuvvet daha fazla parçacığın çökmesini engeller.

Eğer polimerik poliiyonlar tek bir işarete sahip yükün (pozitif veya negatif) polielektrolitleri olarak ve iyonlaşabilen parçacıklar da ters yüke sahip polielektrolitler olarak kullanılırsa parçacıklar gerilimin konsantre olduğu bölgeler gibi davranırlar, bu sayede inşa edilen malzemenin tokluğunu arttıırırlar. Büyük çerçeve oranına (en-boy oranı) sahip nanopar-

çacıklar çok katmanlı filmlerdeki kusurların (iğne delikleri) zararlı etkilerini azaltmada çok kullanışlıdır. Bu şekilde karmaşık kaplamalar da üretilir. İstiridye gibi pek çok deniz organizmasının kabuğunu bu prensip kullanarak bir araya getirilmiştir ve bu yöntemle hem dayanıklı hem de güzel malzemeler üretilmiştir. Anizotropik nanoparçacıklar toplam külenin sadece çok ufak bir hacim oranını kaplayan biyopolimer bir ortam içinde dağılmıştır. Neredeyse tamamı heteropolimerler olan doğal biyopolimerlerin temelinde monomer olan aminoasitler bulunur ancak bu yapılara polisakkaritler ve nükleik asitler dahil edildiğinde günümüzün sentetik sistemlerinde sadece hayal edebileceğimiz kadar büyük oranda işlevsel çeşitlilik elde edilebilir.

7.3.6 Yüzeye Parçacıkların Rastgele Eklenmesi

Pek çok özbirleşim süreci nanoparçacıkların bir yüzeye eklenmesini temel alır.

Nanoparçacıkların eklenmesini tanımlayan fonksiyonlar: kaplanan yüzeyin toplam yüzeye oranı θ , parçacıkların sayısı ν bölü birim alan çarpı bir parçacık tarafından kaplanan alan a ve tutunma için elverişli olan yüzeyin toplam yüzeye oranı ϕ (buna bazen “elverişli alan fonksiyonu” da denir).

Genellikle, ekleme hızı şu formülle verilir:

$$d\theta/dt = k_a c^* \phi(\theta) \quad (7.1)$$

Burada k_a ekleme hızı katsayısı ($k_a \sim \text{Dexp}(-\Delta G_a)$), D nanoparçacığın difüzyon sabiti ve ΔG_a eklemeyi engelleyen enerji bariyeridir.

θ ile ϕ arasındaki bağıntıyı kuran en erken teorilerden biri de Langmuir’e aittir: Eğer küçük parçacıklar parçacıklardan daha büyük ayrık bölgelere tutunurlarsa,

$$\phi = 1 - \theta \quad (7.2)$$

Bu denklemi, denklem 7.1'in içine yerleştirip integralini alırsak, Langmuir tutunmasında (parçacıkların yüzeye sabit bir hızda vardığını varsayarsak) zamanla üstel olarak değişmek suretiyle yüzeyin tamamıyla dolu hale geldiğini ($\theta \rightarrow 1$) görürüz.

Ayrık bölgelerin olmadığı durumda, parçacıklar vardıkları her noktada (rastgele konumlar olduğu varsayılırsa) tutunurlar. Ancak, eğer, bir parçacık merkezi daha önceden tutunmuş bir parçacığın ayırım bölgesi içine düşecek şekilde ulaşırsa (Şekil 7.2), tutunma girişimi başarısız olur. Ayırım bölgesi parçacığın büyüklüğünün dört katı kadar olduğu için, şu formül bu durumu açıklar:

$$\phi = 1 - 4\theta \quad (7.3)$$

Ancak θ arttıkça, ayırım bölgeleri üst üste biner (Şekil 7.2) ve üst üste binen iki parçacık için θ^2 ile orantılı olarak karşılayan terimlerin de eklenmesi gerekir.²⁶

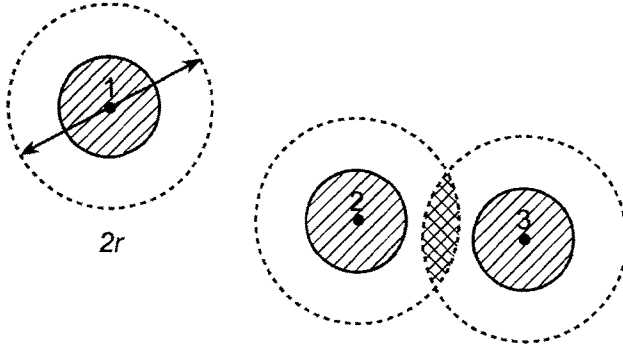
$$\phi = 1 - b_1\theta + b_2\theta^2 + b_3\theta^3 + O(\theta)^4 \quad (7.4)$$

$b_1 = 4$ tür ve b_2 ve b_3 sadece geometrik hususlar dikkate alınarak belirlenir; $b_3 = 6\sqrt{3}/\pi$ ifadesi hem tersinir olmayan tutunma hem de dengede tutunma için aynı iken b_3 katsayısı tersinir olmayan tutunma için (rastgele sırasal ekleme, RSE) 1.4 kat ve dengede tutunma (tersinir, geri bırakma veya geri tutunma için ya da dikey hareket yoluyla) için 2.4 kat kadar değişir. Bu durumda $\theta < 1$ için $\phi \rightarrow 0$; "sıkışma limiti"dir, burada tersinir olmayan bir şekilde tutunan kürelerde $\phi = 0$; $\theta_f \sim 0.55$

RSE formalizmi katı cisimlerin itme kuvveti aracılığıyla etkileşen parçacıklar bağlamında geliştirilmiştir. Parçacık yarıçapı olan r katı cisim yarıçapı olan r olarak ele alınmıştır. "Çözünür" (dengeli olarak asılı kalan) parçacıkların arasında itmeye dayalı parçacık-parçacık etkileşimleri vardır ve $2r$ lik bir mesafe içinde birbirlerine yaklaşamazlar, ancak etkin yarıçapı r' olan parçacıklar gibi davranacaktırlar. Burada r' z değerine

²⁶ P.Schaaf and J. Talbot, Surface exclusion effects in adsorption processes. *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4401-4409.

sahipken toplam arayüz etkileşim enerjisi (EE) şuna eşittir: $\Delta G^{(EE)}(z) \sim k_B T$.



Şekil 7.2: Ayrım bölgeleri kavramı. Burada, parçacıkların öngörülen alanları taranmıştır. Kesik çizgilerle kapatılan alan ayrım bölgesidir ve gerçek parçacığın yarıçapının iki katıdır. Ayrım bölgesi katı cisimlerin üst üste binememesi koşulunu ihlal etmeden hiçbir parçacığın merkezinin içine yerleştirilemeyeceği alandır. Çapraz halde taranmış alan 2 ve 3 numaralı parçacıkların ayrım alanlarının üst üste bindiği bölgeleri göstermektedir.

Balistik çökeltme (BÇ) modeli yerçekiminin etkisi altında bir yüzey üzerine düşen parçacıkların davranışını açıklamak için ortaya konmuştur. RSE formalizminde eğer bir parçacık daha önceden tutunmuş bir parçacığın ayrım bölgesine merkeziyle inmeyi denerse başarısız olacaktır, BÇ modelinde ise parçacık elenmez ancak tutunacak bir boşluk bulana kadar daha önceden tutunmuş parçacıkların üstüne doğru yuvarlanır. 7.4 denklemindeki katsayılar da buna göre farklı olacaktır, yani $b_1=b_2=0$ ve $b_3 \approx -9.95$ şeklinde olacaklardır. BÇ ve RSE genelleştirilmiş balistik çökeltme (GBÇ) yönteminde lineer olarak birleştirilebilir.

$$\phi(\theta) = \phi^{RSA}(\theta) + j\theta^{BD}(\theta) \quad (7.5)$$

Buradaki j parametresi ise şu şekilde tanımlanır:

$$j = p'/p \quad (7.6)$$

Burada p' bir parçacığın, kalacağı kadar büyük (başka bir deyişle herhangi bir enerji bariyerinin üstesinden gelecek kadar büyük) bir boşluğa bağıntılı difüzyon ile ("yuvarlanma") ulaşması ihtimalidir. p ise bir parçacığın kalabileceği kadar büyük bir boşluğa direk olarak ulaşma ihtimalidir. p net bir şekilde parçacıkların birbirleri arasındaki dikey etkileşimleriyle ("yapışkanlıklarıyla") ilintilidir, ve model j değeri sonsuza giderken yüzeydeki nanoparçacıkların artan kümeleşmesini açıklamaktadır. Esasen, ayrılma bölgeleri yok olmuştur ve ϕ denklem 7.2'ye indirgenebilir.

Eğer tutunan nanoparçacıkların birbirlerine konuma bağlı bir bağımlılığı varsa, ayrılma bölgeleri yok olur ancak parçacıklar rastgele toplaşmaktan ziyade iki boyutlu destekli kristal bir yapı oluşturur. $\phi(\theta)$ denklem 7.2'ye indirgenebilir ancak parçacık başına düşen görünür alan kristalin birim hücre büyüklüğüne tekabül etmektedir.²⁷

7.4 Moleküller Arası Etkileşimler

Bilinen makro ve mikromalzemeler kendilerini oluşturan atomları bir arada tutmak için kuvvetli metalik, iyonik veya kovalent bağlara dayanır. Diğer bir yandan, moleküllerin özbirleşimi zayıf etkileşimlere (kovalent olmayan) dayanır. Başka bir deyişle, özbirleşim son tahlilde düşük simetrik bir birleşmenin mümkün kılınabilmesi için bir nanoparçacığın farklı yüzlerinde farklı gerçekleşmesi gerekebilen moleküller arası etkileşimlere dayanır.

7.4.1 Yüzey Gerilimi Kavramı

Yüzey gerilimi γ , A alanındaki arayüzde bir artış oluşturmak için gereken serbest enerji G olarak tanımlanır.

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P} \quad (7.7)$$

²⁷ J.J. Ramsden, G.I. Bachmanova and A.I. Archakov, Kinetic evidence for protein clustering at a surface. *Phys. Rev. E* 50 (1994) 5072-5076.

Burada, uygulamada sıklıkla rastlanılan sabit sıcaklık ve basınç Gibbs serbest enerjisi olan G' 'yi uygun bir seçim haline getirir. Uluslararası sistemde (Systeme Internationale, SI sisteminde), γ' 'nın birimi N/m dir ki bu birim aslında birim alan başına düşen enerji ile aynıdır (J/m^2). Eğer alan artışı tersinir ise, yüzey gerilimi alışıldığı üzere γ olarak, eğer tersinir değilse yüzey enerjisi olarak gösterilir.

Genelde bir arayüzün oluşturulması için iş yapılmalıdır; bu arayüzün serbest enerjisi yığın haldekinden daha fazladır. Bir katının kohezyon yoluyla yaptığı iş şu formülle bulunur:

$$W^{(coh)} = 2\gamma_1 A = -\Delta G^{(coh)} \quad (7.8)$$

Burada ΔG birim alan başına düşen enerji olarak anlaşılır. Diğer bir yandan, adhezyon ile yapılan iş (1 ve 2 olarak gösterilen iki farklı maddeyi ayırmak için gereken iş) şu formülle verilir (bkz Şekil 7.3):

$$W_{12}^{(adh)} = (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12})A = -\Delta G^{(adh)} \quad (7.9)$$

Bu formalizm 19. yüzyılda Dupré tarafından ortaya konulmuştur. Burada γ_1 ve γ_2 kaybolan eski arayüzlerin yüzey gerilimi iken, γ_{12} ise elde edilen yeni arayüzün yüzey gerilimi anlamına gelmektedir. Arayüz etkileşimleriyle ilgili peşisıra gelen zorlukların çoğu γ_{12} gibi iki (ya da daha fazla) maddeyi içeren teorik hesaplamalarla ilgilidir.

Nanoölçek açısından bakıldığında mikroskobik yüzey gerilimi (veya enerjisi) γ_{12} iki madde olan 1 ve 2 nin yüzeyleri arasındaki özel kimyasal etkileşimlere bağlıdır.

Fowkes, Girifalco ve Good 1 numaralı maddenin 2 numaralı maddeye karşı olan arayüzündeki gerilimin, birinci maddenin geriliminden iki maddenin gerilimlerinin ayrı ayrı geometrik ortalamasına eşit bir miktarda az olduğu yönündeki gayet mantıklı olan varsayımlarını ortaya koydular, bundan dolayı bu gerilim $\gamma_1 - (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}$ ye eşittir ve benzer bir şekilde 2 numaralı maddenin 1 numaralı maddeye karşı olan arayüzün-

deki gerilim ise $\gamma_2 - (\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$ dir. Bu iki terimi topladığımızda, şu formülü elde ederiz:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - (\gamma_1\gamma_2)^{1/2} = (\sqrt{\gamma_1^{(LW)}} - \sqrt{\gamma_2^{(LW)}})^2 \quad (7.10)$$

Bu denkleme Girifalco-Good-Fowkes denklemi denir. Bu ifade kohezyon işinin *geometrik ortalaması* olan adhezyon işine denktir. Dupré denklemi şu hale gelir:

$$W_{12}^{(adh)} = 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (7.11)$$

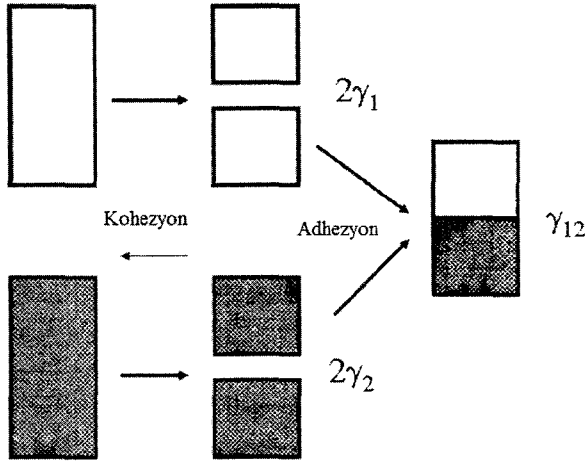
Fowkes ve van Oss toplam arayüz enerjisinin dağılımlı enerji (London-van der Waals), dipol-indüklenmiş Dipol (Debye), dipol-dipol (Keesom) ve elektron veren-elektron alan etkileşimi terimlerine lineer olarak ayrılabilceği fikrini geliştirdi²⁸ ve Lifshitz London-van der Waals, Debye ve Keesom etkileşimlerinin hepsinin etkileşim içindeki iki madde arasında bulunan ayırım mesafesinin büyüklüğüne aynı şekilde bağlı olan aynı türden etkileşimler (bkz. Hellman-Feynman teoremi) olduğunu göstermiştir.

$$\gamma^{(total)} = \gamma^{(LW)} + \gamma^{(ab)} \quad (7.12)$$

Burada LW Lifshitz-van der Waals terimini, ab ise (Lewis) asit-baz çiftini gösterir, ve daha ziyade şöyle gösterilir:

$$\gamma_{12}^{(total)} = \gamma_{12}^{(LW)} + \gamma_{12}^{(ab)} \quad (7.13)$$

²⁸ Bkz,ör., F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, *Ind. Engng Chem.* 36 (1964) 40-52.



Şekil 7.3: Madde 1 (beyaz) ve Madde 2 (gri) arasındaki kohezyon ve adhezyon

Lifshitz-van der Waals etkileşimi her zaman çekici bir etkileşim iken, Lewis asit-baz etkileşiminin işareti iki maddeyi içeren Lewis asitleri ve Lewis bazlarının birbirine oranlarına bağlıdır. Aşağıdaki formüllerde - üst simgesi elektron veren (Lewis bazı) kısmı ve + üst simgesi ise elektron alan (Lewis asiti) yarıları temsil edecek şekilde kullanılacaktır. Oss yine de geometrik ortalamanın alınabileceğini göstermiştir:

$$\gamma^{ab} = 2(\gamma^{-}\gamma^{+})^{1/2} \quad (7.14)$$

İki tane aynı işarete sahip tek kutuplu madde birbirini iter; çekim ise çapraz terimlerin varlığına bağlıdır. Denklem 7.11 e benzer bir şekilde,

$$W_{12}^{(adh)} = 2 \left[(\gamma_2^{+}\gamma_1^{-})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^{+}\gamma_2^{-})^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7.15)$$

Bundan dolayı, birleşik ab yasası şu şekildedir:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(ab)} &= 2 \left[(\gamma_1^{+}\gamma_1^{-})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_2^{+}\gamma_2^{-})^{\frac{1}{2}} - (\gamma_1^{+}\gamma_2^{-})^{\frac{1}{2}} - (\gamma_1^{-}\gamma_2^{+})^{\frac{1}{2}} \right] = \\ &= 2(\sqrt{\gamma_1^{+}} - \sqrt{\gamma_2^{+}})(\sqrt{\gamma_1^{-}} - \sqrt{\gamma_2^{-}}) \end{aligned} \quad (7.16)$$

Bu formül –'nin + ile girdiği etkileşimi de hesaba katar ki bu ab etkileşiminin neden hem çekici hem de itici bir etkileşim olabileceği sorusunun cevabıdır. Tipik biyolojik ve biyolojiyle ilintili sistemlerde, Lewis asit-baz etkileşimleri toplam etkileşimlerin %80-90 kadarını oluşturur. Bu etkileşimlerin olduğuna dair en tanıdık belirti hidrojen bağlanmasıdır (ör., çift iplikli DNA (çift helix), α -helikslerini içeren küreciklerden oluşan proteinler). Sentetik organik süpermoleküllerin özbirleşimle bir araya getirilmesinde $\pi - \pi$ etkileşimlerine (değişim halindeki elektron açısından zengin ve elektron eksik olan aromatik zincirlerden oluşan kümeler) sıklıkla rastlanır.

1 ve 3 olarak isimlendirdiğimiz iki katının 2 olarak isimlendirdiğimiz bir sıvı ortamı (ör. içinde özbirleşim sürecinin gerçekleştiği ortam) içinde olduğunu ele alalım. ΔG_{123} 1 ve 3 numaralı malzemelerin 2 numaralı sıvıyla etkileşim içindeyken birim alan başına sahip oldukları serbest enerjidir. Bu serbest enerji $\parallel$ üst simgesi ile sonsuz paralel düzlemsel yüzeyler arasındaki arayüz etkileşim enerjileri gösterilmek suretiyle şu formüllerle hesaplanır:

$$\Delta G_{121}^{\parallel} = -2\gamma_{12} \quad (7.17)$$

$$\Delta G_{123}^{\parallel} = \gamma_{13}\gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (7.18)$$

Yukarıdaki denklemlerden şöyle bir çıkarım yapmamız mümkün:

$$\Delta G_{123}^{(LW,ab)\parallel} = \Delta G_{22}^{(LW,ab)\parallel} + \Delta G_{13}^{(LW,ab)\parallel} - \Delta G_{12}^{(LW,ab)\parallel} - \Delta G_{23}^{(LW,ab)\parallel} \quad (7.19)$$

Burada, ΔG_{13} direk olarak etkileşim içindeki malzemelerin birim alan başına serbest enerjisidir. Buradan şu sonuçlara varılabilir:

- LW kuvvetlerinin (bir şekilde zayıf) birbirini götürme eğilimi vardır.
- “Hidrofobik (sudan uzaklaşan) kuvvet” suyun kohezyonunun ΔG_{22} güçlü olmasının bir sonucudur. Asılı kalan katıların çe-

kim kuvveti sadece hidrofilik (suya yaklaşan) özellikleri tarafından engellenir. 2 numaralı madde su olmak üzere ΔG_{12} 'nin işareti hidrofobik özelliğin kesin bir şekilde ölçülmesini sağlar. Malzeme $\Delta G_{12} < 0$ olursa hidrofilik, $\Delta G_{12} > 0$ olursa hidrofobiktir.

$\Delta G_{123}^{\parallel}$ 2 numaralı ortam içinde 1 ve 3 numaralı malzemeler arasında adhezyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin hızlı bir şekilde tahmin edilmesi için kullanılabilir.

Derjaguin varsayımı kullanılarak, düzlemsel sonsuz bir yüzeyle (1 numaralı malzeme) r yarıçapına sahip bir kürenin (3 numaralı malzeme) etkileşiminin serbest etkileşim enerjisi şu formül sayesinde düzlem ile kürenin en yakın noktası arasındaki paralel uzaklık olan z 'nin bir fonksiyonu olarak bulunur:

$$\Delta G^{(LW)}(z) = 2\pi l_0^2 \Delta G^{(ab)\parallel} r/z \quad (7.20)$$

Burada l_0 denge bağlantı uzaklığıdır (yaklaşık 0.15 nm);

$$\Delta G^{(ab)}(z) = 2\pi\chi\Delta G^{(ab)\parallel} \exp\left[\frac{l_0-z}{\chi}\right] r \quad (7.21)$$

Burada χ ab etkileşimleri için bozunma uzaklığıdır; ve elektrostatik yüklerin olduğu yerde bu enerji şöyle ifade edilir:

$$\Delta G^{(el)}(z) = 4\pi\epsilon_0\epsilon\psi_3\psi_1 \ln[1 + \exp(-KZ)] r \quad (7.22)$$

Burada da ψ 1 ve 3 numaralı malzemelerin elektrostatik yüzey potansiyelleridir ve $1/K$ ise Debye uzunluğudur (iyonik kuvvetin kare köküyle orantılıdır – bu yüzden elektrostatik etkileşimler tuzlu sulu sistemlerde önemli olmamaya meyillidir.)

7.4.2 Tek Maddenin Yüzey Geriliminin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Yüzey gerilimi bilinmeyen 3 numaralı malzemenin üzerinde gelişen bağlantıların açılarını θ ölçmeye yönelik genel strateji, farklı yüzey gerilimine sahip (ör., asılı damla yöntemiyle yapılan ölçümlerle bilinen) bileşenleri olan üç uygun sıvıyı kullanmaktır. Bu değerlerle üç Young-Dupré denklemi bilinmeyenler olan $\gamma^{(LW)}$, γ^+ ve γ^- değerlerinin bulunması için beraber çözülebilir:

$$\left[\frac{\gamma^{(LW)}}{2} + (\gamma_2^+ \gamma_2^-)^{\frac{1}{2}} \right] (1 + \cos \theta) = \left(\gamma_1^{(LW)} \gamma_2^{(LW)} \right)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^+ \gamma_2^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_1^- \gamma_2^+)^{\frac{1}{2}} \quad (7.23)$$

Bazı yaygın malzemelerin yüzey gerilimi parametrelerinin değerleri Tablo 7.1 ve Tablo 7.2'de verilmiştir. İyonlaşmış katılar için (ör., poliyonlar, protonlaşmış silika yüzeyleri) ψ ifadesinin hesabı Healy-White iyonlaşabilen yüzey modeline dayanır.²⁹

7.4.3 Islanma ve Kuruma

Islanma bir sıvının bir katı yüzeyi üzerine yayılmasına; kuruma ise tersine, bir sıvının bir yüzeyden çekilmesine verilen isimdir. Bunlar sayısız doğal ve endüstriyel süreç içinde bulunan temel süreçlerdir. Her ne kadar iki yüz yıl önce Young tarafından ıslanma süreçlerini etkileyen arayüz gerilimlerini tanımlamaya yönelik bir rapor yayımlanmış olsa da, bu süreçler hâlâ nispeten çok az anlaşılmıştır. Önemli katı/sıvı arayüzlerinin araştırılmasına yönelik çok az sayıda deneysel teknik mevcuttur: Temas açısı yöntemi basit bir yöntemdir ve muhtemelen bu yöntemlerin hâlâ en önemlisidir ancak dünyada sayısı sadece bir elin parmaklarını geçme-

²⁹ T.W. Healy and L.R. White, Ionizable surface group models of aqueous interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 9 (1978) 303-345.

yecek kadar laboratuvar bu teknikten fayda edinebilecek kabiliyete sahip olduğunu ortaya koyabilmiştir. İslanmaktan endüstriyel açıdan hiçbir şekilde daha az öneme sahip olmayan kurumunun tarihi ise çok daha yenidir: Niceliksel deneysel çalışmalar 1990ların ilk zamanlarından beri yürütülmektedir.

Bir sıvının bir katı üzerinde saçılmasının γ_{SV} 'ye bağlı olduğunu beklemek esasen sezgisel bir durumdur (S= Katı, V= Buhar, L=Sıvı). Niceliksel bağıntı ise 1805 yılında Young tarafından verilmiştir (cf. Denklem 7.23):

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (7.24)$$

Tablo 7.1 Bazı katıların yüzey gerilimi parametreleri. Verinin çoğu C.J. van Oss, *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Paris: Masson (1996).

Materyal	$\gamma^{(LW)}/\text{mJ m}^{-2}$	$\gamma^{\oplus}/\text{mJ m}^{-2}$	$\gamma^{\ominus}/\text{mJ m}^{-2}$
Sentetik polimerler			
Nylon 6,6	36	0.02	22
PMMA	41	0	13
Polietilen	33	0	0
Polietilen oksit	43	0	64
Polistren	42	0	1.1
Polivinilprolidon	43	0	30
PVC	43	0.04	3.5
Teflon	18	0	0
Karbonhidratlar			
Selüloz	44	1.6	17
Dekstrin T-150	42	0	55
Metal oksitler			
SiO ₂	39	0.8	41
SnO ₂	31	2.9	8.5
TiO ₂	42	0.6	46
ZrO ₂	35	1.3	3.6

İslanmanın derecesi bağlantı açısı θ ile ters orantılıdır; burada $\theta=0$ ifadesi tam ıslanma anlamına gelir. Young'un denklemi (7.24) yüzey geriliminin birim uzaklık başına düşen kuvvet olarak yazılabileceği göz

önünde bulundurularak çıkarımlanabilir. Faz diyagramında, üç farklı faz olan S,L,V'nin (katı, sıvı, buhar) birleştiği nokta olan T noktasının verilen bir yönde (arayüze paralel olan x yönünde) sifıra ulaşması gerekir. Bu durum aslen şöyle de anlatılabilir: Bu durum (denge durumu) enerjilerin T'nin konumunun ufak konum değişimleri olan dx 'e göre değişmiyor olmasından kaynaklanır. T'nin yapısı çok karmaşık olabilir. Örneğin, çözülmüş elektrolit içeren suda yerel iyon bileşimi yığın haldekinden daha farklı olabilir; yumuşak katıların biçimi T'nin etrafındaki bölgede bozulanabilir. Her ne kadar Young'un denklemi bu detayları es geçse de, bu denklem temas açılarının dikkate değer derecede hassas bir tanımını sunar. "Uzak alan"dan sapmaların olduğu alan çekirdek olarak bilinir ve $r_c \sim 10$ nmlik yarıçap içindedir. Bundan dolayı temas açısı tanımlamalarında kullanılan tipik damlalar için ($R \sim 1$ mmlik yarıçap içinde), T'nin kavisliliği umursanmayabilir; nanometreden daha küçük ölçeklerde bulunan atomik boyutlardaki heterojenlik de umursanmayabilir.

Tablo 7.2 Bazı sıvıların yüzey gerilimi. Verinin çoğu C.J. van Oss, *Forces interfaciales en milieux aqueux*, Paris: Masson (1996).

Sıvılar	$\gamma^{(LW)}/\text{mJ m}^{-2}$	$\gamma^{\oplus}/\text{mJ m}^{-2}$	$\gamma^{\ominus}/\text{mJ m}^{-2}$
Su	22	25.5	25.5
Gliserol	34	3.9	57
Etanol	19	0	68
Kloroform	27	3.8	0
Oktan	22	0	0
n-hekzadekan	27.5	0	0
Formamid,	39	2.3	40
α -bromonaftalin	44	0	0
Diiyodometan	51	0	0

$\gamma^+ \gamma^-$ 'nin mutlak değerleri günümüzde bilinmemektedir; tablodaki değerler bütün bilinen γ değerlerinin doğru olduğunu sağlamak için rastgele seçilmiştir.

Tam ıslanma durumu dengede $\theta = 0$ olarak tanımlanır (denge olmadığı durumlarda, bu bağıntı geçerli olmayabilir):

$$\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (7.25)$$

Cooper-Nuttall yayma katsayısı S ise şöyle bulunur:

$$S = \gamma_{\bar{S}V} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (7.26)$$

Burada $\gamma_{\bar{S}V}$ kuru bir katının arayüz gerilimidir. Bu nedenle, üç farklı rejim tanımlanır.

1. $S > 0$. Bu $\gamma_{\bar{S}V} > \gamma_{SV}$ anlamına gelir. Başka bir deyişle ıslanmış yüzeyin ıslanmamış yüzeyden daha az enerjisi vardır. Bu yüzden ıslanma kendiliğinden gerçekleşir. Eğer $S \ll \gamma_{LV}$ ise, h kalınlığındaki film tek moleküllü filmden daha büyüktür. $\gamma_{\bar{S}V} - \gamma_{SL}$ farkı metal oksitler üzerindeki su için 300 mJ/m^2 kadar büyük olabilir. Böylece bu tip sistemler ilerleme ve geri çekilme temas açılarındaki büyük histeresis gösterirler. Diğer histeresis kaynakları kimyasal ve morfolojik homojensizliği (kirlenme ve pürüzlülüğü) kapsar.

2. $S=0$. Bu durum moleküler katılar üzerindeki organik sıvılarda olduğu gibi eğer $\gamma_{\bar{S}V}$ uygulamada γ_{SV} değerine eşit olursa gerçekleşir.

3. $S<0$. Kısmi ıslanma. Kritik bir değerden, genellikle $\sim 1 \text{ mmden}$ ince filmler kendiliğinden kırılarak damlalara dönüşür.

7.5 Daha Fazlası İçin

- M.G. Cacace, E.M. Landau and J.J. Ramsden, The Hofmeister series: Salt and solvent effects on interfacial phenomena. *Q.Rev.Biophys.* 30 (1997) 241-278. Arayüz etkileşimleri üzerinde iyonlara özgü etkiler hakkında kısa bir değerlendirme.
- E.Kellenberger, Assembly in biological systems. In: *Polymerization in Biological Systems*, CIBA Foundation Symposium 7 (yeni seriler). Amsterdam: Elsevier (1972). İlham verici bir araştırmaya.
- J.-M. Lehn Supramolecular polymer chemistry. In: *Supramolecular Polymers* (ed. A. Ciferri), pp. 615-641. New York: Dekker (2000). Pek çok örnek içeren bir kaynak.

- P.A. McKeown, J. Corbett, P. Shore and P.Morantz, Ultraprecision machine tools-design principles and developments. *Nanotechnology Perceptions* 4 (2008) 5-14. En ileri ultra hassas mühendisliğin örneklerinin iyi bir özeti.
- A.G. Mamalis, A.Markopoulos and D.E.Manolakos, Micro and nanoprocessing techniques and applications. *Nanotechnology Perceptions* 1 (1994). En ileri yarı iletken işleme teknolojisine dair örneklerin iyi bir özeti.
- C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*. New York: Dekker (1994). Konunun işe yarar bir şekilde ele alınmasını içeren bir kaynak.

BÖLÜM 8

BİYONANOTEKNOLOJİ

BİYONANOTEKNOLOJİ

Biyonanoteknoloji biyolojik moleküllerin ve sistemlerin nanoteknolojiye uygulanması olarak tanımlanır (burada biyoteknolojinin tipik olarak genetik yollarla organizmaların işlenmesi aracılığıyla üretilen kullanışlı ürünleri üretmek için organizmaların direk olarak kullanılması anlamına geldiğine dikkat ediniz). Eğer nanoteknoloji insan sağlığına uygulanırsa (nanotıp veya nanobiyoteknoloji), terminolojik tutarlılık gereği biz bu uygulamaya biyonanoteknoloji ismini vermeliyiz. Bir amino asit dizisi olarak nükleik asitlerin sıralanmasını kodlayan (bu işleme moleküler biyolojide “translasyon” denir) ribozom gibi karmaşık biyolojik makinelerin bazı mekanistik detaylarının keşfi Eric Drexler’in montajcılar fikrini temel alan nanoteknoloji bakış açısını desteklediği zamanda yaşanmıştı. Bu biyolojik makineler nanoölçekte detaylı ve işlevsel anlamda karmaşık

mekanizmaların çalışabileceğine yönelik prensibin canlı bir kanıtını ortaya koymuştur. Bu biyolojik makinelerin bazıları Tablo 8.1 de özetlenmiştir. Virüs DNA'sını bir bakteriyofajın başının içine sıkıca paketleyen mekanizma gibi başka birçok mekanizma da mevcuttur.

Bu makineler esasen özbirleşim süreciyle imal edilen proteinlerdir (bkz. Bölüm 7.3.2). Bazı proteinler makroskopik ölçeğe doğru tam ölçek büyütme işleminin örneklerini sunmaktadır. Kas yapısı buna iyi bir örnektir: Her ne kadar kas hareketinin moleküler kalbi olan aktin-miyozin çifti birkaç pikonewton'lık bir kuvvet üretse de, insanlar filler gibi büyük hayvanların pekçok "moleküler kası" paralel halde kullanmak suretiyle kilowattlarca güç elde ettiğini binlerce yıldır biliyor ve bundan faydalanıyorlardı.

Tablo 8.1 Nanoyapılı biyolojik makineler

İsim	Doğal İşlev	Bilgi durumu
Kas	Çekme	C, S, T
Kinezin	Lineer hareket	C, S, T
Sinir	Bilgi iletimi	T
ATPase	ATP'nin proton e.p.g. ^b den sentezi	C, S, T
Bakteriyorodopsin	Işıktan proton e.p.g. sinin üretilmesi	C, T
Zardan geçen iyon pompası	Ters bir e.p.g. ye karşı seçilmiş iyonların hareket ettirilmesi	C, T
Hemoglobin	Oksijen alımı ve salımı	C, T

^a C, kristal yapısı belirlidir; S, işlem tek molekülle gözlenmiştir; T, teorik mekanizma bilinmektedir.

^b Elektrokimyasal potansiyel gradyanı

8.1 Biyomoleküller

Fazlasıyla özgün olan ve belirli bir tam katlanması (stokiometrisi; elementlerin birbirleri ile hangi oranlarda (katlarda) birleştiklerinin belirtisi)

olan türdeş canlılara uyması için tasarlanmış biyopolimerlerden oluşan canlı sistemlerde pek çok yapı ve cihaz üretilir. Biyomimetik (biyolojik sistemleri taklide dayalı) nanoteknolojinin zorluklarından biri de günümüze kadar pek de başarılı olmayan daha basit yapay sistemlerle bu özellikleri yeniden yaratmaktır. Örneğin, hemoglobin gibi çalışan ama sayıca atom sayısının onda biri olan bir oksijen taşıyıcı geliştirilebilir mi? Muhtemelen, ancak böyle “zayıf” bir taşıyıcı çalışma ortamındaki dalgalanmalara karşı çok daha az dirençli olacaktır.

Polipeptitler (PP) (proteinler) çizgisel amino asit zincirleridir (Merkezi C atomuna bağlı olan R’yi içeren $H_2N-CHR-COOH$ buna bir örnektir. Burada R değişken bir yan zincirdir (“radikal”dir). Yirmi farklı doğal radikal zinciri bulunmaktadır. Bu yapıları polimerleştirmek için peptit bağı oluşturmak amacıyla, $-COOH$ ile $-H_2N$ arasındaki su ortadan kaldırılır.), bu nedenle değişken yan zincirler, kısa alifatik gruplar, kısa aromatik gruplar, karboksilatlar, aminler, hidroksiller vb. işlevsellikleri olan ortak bir bel kemiğine (“peptit” bağı aracılığıyla bağlanır) sahiptir. Taslakla yönlendirilen yüksek verimli sentez yöntemleri, genetik kodlar aracılığıyla (her aminoasiti kodlayan nükleotit baz üçlüleri aracılığıyla) ve genlerle yakın bir şekilde ilintili olan taslak yapılarla birlikte doğada da kullanılmaktadır. Sentezden sonra (polimerleşme), taslaklar en az aksiyon prensibine göre (bkz. Bölüm 7.3.2) çoğunlukla kendiliğinden daha sıkı yapılar oluşturacak şekilde katlanırlar. Tipik doğal proteinlerin 50 ~ 500 civarı aminoasiti vardır. Sıralanmalarına göre, belirli ve hafızada tutulan bir konformasyona uyarlar (proteinler pasif yapısal bir role sahip olmaktan ziyade cihazlar gibi çalışırlar ve iki veya daha fazla stabil konformasyonları vardır) ve proteinler esasen yapısal olan işlevlerden, görevini tamamlayan enzim ve hareket ettiricilerin ortadan kaldırılmasına kadar varan pek çok işlevi sağlarlar. Bazı proteinlerin (glikoproteinler olarak adlandırılan) arta kalan maddelere tutunmuş olan oligosakkaritlere sahip dalları vardır.

Nükleik Asitler (NA) şekerden, bir fosfat grubundan ve bir purin veya primidinden (aromatik heterodöngü) oluşan bir “baz”dır. Şeker ve fosfat

PP içindeki arta kalan maddelerin rolünü oynayan bazlara sahip çizgisel bir bel kemiği oluşturmak için suyu ortadan kaldırarak polimerleşirler. Dört adet doğal baz mevcuttur: Bunlar deoksiribonükleik asitler olan DNA'lar içinde A,C,G,T olarak gösterilirlerken, ribonükleik asitler olan RNA'lar içinde A,C,G,U olarak gösterilirler. Bazlar tercihen çiftleşirler: T (veya U) ile A ikili hidrojen bağlarıyla, C ile G ise üçlü hidrojen bağlarıyla (tamamlayıcı baz çiftleşmesi, TBÇ). Çizgisel polimerler şeker aracılığıyla birbirlerine bağlanır. Doğada taslakla yönlendirilen çok yüksek verimli sentezler polimer oluşturmak amacıyla kullanılır. Taslaklar genlerdir (DNA) ve TBÇ prensibine göre çalışır. Polimerleşme sırasında RNA'nın yapısı en az aksiyon prensibine göre, hidrojen bağlanması yoluyla gerçekleşen baz çiftleşmesi potansiyel enerjiye denkken, döngü ve toka şeklinde gerçekleşen baz çiftleşmesi kinetik enerjiye denk olacak bir şekilde katlanarak kendiliğinden belli bir sıklığa ulaşır.

Polisakkaritler (PS) ve oligosakkaritler (OS) çeşitli hidroksil gruplarının herhangi birinde suyun ortadan kaldırılması aracılığıyla ("yoğunlaşma" aracılığıyla) bağlanan çeşitli şeker monomerlerin (halkalı oligoalkol) çizgisel ve dallı polimerleridir. Oluşurlarken yapılarının öngörülememesi problemi hâlâ çözülememiştir. Polimerleşme taslak yoluyla gerçekleşmez (başka bir deyişle, direk genetik kontrol altında olmaz) ve kıyaslanabilen organizmalarda aynı işlevin gerçekleştirilmesinde görülen polisakkaritlerin dizisi ve uzunluğunda çeşitlilik (bir dereceye kadar çok zayıf bir şekilde nitelendirilebilen) olduğu görülmüştür.

8.2 Biyolojik Moleküllerin Karakteristik Özellikleri

Verilen bir sistemdeki enerji iki kategoriye ayrılabilir: (a) sıcaklık ile tanımlanan mikroskobik veya termal hareketlerin çokluğu; ve (b) (az sayıdaki) varlığı bir inşaatı bir makineye (bir cihaza) dönüştüren makroskobik, birbiriyle fazlasıyla ilintili hareketler. Mikroskobik mertebelerdeki serbestlikte bulunan toplam enerji makroskobik olanlardan çok daha fazla olabilir ancak yine de bir yapının analizinde mikroskobik enerjinin

gözüldü edilmesi uygun görülebilir (makro durumlar hafızada kalırken mikro durumlar hatırlanmaz).

Biyolojik moleküller yapılardır. Bu nedenle sıcaklık ve basınç gibi birkaç makroskobik parametrenin kapsandığı çok sayıdaki tekil parçacığın hareketine yönelik gösterilen istatistiksel yaklaşım yetersizdir.

Bir yapı sadece Gibbs kanonik topluluğunun belirgin olmayan bir oranını kullanır ve bu nedenle esasen denge durumunun dışındadır. Bu termodinamik dengesizlik durumundan farklıdır çünkü bu durum sistemin gerçek istatistiksel denge için gereken zamandan daha kısa olan bir zaman ölçeğinde incelenmesinden ortaya çıkar. Bu tip sistemler kapalı bir odada bulunan, kremanın üzerine eklenen ve sonrasında karıştırılan bir kap kahve ile örneklenebileceği üzere “kırık ergodiklik” gösterir. Krema ve kahve birkaç saniye içinde (geniş miktarlardaki mikrobilginin helezonik desenler içinde üretilmesi sırasında) dengeye gelir; bardak birkaç on dakika içinde oda sıcaklığına ulaşır ve bardaktaki suyun odadaki havayı doyurması için günler geçmesi gerekebilir.

Kırık ergodiklik bizi simetrik fazda değeri sıfır olan ve *düzen parametresi* ξ olarak adlandırılan yeni bir termodinamik niceliğe götüren *kırık simetrisinin* bir genelleştirilmesi olarak ele alınabilir. ξ bir sistem üzerinde bir çeşit genelleşmiş katılığı sunan bir parametre olarak düşünülebilir ve bu parametre bir noktaya uygulanan harici bir kuvvetin diğer bir noktaya aktarılmasını mümkün kılar. Bazı protein molekülleri bunu çok açık bir şekilde ortaya koyar: Oksijenli hemoglobinin parlamalı fotolizi (oksijen molekülünün kendisine bağlı olduğu porfirinin demir çekirdeğinden ayrılmasına yol açarak), yüzlerce atom içeren protein konformasyonunda tümenden bir değişime yol açmak suretiyle uzak alt birimler arasında (daha büyük) bir harekete sebep olarak demir içeren bir hem çekirdeğinin hareketini sağlar.

8.3 Biyolojik Makinelerin Mekanizması

Aktif proteinler (başka bir deyişle pasif yapısal bir görev veya boşluk doldurma görevini yerine getiren proteinler dışındaki proteinler) iki veya

daha fazla konformasyona sahiptir. X-ışınının kırınımı gibi kullanışlı yöntemler proteinlerin yapısının belirlenmesi için kullanılır, ancak bu yöntemin X-ışınlarını kırmak için kullanılan kristaldeki bu konformasyonlardan sadece birine sabitlenmesi gibi bir dezavantajı vardır. Eğer proteinlerin bir kısmı diğer stabil konformasyonlarda bulunacak olursa, bu genellikle “düzensizlik” olarak değerlendirilir ve bu proteinlerle ilgili herhangi bir bilgi kırılma verisinin yapısal olarak rafine edilmesi sırasında kaybolur.

Prototipik bir örnek olarak bir A-B molekülünün (biyokimyasal literatürde enzimin substratı olarak adlandırılan molekül) A ve B ürünlerine parçalanması tepkimesinde katalizör görevi gören E enzimini ele alalım. Bu durumda, A-B arasındaki bağı kırmak için iş yapılmalıdır; bu prensip aynen bir yayın gerilmesi gibi (bir kasta olduğu gibi) bir işin yapıldığı herhangi bir harekete eşit olarak uygulanabilir. Hemoglobine oksijenin bağlanması ve hemoglobinden oksijenin ayrılması da bu prensibe bağlı olarak çalışır.

Enzim aktif bir bölge ile aktif bölgeden çok daha büyük olarak düşünülebilecek olan proteinin geri kalanından oluşur. “Geri kalan kısım” E ve $\tilde{E}$ olmak üzere iki stabil konformasyona sahiptir. Mekanizma dört aşama halinde ilerler:

Biyolojik makinelerde Blumenfeld mekanizması

1. Substrat ile enzim arasında bir kompleks oluşur: $A-B + E \rightarrow (A-B)E^*$. A-B aktif bölgeye bağlanarak serbest enerjinin salınımını yapar ve aktif bölge ile proteinin geri kalanı arasında bir gerinim yaratan yerel bir konformasyonel değişime yol açar. Hızlı yerel titreşimsel gevşeme pikosaniyelik zaman ölçeğinde gerçekleşir ancak aktif bölge molekülün geri kalanı ile artık dengede değildir ve ortaya çıkan gerinim enzimatik tepkimenin üzerinde gerçekleştiği enerji yüzeyini değiştirir. Burada yıldız işareti proteinin tamamen gerilmiş, dengede olmayan bir konumda olduğunu gösterir. Gerinimin oluşturulması enerjiye gereksinim duyar, ancak büyüklüğü bağlanma enerjisinden tabii ki daha az olmalıdır.

2. Kompleks yeni bir $\tilde{E}$ konformasyonuna doğru gevşeyerek A-B bağını oluşturmak için enerjiye ihtiyaç duyan kırılmayı tetikleyen enerjiyi açığa çıkarır: $(A-B)E^* \rightarrow A\tilde{E}B$. Bu enzimatik tepkimenin başlangıç aşamasıdır. Bu konformasyonel gevşeme çeşitli zayıf bağların sağlanmasını ve kırılmasını da içerir ancak bu katalizlenen tepkimeden daha az bir hızda gerçekleşir.
3. Ürün-enzim kompleksi parçalanır, başka bir deyişle ürünler serbest kalır: $A\tilde{E}B \rightarrow A + B + A\tilde{E}^*$. Aktif bölgeden ürünlerin serbest bırakılması kendisi ile protein molekülünün geri kalanı arasında yine gerinim yaratır.
4. Son olarak, gerilmiş haldeki enzim yavaşça ilk baştaki konformasyonuna doğru gevşer: $\tilde{E} \rightarrow E$.

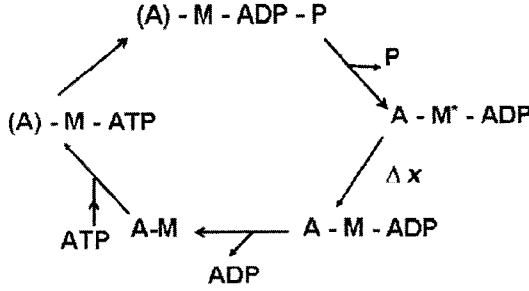
Bu mekanizma üzerine ilginç bir tahmin $A-B \rightarrow A + B$ toplam tepkimenin hızının ters Arrhenius tipi bir sıcaklık bağımlılığı göstermesi gerektiğine yöneliktir çünkü sıcaklığı arttırmak konformasyonel gevşemeyi ivmelendirir (adım 2) ve bu nedenle gerilmiş molekülün enzimatik olarak tepkimeyi ivmelendirebilmesi için gereken zamanı kısaltır.

8.4 Biyolojik Motorlar

Şekil 8.1 kaslara güç veren miyozin motorunun çalışma döngüsünü gösterir. Ana detaylar tek molekülün işlenmesine dayanan deneysel bir yaklaşımla gözlenebilmiştir. Örnek vermek gerekirse, substrat üzerinde miyozin sabitlenir ve optik ayırıcılardaki boncuklara tutturulmuş olan aktin ile tepkimeye girmesine izin verilir.³⁰ ATP'nin hidrolizi ile motor tarafından yapılan mekanik iş arasında direk bir bağlantı olduğu uzun

³⁰ Bkz, ör., T. Yanagida, Y. Harada and A. Ishijima, Nanomanipulation of actomyosin molecular motors in vitro: a new working principles. *Trends in Biochemical Sciences* (TIBS) 18 (1993) 319-323; T. Funatsu et al., Imaging of single fluorescent molecules and individual ATP turnovers by single myosin molecules in aqueous solution. *Nature* 374 (1995) 555-559; T. Nishizaka et al., Unbinding force of a single motor molecule of muscle measured using optical nanotweezers. *Nature* 377 (1995) 251-254.

zamandır varsayılmaktaydı; yani, hidroliz geçirmiş her molekül bir birimlik yer değiştirmeye Δx yol açmaktadır ("sıkı çiftleşme modeli"). Ancak tek moleküle yönelik gözlemler bu varsayımı desteklememektedir. Bi-reysel hidroliz olaylarının eş zamanlı olarak görüntülenmesi (floresant olarak etiketlenen adenozinin mikroskopik olarak gözlenmesi) ve boncuğun aktin üzerine uygulanan mekanik kuvvetten dolayı yer değiştirmesi ADP'nin salınmasından sonra birkaç yüz milisaniye içinde mekanik kuvvetin üretilebileceğini net bir şekilde göstermiştir.³¹ Görünüşe göre, miyozin çeşitli ATP hidrolizi olayları yoluyla kimyasal enerjiyi depolayabilir ve sonrasında bir mekanik işin çeşitli adımlarını gerçekleştirebilir ("esnek çiftleşme modeli"). Şekil 8.1'de bulunan diyagram bundan dolayı bu durumu anlatmak için çok basit kaçmaktadır. Ancak, enerjinin depolanması tamamıyla Blumenfeld mekanizmasının çerçevesi içindedir.



Şekil 8.1: Bir kasın çalışma döngüsü. Burada M miyozin, A aktindir; (A) miyozine zayıf olarak bağlı olan aktindir; yıldız işareti gerilimli denge dışı bir durumdaki miyozini temsil etmektedir. Adenozin trifosfatın (ATP) miyozine bağlanması aktine doğru olan bağın zayıflamasına yol açar ve ATP'nin adenozin difosfata (ADP) hidroliz olması ve sonrasında fosfatın salınması ATP-bağlanma bölgesi ile miyozin molekülünün geri kalanı arasında gerinim yaratır; gerininin gevşemesi motorun hareketini (Δx , 8-10 nm) mekanik işin yapıldığı süre boyunca tetikler. Bir ATP'nin hidrolizi 5-20 $k_B T$ lik bir kimyasal enerji olan E' 'yi ortaya çıkarır; burada bir miyozin motoru tarafından uygulanan kuvvet E/Δ dır. Bu nedenle bu kuvvetin büyüklüğü 2-10 pN olarak tahmin edilebilir.

³¹ A. Ishijima et al., Simultaneous observation of ATPase and mechanical events by a single myosin molecule during interaction with actin. *Cell* 92 161-171.

Mikrotübüller üzerinde hareket eden kinezin gibi diğer mekanik motorlar da bu prensiple çalışır. İyon kanallarının karşı zarlarının sinyal ayırcıları ("iyon pompaları") büyük ihtimalle benzer bir şekilde çalışmaktadır, her ne kadar bunun nasıl olduğuna yönelik açıklama gerekse de. (Elektro)kimyasal veya mekanik işlerin yürütmesini sağlayan bir bağlanma bölgesi ile proteinin geri kalanı arasındaki (çok küçük bir molekülün bağlanması veya salınması ile üretilen) konformasyonel gerinin genel prensibinin canlı sistemlerin genelinde görülmesi beklenebilir.

Bu konuda diğer bir örnek de küresel protein olan tübülinden mikrotüp şekilli filamentlerin ayrılması ve ayrılan bu filamentlerin bu proteine monte olmasıdır. Ökaryot hücrenin normal durumu sırasında, bu filamentler sitoplazmaya yayılarak moleküller ve çok moleküllü kompleksleri taşıyan kinezin motorları için yol oluşturacak şekilde görev alırlar. Ökaryotik hücre bölünmesinin (mitoz) ardından kopyalanmış genom kromozomlar oluşturacak şekilde sıkıştırılır ve çekirdek zarı ve mikrotübül filament ağı bozunur. Kopyalanmış genom ayrılmalı ve bölünmede ayrı hücreler haline gelecek olan bu hücrenin iki yarısında bu iki yarım yer değiştirmelidir. Bu nasıl gerçekleştirilebilir? İki sentrozom (protein kompleksleri) hücrenin zıt uçlarında yıldız şeklinde kutuplar oluşturur ve mikrotübüller tekrar tekrar v_g hızında kendilerinden rastgele yönlere doğru uzarlar ve ardından hareketli bir ayrışma ile beklenmedik bir şekilde v_s hızı ile daralırlar: $v_s \gg v_g$. Süreç bir mikrotübül filamenti kendisine çeken ve kendisinin yarısını sentrozoma doğru iten bir kromozom elde edilene kadar sürer. Sonuç olarak her bir kopyalanmış genom bölünme sürecinin geri kalanı bittikten sonra hücrenin ayrı yarılarında yer alır. Dinamik kararsızlık (montaj-ayrılma) ortalama mikrotübül uzunluğu mertebesindeki uzunluk dalgalanmalarıyla tanımlanarak bir faz değişimi anlamına gelir. f_{gs} büyümeden daralmaya doğru ve f_{sg} ise daralmadan büyümeye doğru olan değişimin frekansıdır. $v_g f_{sg} = v_s f_{gs}$ eşitliği sağlandığında büyüme sınırlanmamış (mikrotübül filamentini ağına montajına karşılık gelen) büyümeden sınırlanmış olana doğru geçer. Bu noktada büyümenin ve küçülmenin kökeni tübülün monomerlerinin guanozin trifosfata (GTP) bağlanabilmesinde ve kompleksin filamentler oluşturacak şekilde monte olabilmesinde yatmaktadır. Ancak GTP kendiliğinden

guanozin difosfat (GDP) oluşturacak şekilde yavaşça hidroliz olur, dolayısıyla tübülün konformasyonu monomer oluşturacak şekilde değişir. Ancak, monomerler sadece uçlarından serbest bırakılabilir; eğer GTP hidrolizinin hızı bir süreliğinde tübülün eklenmesinin hızını aşarsa moleküllerin serbest kalma süreci başlayabilir. Bütün bu süreç nesnenin konumu hakkında hiçbir ön bilgi olmadığı zaman bu nesne için sınırlı bir hacmi araştırmaya yönelik kayda değer oranda etkin bir yoldur.

8.5 Kontrolün Maliyeti

Eğer tersinir bir iş uygulanacaksa x konumu moleküler bir kaldıraca uygulanacak bir F kuvveti hakkında bilgi edinilmesini gerektirir. Δx konumun kesinliği olarak tanımlanırsa, belirsizlik prensibi enerjinin gereksiniminin şu şekilde olacağını söylemektedir.³²

$$\Delta E \geq hc/(4\Delta x) \quad (8.1)$$

Burada h Planck sabitidir ($=6.63 \cdot 10^{-34}$ J s) ve c vakumdaki ışık hızıdır ($=3.00 \cdot 10^8$ m/s), ΔE ise milimetre büyüklüğündeki makroskobik sistemler için gözardı edilebilir. x konumunda üretilen $F(x)$ kuvvetindeki belirsizlik şöyle hesaplanır:

$$\Delta F = F(x) \pm \Delta x \left(\frac{dF}{dx} \right) \quad (8.2)$$

Sistem tarafından yapılan işi (W) hesaplamak için, denklem (8.2)'nin uygun bir x aralığı üzerinde integralinin alınması gerekmektedir. Sağdaki ilk terim tersinir iş olan W_{rev} değerini verir ve ikinci terim ise j sayıda adım içeren herhangi bir döngü için şudur: $-\Delta x \sum_j |F_j - F_{j+1}|$.

Enerji dönüşüm faktörü ϵ şu şekildedir:

³² Bu kısım şu eseri temel alır: B.F. Gray, Reversibility and biological machines. *Nature (Lond.)* 253 (1975) 436-437.

$$\epsilon = W/(Q + \Delta E) \quad (8.3)$$

Burada Q döngü süresince net enerji girdisidir. 8.1 eşitsizliğinin yardımıyla, bunun klasik dönüşüm faktörüne olan oranı $\epsilon_{rev} = W_{rev}/Q$ bulunur:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_{rev}} \leq (1 - \frac{\alpha}{z})/(1 + z) \quad (8.4)$$

Burada α şöyle verilmektedir:

$$\alpha = hc \sum_j |F_j - F_{j+1}| / (4QW_{rev}) \quad (8.5)$$

Ve kontrolün göreceli enerji maliyeti de şu formülle verilir:

$$z = \Delta E/Q \quad (8.6)$$

$\frac{\epsilon}{\epsilon_{rev}}$ oranı için muhtemel en yüksek değer z yerine optimum değeri olan z_{opt} yerleştirilerek 8.4 denkleminin dönüş noktasından elde edilir:

$$z_{opt} = \alpha(1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\alpha}}) \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{rev}}\right)_{max} = \frac{1 - 1/(1 + \sqrt{1 + 1/\alpha})}{1 + \alpha(1 + \sqrt{1 + 1/\alpha})} \quad (8.8)$$

Eğer z_{opt} 'tan daha fazla enerji kullanılırsa, α bilginin enerji maliyetinden dolayı azalır; eğer z_{opt} 'tan daha az olursa, ϵ tersinir olmama özelliğinden dolayı azalır.

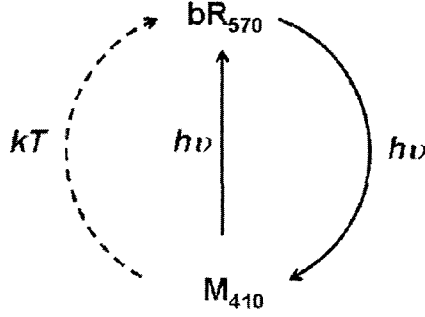
Makroskobik bir sistem için bu değerler önemsizdir. Ancak miyozin motoru ele alınırsa (Şekil 8.1): Burada $F_j \approx 2$ pN yer değiştirme ≈ 10 nm ve $Q \approx 0.067$ aJ (tek bir ATP molekülünü hidroliz etmek için serbest bırakılan enerji) olarak alınırsa, böylece optimum kontrolün enerji mali-

yeti, $Q_{z_{opt}}$ neredeyse 150 ATP molekülünün hidroliz edilmesine denk olacaktır ve $\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{rev}}\right)_{opt} = 0.0033$. Tersinir işlem net bir şekilde optimal olandan uzaktadır; kimyasal enerjiden mekanik enerjiye doğru dönüşüm, esasen kontrol altında tutulması zor olan sonlu bir hızda gerçekleşir, başka bir deyişle kontrolsüzce, kendi kendine belirlenir. Bu analiz ve bu analizin sonucu kas için (bkz. Bölüm 8.4) gevşek çiftleşme modelinin mantıklı hale gelmesini mümkün kılmaktadır.

8.6 Biyofotonik Cihazlar

Günümüzde sadece nanoteknolojik araçlarla taklitlerin üretilmesine yönelik ilham vermeye yarayan ışığı kimyasal enerjiye çeviren karmaşık biyolojik makinelerin yanında, daha basit olan başka biyolojik makineler de mevcuttur: Örneğin, yapay cihazların içine yerleştirilebilecek kadar dayanıklı fotoaktif proteinler. Kromofor rodopsin temelli moleküllerin (gözdeki öncül optik reseptör gibi) bu anlamda özel bir yeri vardır.

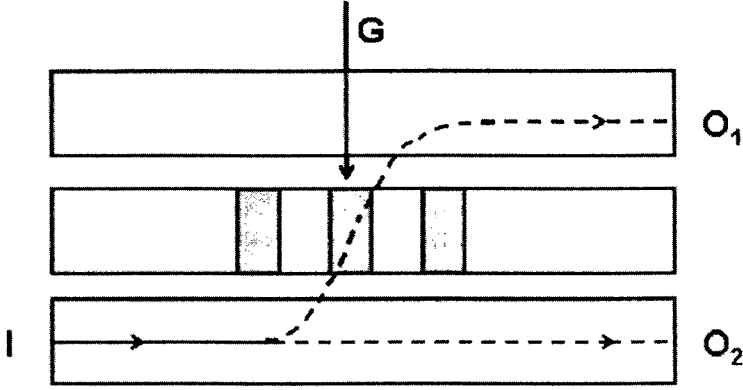
Bu fotoaktif proteinlerin en önemlisi tuzlu göllerde yaşayan *Halobium salinarium*, diğer bir adıyla arkeon'un (aşırı sert bir prokaryot) dış zarlarının üçte biri bakteriyorodopsinden oluşur. Proteinin optik olarak aktif bölgesi konjuge polien rodopsindir ve bu madde bir kırmızı ışık fotonunu soğurduğunda, kendisi ile zar boyunca bir protonun yerini değiştirerek ilerleten proteinin (Bölüm 8.3'te özetlenen bir mekanizmaya göre) geri kalanı arasında gerinim yaratan konformasyonel bir değişim oluşur. Bu sürece bakteriyorodopsin fotodöngüsü denir ve kilit bir ara durum M olarak adlandırılmak suretiyle kromofor ile protein ortamı arasındaki değişmiş etkileşim 410 nmlik maksimum bir absorpsiyon verir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2: Bakteriyorodopsin fotodöngüsü. Taban durumunda emilmiş 570 nm'lik bir foton olan bR_{570} (alt simge molekülün maksimum emiliminin dalga boyunu göstermektedir) molekülü hızla (birkaç mikro saniye içinde) nispeten daha stabil olan ara madde M_{410} 'a dönüştürür. Bu durum taban durumuna doğru termal olarak yavaşça gevşer ancak bu durum aynı zamanda da 410 nm'lik bir foton tarafından hızla dönüştürülmelidir. M durumunun termal kararlılığı genetik yollarla proteini işlemek suretiyle neredeyse sonsuza kadar uzatılabilir.

H. salinarum kolayca büyütülebilir ve çatlak hacmini dolduran zar yağına sahip bir dizi bakteriyorodopsinden oluşan dış zar parçaları, "mor zarlı parçalar" şeklinde toplanan bakteriyorodopsindir. Bu parçalar hiçbir aktivite kaybı olmaksızın 10 yıl kadar süre oda koşullarında saklandıkları şekilde uygun bir konumda yönlendirilebilir ve kurutulabilir. Muhtemel bir optik depolama ortamı olarak termal bağlamda neredeyse sonsuz stabilliği olan bir M durumuna sahip bir bakteriyorodopsin mutantını kullanan bu parçalar, çoktan beri fazlasıyla ilgi çekmektedir. Bu tip bir optik hafızada, taban durumunu "0", M durumunu ise "1" temsil eder.

Yerli bakteriyorodopsin optik olarak açılıp kapanan bir düğmenin üretilmesi için kullanılabilir (Şekil 8.3). Düğme fazlasıyla hızlı çalıştığı gibi (megahertz ve ötesi frekanslarda) çalışması için de zayıf bir ışık yeterli olabiliyor. Proteinin optik açıdan kayda değer ölçüdeki doğrusalsızlığı (lineer olmama durumu) proteini tek bir fotona maruz bırakarak açıkça gösterilebilir!



Şekil 8.3 Optik olarak açılıp kapanan bir düğme. Bu düğmenin temel yapısı iki optik dalga kılavuzu arasında sandviç haline getirilmiş mor zar parçaları içeren bakteriyorodopsin levhasıdır. Başlangıçta, I girdisi ile sisteme eklenen optik bir dalganın O_2 çıkışında ortaya çıktığını varsayalım. Eğer bakteriyorodopsin levhada bir ızgara (şeritlerle gösterilen) holografik olarak 570 nmlik bir ışıkla (G'den, "kapı"dan) aydınlatılmak suretiyle oluşturulursa, aşağıdaki dalga kılavuzunda bulunan ışık üstteki dalga kılavuzunun dışına ve içine doğru çiftleşerek O_1 çıkışından ortaya çıkar. 410 nmlik bir ışıkla ızgarayı yok etmek çıktının O_2 'ye dönmesine neden olur.

8.7 Bir Yapı Malzemesi Olarak DNA

Nükleotit polimerleşmesinin kolaylığıyla (otomatik ekipman kullanarak başarılabilir) beraber DNA'nın özel baz çiftleşmesi DNA'dan yapılan rastgele şekle sahip yapay nano yapıların tasarımı ve inşasına yönelik ilgiye neden olmaktadır. Günümüzde, istenen DNA ipliklerinin tasarımı zor ve deneysel bir süreçtir ancak prensipte hem DNA hem de RNA gelecekte evrensel yapı malzemesi haline gelebilir (aşırı şartlarda stabil olmasının beklenmediği de düşünülürse). Doğada RNA yoluyla inşa edilen enzimlerin olduğunun bilinmesi, ileride bu yolla cihazların da yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

8.8 Daha Fazlası İçin

- L.A. Blumenfeld, D. S. Burbajev and R.M. Davydov, Processes of conformational relaxation in enzyme catalysis. In: *The Fluctuating Enzyme* (ed. E. R. Welch), pp. 369-402. New York: Wiley (1986). Blumenfeld mekanizmasına yönelik bir açıklama.
- J.Chen, N. Jonoska and G. Rozenberg (eds), *Nanotechnology: Science and Computation*. Berlin: Springer (2006). Çoğunlukla DNA inşası ve DNA hesaplamalarına yönelik bir kaynak.
- J.J. Ramsden, Biophysical Chemistry. In: *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, (eds J.H. Moore and N.D. Spencer), pp. 2509-2544. Philadelphia: IOP (2001). Biyofizyokimyasal geçmişin büyük bir bölümünü kapsayan bir kaynak.
- J. Youell and K. Firman, Biological molecular motors for nanodevices. *Nanotechnology Perceptions 3* (2007) 75-96. Biyolojide hareket ettiriciler (motorlar) üzerine kapsamlı bir değerlendirme.

BÖLÜM 9

NANOTEKNOLOJİNİN YENİ ALANLARI

NANOTEKNOLOJİNİN YENİ ALANLARI

Bu bölüm orta ile uzun vadede yeni teknolojiler geliştirmeyi hedefleyen araştırma faaliyetlerinin belirgin alanlarına yönelik bir bölümdür. Bu teknolojiler arasında bilgi işleme, tıp ve enerji teknolojileri bulunmaktadır. Bu bölüm nanolaştırma, vastifikasyon ve algılayıcılaştırma olarak adlandırılan üç yeni “nano” teriminin kısaca açıklanmasıyla sonlanır.

9.1 Kuantum Hesaplama ve Spintronikler

Moore Kanunu’nun 2020 yılına doğru öngörüsü bileşen boyutlarının elektronların davranışlarının kuantum etkilerden etkilenecek düzensizle-

şebileceği kadar küçüleceği yönündedir. Bu teknolojinin düzgün işleminde derin bir bozukluk gözleneceğini göstermektedir ve günümüzün çerçevesinden bakıldığında bu problemin hiçbir çözümü yoktur. Kuantum hesaplama “gereklilikten ortaya çıkan bir kabiliyet” olarak düşünülebilir ve kuantum mantığı prensibini temel alan hesaplama cihazlarının üretilmesi anlamına gelir.

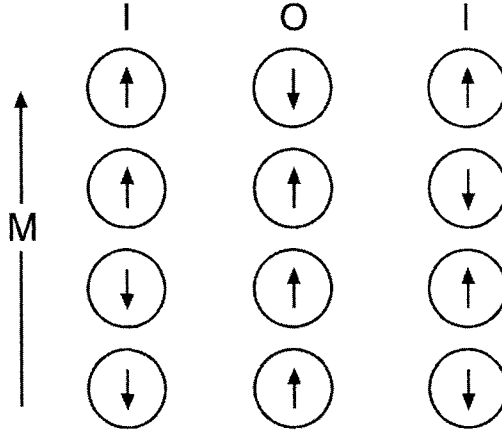
Hesaplama amacıyla ilgilenilen kuantum nesnelerin ana özellikleri aynı anda bir nesnenin farklı konumlarda olması olarak bilinen süperpozisyon ve dolaşıklık (çevresi ile iç içe girmesi) özellikleridir. İşlemler dahili olarak süperpozisyonu koruyarak yürütülebilir ki bu tek bir çıktı istendiğinde hesaplamanın en sonunda yok edilir.

Bilgisayarların mimarisi kuantum mekaniğinin özelliklerinden faydalanmak için tamamıyla yeniden tasarlanmalıdır. Bu özellikle bir parçacığın iki farklı enerji durumunda aynı anda var olabileceği anlamına gelmektedir. Alışlagelmiş bir bilgisayarda bir elektron topağı (fiziksel olarak örneklerle bir miktar desteklenmektedir) ya sıfır ya da bir anlamına gelmektedir. Diğer bir deyişle, bir kübitin değeri fiziksel olarak bir kuantum nokta üzerinde yerleşen tek bir elektronla örneklenebilir. Örneğin göreceli konumlarına göre iki elektron dört farklı konumda olabilir: 00, 01, 10 ve 11. Eğer elektronlar birbirleriyle etkileşim içinde olurlarsa (dolaşık haldelerse), bir elektron üzerinde yapılan herhangi bir işlem diğerinin üzerinde de yürütülmek suretiyle bir işlemin aynı anda dört farklı konumda yapılabileceği anlamına gelir. Bundan dolayı 32 bitlik bir bilgisayar aynı anda bir milyardan fazla işlem gerçekleştirebilir.

Günümüzün süperbilgisayarlarının en büyük problemlerinden biri enerji kaybıdır. Bu bilgisayarların çalışması için on kilowattlarca enerji gerekmektedir ve bu bilgisayarlar çok büyük miktarda ısı üretirler. Landauer 1961’de hesaplamada neredeyse bütün işlemlerin tersinir bir şekilde gerçekleştirilebileceğini, böylece hiç ısı yaymayabileceklerini göstermiştir. Tersinir hesaplama bir kuantum bilgisayarda mümkündür.

Kuantum hesaplamada kübit olarak adlandırılan bir bitlik bilginin fiziksel olarak somutlaşmış hali süperpozisyon içinde iki mantık durumu olan 0 ve 1’e sahip neredeyse herhangi bir küçük nesne olabilir, ör. bir elektron, bir foton veya bir atom olabilir. Yatay olarak kutuplaşmış tek

bir foton (H) Dirac notasyonunu kullanarak $|0\rangle$ durumunu kodlayabilirken dikey olarak kutuplaşmış tek bir foton (V) ise $|1\rangle$ durumunu kodlar. Foton bu iki durumun $|a|^2 + |b|^2 = 1$ olmak şartıyla $a|H\rangle + b|V\rangle$ olarak gösterilen rastgele bir süperpozisyonu olarak var olabilir. Durumlar çift kırınımlı dalga levhaları kullanılarak işlenebilir ve kutuplaşan dalga ayırıcılar kutupsallaşmayı uzaysal konumlara dönüştürmek için elverişlidir. Böyle yaygın optik bileşenlerle, mantık kapıları inşa edilebilir. Kübitin muhtemel bir diğer somutlaşmış hali ise elektron spinidir. Şekil 9.1 tek spin mantığını temel alan VeDeğil kapısını göstermektedir. “Gerçek” bir spintronik cihaz, içinde spinin sadece açma kapama işlemi yaptığı spin transistörünün aksine ikili bilgiyi spin olarak kodlar.



Şekil 9.1: Spintronik bir VeDeğil kapısı. İki girdi sağ ve sol kolonlarda görünmektedir ve çıktı ise ortadaki kolondadır. Buradaki fiziksel yapılar kuantum noktalarıdır. Evrensel manyetik alanı M 'e paralel olan yukarı bakan spinler 1 anlamına gelirken aşağı bakan spinler 0'dır. Takas etkileşimi en yakın komşuların paralel olmayan spinleri tercih etmesine neden olur, ancak eğer bir uyumsuzluk olursa, evrensel manyetik alan çıkışı 1'e doğru sapma gösterir.

Gelecek için çoktan beri öngörülen önemli uygulamalardan biri büyük sayıların çarpanlarına ayrılması yönündedir. Bu işlem kodların ayrıştırılmasının önemli bir kısmını oluşturur. Bu özel uygulama kapsamında, prototip kuantum bilgisayarların tipik performansı günümüzün süperbilgisayarlarıyla yarışmaya çoktan beridir müsaittir.

9.2 Nanotıp

Nanotıbbın nanoteknolojinin insan sağlığına uygulanması olarak tanımlandığını biliyoruz (veterinerlik uygulaması da buna dahildir) ve bu nedenle nanotıp sağlığı uygulamalı biyoloji olarak ele alan nanobiyoteknoloji ile hemen hemen aynı anlama gelmektedir.

9.2.1 İlaç Teslimatı

Harici olarak verilen (ağızdan, damar içinden, cilt altından, vb.) ilaçların hazırlık aşamasında üç tane fazla veya az öneme sahip problem yaşanır: (i) bir kural olarak, bu ilaçlar sistematik olarak verilmelidir ve tedavi edici etkileri genellikle fark gösteren bir etkidir (başka bir deyişle ilaç zarar veren hücrelere karşı vücudun geri kalanındaki hücrelerden biraz daha toksiktir), bu durumda her ilaç, alındığında bütün vücut bir noktaya kadar zehirlenir; (ii) pek çok tedavi edici tesirli bileşen hedefine varmadan önce yabancı işgalcilere karşı vücudun savunma mekanizmaları tarafından yok edilir; ve (iii) ökaryot hücrelerde sık rastlanan iki katmanlı, yağlı zarlar tıbbi ilaçlar için giderek artan miktarda önemli bir hedef haline gelmektedir ancak zar için yüksek benzerliğin sağlandığını güvence altına almak amacıyla gereken ilaç molekülünün hidrofobik (su sevmeyen) özelliği, ilacın verildiği nokta ile hedef hücrenin zarı arasında bulunan sulu (hidrofilik) ortam içinde taşınımın gerçekleşmesine uygun değildir.

Tabii ki bunlar istisnaları olan genelleştirmelerdir ancak onların yaygın orandaki geçerliliğini çok sayıda örnek göstermektedir. Nükleik asitler (ör., küçük müdahil RNA gibi) bu konuda çok değerli olabilir ve eğer hücrelerin çekirdeklerine girebilmeyi başarırlarsa, kesinlikle özel olarak bir hedefe doğru yönlendirilebilirler ancak bunun çok öncesinde kanda dolaşan enzimler tarafından hidroliz edilmek suretiyle yok edilirler.

İlaç teslimatının hedefi tedavi edici bir ajanın (maddenin) özelliklerini hedefine ulaşıp ve salgılanana kadar saklamak için, bu ajanı bir kapsül içine almaktır. Bu nedenle kapsül ortamına tepki verebilmelidir. Bunlarla beraber, ters bir bağışıklık tepkisinin tetiklenmemesine yönelik genel bir gereksinim de mevcuttur; yani ilacın yüzeyi kanda dolaşan proteinlerle

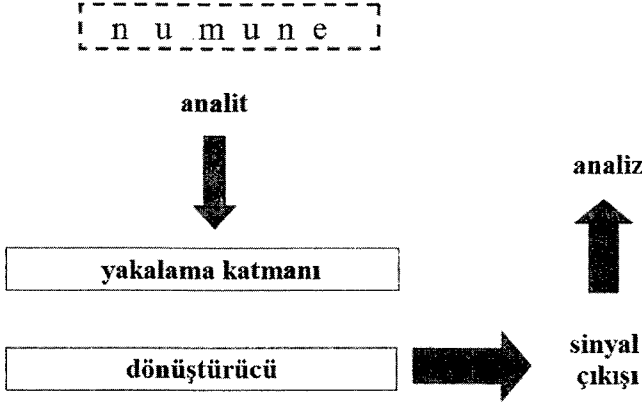
bağ yapmamalı ve onların doğal yapısını bozmamalıdır, kısacası ilaç biyouyumlu olmalıdır. Buna basit bir örnek olarak oyuklu bir kalsiyum karbonat küresinin içine yerleştirilmiş bir mide ilacı verilebilir. Bu malzeme ilacı salmak suretiyle midede bulunan hidroklorik asitin yüksek konsantrasyonunda çözünecektir. Bütün diğer açılardan bakıldığında kapsüllenmiş bir ilaçla uğraşmak kapsüllenmemiş bir türdeşine göre aynı yollarla mümkündür, işte burası nanoteknolojinin devreye girdiği yerdir: Nanoteknolojide bir nanoküre daha büyük bir molekülle aynı şekilde ele alınabilir.

9.2.2 Biyoalgılayıcılar

Klinik biyoalgılamanın Kutsal Kâse'si sürekli ve invazif olmayan görüntülemedir. Günümüzde pek çok test hastadan testle ilgili bir biyosıvı alınmasını (ör. kan) gerektirmektedir. Pek çok insan için bu bir şekilde rahatsızlık verici bir prosedürdür ve bundan dolayı testler çok sık yapılmaz. Ancak sıklıkla yapılan ideal ve sürekli bir görüntülemenin hastanın patolojik durumunun daha iyi anlaşılmasını sağlayacağı anlaşılmıştır. Günümüzde, bu sadece hastanın yatırıldığı yoğun bakım merkezlerinde mümkündür ve hatta sonrasında bile sürekli invazif görüntüleme yapılmaz (örneğin, kanın oksijen bileşimi kan damarlarını kaplayan derideki optik yansıma spektrumunun analizi ile invazif olmayan bir şekilde görüntülenir). İnzavif olmayan böyle bir analizin, hastalık belirtileri ya da başlamakta olan hastalıklar üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan fazla miktardaki biyoişaretleyiciler alanına doğru ilerletilmesi büyük bir teknik problem olarak görünmektedir. Alternatif bir yaklaşım da algılayıcıların, çevresinde bulunanları sürekli olarak görüntüleyebileceği bir ortam olan insan vücuduna yarı kalıcı olarak yerleştirilebilecek kadar küçük boyutlarda geliştirilmesi üzerine kuruludur.

Hâlihazırda büyük olan ve giderek daha da büyüyen sayıdaki diyabet hastasından dolayı, diyabet hastalığı bir araştırma konusu olarak aşırı derecede ilgi çekmektedir. Buradaki algılama ihtiyacı kandaki glukozu yöneliktir. Glukoz algılayıcısı klasik bir biyoalgılayıcı olarak tasarlanmıştır: Tasarım analiti (glukozu) kandan alan ve alınmış analitin miktarını

bir elektrik sinyaline dönüşüren *dönüştürücü* üzerine yerleştirilmiş bir *tanıma elemanı*ndan oluşmaktadır (Şekil 9.2). Tanıma elemanı tipik olarak biyolojik bir molekül olan glukoz oksidaz enzimidir, bundan dolayı (eğer yeterince küçükse) bu cihaz hem nanobiyoteknolojinin hem de biyonanoteknolojinin ürünü olarak kabul edilebilir.



Şekil 9.2 Prototip bir biyogılayıcı. Yakalama katmanı analiti dönüştürücünün çevresinde yoğunlaştırır. Dönüştürücü numunenin konsantrasyonuyla direk olarak ilintili olan yakalama katmanındaki analitin konsantrasyonunu gösterir.

Bir biyogılayıcının her iki bileşeni de nanoteknoloji uygulamaları için mükemmel adaylardır. Moleküler tanımlama atomların belli bir geometrik ve kimyasal düzene sahip olmasına bağlıdır. Bu bağıllık bir anlamda da benzerliği arttırmak için yardımcı hareketlerle beraber analit moleküllerinin tamamlayıcısıdır. Atom atom montaj bu nedenle tanıma elementlerinin yapay olarak imal edilmesi için mükemmel bir yol sunmaktadır. Dönüştürücünün nihai amacı tek olarak yakalanmış bir analit molekülünü tespit etmektir, dolayısıyla dönüştürücü ne kadar küçük hale getirilirse, o kadar iyi olur.

9.2.3 Otomatik Teşhis

Tıp uzun zamandan beri büyük hastanelerde bir rutin haline gelmiş olan çeşitli tomografilerde yapılan yoğun hesaplamalara alışkındı. Teşhis

esasen bir desenin tanınmasıdır: Buradaki bir desen (bu durumda, hastalık) bir özellikler koleksiyonundan ayırt edilip çıkarılabilir olmalıdır. Her ne kadar doktorun normal gözlemlerinden faydalanan bilgiyi kapsamak suretiyle doktorun çalışmalarını kolaylaştırmaya yönelik çabalar çoktan beri varolsa da, ancak çok sayıda yerleştirilmiş biyolojik algılayıcıdan gelen ölçümler çıkarımsama motoruna giriş olarak verilebildiği zaman bu alanda kayda değer miktarda ilerleme kaydedilmiş oldu. Bu dolaylı nanoteknolojinin bir örneğidir: Uygulamadaki verimlilik, çipler üzerindeki nanoölçek bileşenler sayesinde üretilmesi mümkün olan çok yüksek derecedeki entegrasyona sahip çipleri temel alan fazlasıyla güçlü işlemlerin var olmasına bağlıdır.

9.2.4 Sipariş Üzerine Sentez

Pek çok ilacın tipik olarak nüfusun sadece belli bir kısmına karşı etkili olduğunun genel olarak algılanmasına dair yeterince kanıt toplanmıştır. Bu kısmen genetik çeşitlilikten ve kısmen de moleküler detayları itibarıyla henüz nitelendirilmemiş diğer faktörlerden kaynaklanabilir. Genetik çeşitlilikten kaynaklanması durumunda, neredeyse bütün dünyadaki insan nüfusunda bulunan çeşitlilik (bütün çeşitlilikten genellikle beş veya altı dizi türevi sorumludur) için içinde birkaç çeşit dizi türevi bulunan ve 10000 ile 100000 arası sayıda nükleotitli bölgeler olan haplotip bloklarında ilaçla ilintili DNA dizi türevlerinin tamamının olması mümkündür. Eğer nüfusun çoğunluğuna karşı verimli çalışan bir haplotip türevinin üzerinde yapılan çeşitli ufak kimyasal işlemlerin ardından diğerlerine karşı da verimli olduğu bulunursa, ilaç geliştiricisinin işi gayet kolay hale gelecektir. Günümüzde, klinik deneyler haplotip çeşitliliğini hesaba katmamaktadır. Nanoteknolojinin hem nanobiyoteknolojik analitik cihazların geliştirilmesiyle (her ne kadar bu gereksinimleri karşılamak için mikroteknolojik çip-üzerinde-laboratuvarlar bu görevi sağlıyor gibi görünsede) hem de bilginin daha güçlü bir şekilde işlenmesiyle desteklediği DNA sıralama teknolojisindeki ilerlemeler, haplotiplerin tanımlanmasının yakın bir gelecekte gayet rutin bir işlem haline gelmesini mümkün hale getirecektir. Ancak, bir ilaç üzerinde yapılan ufak kimyasal işlemlerin

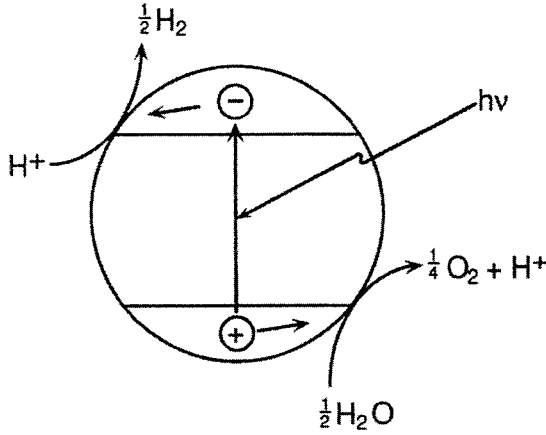
diğer haplotip türevlerine karşı verimli bir şekilde uyum sağlayıp sağlamayacağı hala bilinmemektedir. Klinik açıdan aynı hastalık olarak ele alınan rahatsızlıklara sahip farklı hasta gruplarının tedavi edilmesinde, aynı ilaçlara herhangi bir oranda ihtiyaç duyulacaktır. Nanokarıştırıcıların geliştirilmesi (eğer mikrokarıştırıcıların yetersiz olduğu görülürse) hasta grupları veya tek tek bütün hastalar için ilaçlarının ekonomik olarak uygun bir şekilde sipariş üzerine sentezini gerçekleştirmede ana bir aşamayı temsil etmektedir.

9.3 Enerji

Şüphesiz ki doğal fotosentez sadece bitki hücrelerinde çalışan fotosistemlerin içindeki atomların fazlasıyla kesin bir şekilde düzenlenmesiyle mümkündür ve yapay ışık hasatçıları ne kadar hassas bir şekilde monte edilirse, o kadar başarılıdırlar.³³

Bilgisayarlar ve cep telefonları gibi bilgi işleme parçalarının fazlasıyla minyatürleştirilmesi sayesinde nanoteknoloji kendilerine enerji sağlamak için aynı ölçekte minyatür enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı ortaya koymuştur. Bu alanın kendisi cihazların malzeme bileşenlerinin gerçekleştirmesi gereken karmaşık, çoklu gereksinimlerden dolayı nanomalzemelerin içinde önemli bir rol aldığı aktif bir alan haline gelmektedir.

³³ Bkz, ör., L.Schmidt-Mende et al., Efficiency improvement in solid-state dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic ruthenium dye. *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 013504.



Şekil 9.3: Yarı iletken nanoparçacıklar kullanarak yapılan ışınsal enerji hasadı. Bir fotonun emilimi bir elektronu valans bandından iletim bandına çıkartarak valans bandında pozitif bir yük bırakır. – yüklü elektron kuvvetli bir indirgeme ajanıdır ve + yüklü delik ise kuvvetli bir oksitleme ajanıdır ve bu ajanlar muhtemelen suyu hidrojene ve oksijene sırasıyla indirger veya oksitlerler. Günümüzde, nanoparçacık fotoelektrokimyası kavramı parçacıklar üzerinde tutunmasına izin verilen dirençli organik kirleticileri yok etmek için kullanılabilir. Bu kendi kendini temizleyen camların temel aldığı fiziksel prensiptir.

9.4 Üç Önemli Kavram

Bir devrim kendi terimlerini de beraberinde getirir. Bu terimlerden nanoteknoloji için geliştirilmiş olanlardan bazıları basitçe ön ek olarak “nano” ekini almıştır. Bu nedenle anlamları kendiliğinden açıktır; resmi bir tanım sadece bazı özel durumlarda karmaşıklığı önlemek için gerekir. Bu bölümde, üç farklı yeni kelime tanımlarıyla ve açıklamalarıyla beraber ortaya konmaktadır.

9.4.1 Nanolaştırma

“Nanolaştırma” kelimesinin anlamına yaklaşmak için minyatürleşmeyi daha fazlasıyla tam olarak kapsayıcı bir şekilde düşünün. Örneğin, elekt-

roniği nanolaştırmak sadece bileşenleri daha küçük hale getirmek değil (direk olarak nanoölçeğe inmek) aynı zamanda da endüstrinin bütün parçalarını tasarıma dair sorunları da kapsayarak bu duruma uydurmak-tır. Kısacası, nanolaştırma nanoteknolojiyi parça parça sunmaktan ziya-de entegre bir şekilde ortaya koymak anlamına gelir. Bu yüzden, imalatı nanolaştırmak son tahlilde sadece kendi montaj cihazlarını içermeyen aynı zamanda da lojistik desteğini, hatta bütün tedarik zincirini kapsayan moleküler imalatın gerçekleşmesi ve aynı zamanda da ekonomik siste-min yeniden organize olmasını sağlamaktır.

9.4.2 Vastifikasyon

Nesnelerin çok sayıda olması, büyüklüklerinin çok küçük olmalarının bir sonucu olarak çoktan gösterilmektedir. Vastifikasyonun (çoklaştırmının) niteliksel açıdan belirgin olan ana sonucu açık bir şekilde yapılan ürün tanımlamalarının ve kontrolün uygulanamaz hale gelmesidir. Bu prob-lemle baş etmek için başta tasarımda olmak üzere evrimsel bir yaklaşım gerekecektir (bkz. Bölüm 3.2) ancak bu yaklaşıma aynı zamanda da işlem sırasında da çokça ihtiyaç duyulması muhtemeldir (ör., stigmerjik yakla-şım). İnsan beyninin biyolojik yollarla taklidi tercih edilen bir yaklaşım haline gelebilir.

9.4.3 Algılayıcılaştırma

Algılayıcılaştırma genel anlamıyla çok sayıda algılayıcıyı bir sisteme dahil etmek anlamına gelmektedir ki bu sadece hem maliyet hem de yer ta-sarrufu açısından nanoölçek algılayıcılarla elverişli olabilen birşeydir. Algılayıcılaştırmanın, en az dört alanda çeşitli durumları ele almanın niteliksel açıdan farklı bir yolunu mümkün kılması muhtemeldir.

- Yapı (inşaat) mühendisliği: Köprüler, duvarlar, binalar vb. Tipik olarak optik fiber Bragg ızgaraları olan algılayıcılar çoktan beri var olan bir teknolojidir ve bu algılayıcılar yapılara dahil edilebilecek-tir (ör., tuğlaya yerleştirilmiş halde, veya bir uçağın kanatlarına

yerleştirilmiş halde). Bu algılayıcılar çıktı olarak gerinimin miktarını, nemin nüfuz edişini ve vb. sonuçları verirler.

- Süreç (kimya) mühendisliği: Makineler ve tepkime kazanlarına yerleştirilmiş algılayıcılar fiziksel (ör. sıcaklık) ve kimyasal değişkenleri (ör. seçilmiş bir maddenin konsantrasyonu) görüntüleyebilir.
- Biyoalgılayıcılar sürekli olarak fizyolojik değişkenleri görüntüleyerek insan vücuduna eklenebilir (bkz. Bölüm 9.2.2).
- Algılayıcılar suyun saflığını ve vb. değerleri rapor ederek ortamda dağılacaktır (ör. nehirlerde ve göllerde). Bu kavram pek çok açıdan tarımda çoktan gerçekleşmiş olan bir gelişmedir (“mikrota-rım”; örneğin yerel nemliliği gösteren tarlaların yüksek çözünürlüklü uydu görüntüleri ile yönlendirilen müdahale, vb.) .

Algılayıcılaştırmının öngörüldüğü pek çok durum hatta bütün durumlar gelecekte elde edilebilir olacak olan ve günümüzde sahip olduğumuz uzaysal ve zamansal yoğunluğa dair verilerdir. Bu verinin elverişliliği görüş açımızı niteliksel açıdan neredeyse tamamıyla değiştirecektir. Belki de sağlığı ana fizyolojik biyoışaretleyicilerin tekil bir analizine dayandırmak çok ilkel gelebilir. Bu durumda taşıtların sağlığının algılayıcıların çıktıları incelenerek değerlendirmesi uçağın uçuşa elverişli olması için kriter haline gelir.

Bu gelişimin iki ana zorluğu (i) büyük ölçüde yaygınlaşan veri ile nasıl baş edilebileceği (ki bu vastifikasyona bir örnektir) ve (ii) algılayıcıların ne kadar güvenli olup olmadığı meselesidir. İlk zorluk muhtemelen verinin otomatik olarak işlenmesi ile halledilebilir ve insan müdahalesine sadece bazı olağandışı sinyal deseni oluşumu durumlarında gerek duyulur. Bu geniş miktardaki veri işleme kapasitesini göstermektedir ancak aynı zamanda da nanoteknolojinin gelişimine yönelik bir öngörüdür. İki zorluk da aynı şekilde ele alınabilir: Sistem, hatayı algılayıcılar hatalı çalıştığında çıktı desenlerinden yola çıkarak belirleyebilecektir. Her ne kadar bu sistemi beklenmeyen, acil durumlara karşı bağımsızlığa sahip bir hale getiremese de, bu iki zorluğa karşı verilen tepkiler otomatik işlemi mümkün kılmak için içinde ne kadar yeni bilginin toplandığını belirten bir faza ihtiyaç duymaktadır.

9.5 Daha Fazlası İçin

- S. Bandyopadhyay, Single spin devices – perpetuating Moore’s law. *Nanotechnology Perceptions* 3 (2007) 159-163.
- A. Politi and J.L. O’Brien, Quantum computation with photons. *Nanotechnology Perceptions* 4 (2008) 289-294.

BÖLÜM 10

NANOTEKNOLOJİNİN ANLAMLARI

NANOTEKNOLOJİNİN ANLAMLARI

Bu bölüm nanoteknolojiyi Nano Devrimin hâlâ çok başlarında olduğumuzu da göz önünde bulundurmak suretiyle sosyal bir bağlama yerleştirmektedir. Ancak nanoteknoloji çoktan beridir toplumdan geniş bir aralıkta gelen tepkileri çekmekteydi. Bu tepkiler kabaca aşağıdaki kısımlarda incelendiği üzere özetlendiği gibi “heyecanlı”, “tarafsız”, “şüpheli” ve “karşıt” görüşler olarak gruplandırılabilir.

10.1 Heyecan

Richard Feynman’ı nanoteknolojiye gerçekten heyecan duyan biri olarak görebiliriz. Feynman’ın konuşmasını izleyen on yıllar boyunca, minyatür-

leşmenin özellikle de ultrahassas mühendislik ve yarı iletken işleme süreçlerinde sürekli suretle ilerleyişi gerçek Endüstri Devrimi'nden kökenlerini alan hâlihazırdaki imalat teknolojilerinin sürekliliğinin gücünü güvence altına aldı. Teorik bir teknoloji uzmanı olan K. Eric Drexler, aynı zamanda Richard Feynman tarafından ortaya konan nesneleri genel anlamıyla atom atom inşa etmeye yönelik zorluğun ele alınmasını güçlü bir şekilde savunuyordu. Bir dizi çalışmasında diğer cihazları yapabilme kabiliyetine sahip bir nanoölçek araç olan "montajcı" fikrini temel alan düşüncelerini detaylı bir şekilde ortaya koydu. Bu montajcılar kişisel nanofabrikaların temelini oluşturmak üzere öngörülmüştü, nanofabrikalar ise pek çok montajcı içeren ve neredeyse herşeyi imal edebilme kabiliyetine sahip olan masaüstü makinalarıydı. Kişisel bir nanofabrika ise, aslında, yapışkan tozu hammadde olarak kullanmak suretiyle gayet karmaşık şekiller imal edebilen hızlı prototipçilerin çok karmaşık olan gelişmiş hallerine verilen isimdir.

Karbon neredeyse herşeyin imali sırasında en çok tercih edilen atomdur. Karbon atomlarının atom atom monte edilmesi işleminin verimliliğini göstermek için Robert Freitas, Jr ve diğerleri tarafından yoğun teorik ve deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Burada öngörülen hammadde ise asetilendir. Kişisel nanofabrikalar asetilen tedarikğine, elektriğe ve montajın yürütülmesi için komutlara (yazılıma) ihtiyaç duyacaktır. Asetilen atmosferdeki karbondioksitten üretilir.

Kişisel nanofabrika fikri gerçekleştirilir gerçekleştirilmez, bu teknolojinin tüm dünyaya yayılacağı ve kıtlıktan ziyade yeni bir bolluk ekonomisi devrine öncülük edeceği üzerinde genel bir uzlaş var gibi görünmektedir. Arz ve talep gibi kutsal ekonomi yasaları bu yeni koşullar karşısında geçersiz kalacaktır.

Kişisel nanofabrika devrinin sonuçlarından çoğu fayda sağlayan sonuçlardır. (Neredeyse) bütün ürünlerin imalatı kullanım alanına göre özelleşeceği için, Dünya'nın ekosistemi üzerinde bir felaket haline gelmiş olan ve çevresel açıdan gerçekten sürdürülemez bir yük olan dev nakliye endüstrisi de geçersiz hale gelecektir. Bununla birlikte elektrik üretimi muhtemelen nanoölçekte imal edilen fotovoltaiik güneş pillerini temel alacağı bir yolla yerleştirilmek suretiyle elektrik direklerinin yarattığı estetik bozulmayı (ve beraberinde getirdikleri tehlikeleri) ortadan

kaldıracaklardır. Günümüzde kirlilik gibi insan hayatını tehdit eden en derin problemlerin bazıları olan atmosferde görülen aşırı derecede karbondioksit birikimi ve geleneksel enerji kaynaklarının tükenmesi sorunu ortadan kalkacaktır.

Bu faydalar insanlığın direk olarak faydalandığı nano temelli diğer teknolojilerden çok farklıdır. Bunların büyük olanlarından ilki insan beyninin gücünü bir noktada aşacak olan bilgisayarların işlem hızının sürmekte olan üstel büyümesidir (Kurzweil'in tekilliği). İkincisi ise özellikle de tahmini yaşam süresinde (iyi bir fiziksel ve ruhsal durum içinde) kayda değer miktarda bir artışa neden olacak şekilde insan vücudunun yapay yollarla güçlendirilmesidir.

Heyecanlılar olarak adlandırılabilir grupların arasında en göze çarpan gruplardan biri Sorumlu Nanoteknoloji Merkezi (CRN) olarak bilinen ve Nano Devrimin ne anlama geldiği hakkında toplumun bilgilendirilmesi ve eğitilmesine yönelik girişimler yürüten bir gruptur.

10.2 Tarafsızlık

Bu grubun üyeleri nanoteknolojiyi oldukça tahmin edilebilir yollarla geliştirecek sürekli bir ilerleme olarak görürler. Teknolojik gelişim vizyonları üstel olmaktan ziyade lineerdir. Tarafsızlar dikkatleri güneş merhemlerine veya verniğe morötesi ışınları emen nanoparçacıklı pigmentlerin karıştırılmasına, dolayısıyla şeffaf hale gelmelerinin avantajlarına çekeceklerdir. Gıdalar ve meşrubatlar üzerlerine döküldüğünde, kravatların ve diğer kıyafetlerin üzerlerindeki tekstil fiberlerde bulunan nanoyapılı kaplamaların bu dökülen maddeleri itmesi onlarda heyecan yaratacaktır. Cam pencerelere veya motor arabaların camlarına yönelik yüzey kaplamalarının bu camları sadece suyla yıkanmak suretiyle (veya sadece yağmurun bu işi yapmasına izin vermek suretiyle) temiz hale getirebilmesinin avantajlarını farkedeceklerdir. Nanomalzemelerin parlak filamentlere dayanan halihazırdaki lambalarla kıyasla çok daha büyük bir enerji verimine sahip ışık saçan diyotların üretilmesine yol açmasını, böylece kayda değer miktarda enerji tasarrufu sağlanmasını beklerler.

Bu grubun pek çok üyesi için, nanoteknoloji çoğunlukla nanoparçacıklar anlamına gelmektedir. İnsan vücuduna giren nanoparçacıkların yan (veya muhtemelen yan olarak kabul edilebilecek) etkilerinin son zamanlarda kazandığı kötü şöhret, nanoparçacıkların imalatı, kullanımı ve atılması üzerinde uygun düzenlemeler getirilmesi için yüksek perdeden çağrılarının yapılmasına yol açtı. Bu düzenlemeler her zaman çok ihtiyaç duyulan araştırmalarla beraber desteklenince faydadır çünkü nanoparçacıkların biyolojik etkileri üzerine çoktan beri yürütülen büyük hacimdeki çalışmalara rağmen, rapor edilen deneylerin büyük bir kısmının kontrol mekanizmalarındaki yetersizlik ve diğer kusurlardan dolayı çok kötü bir şekilde yürütüldüğü görülmektedir.

Bu grubun bazı üyeleri nanoteknolojinin varlığını önemsiz gibi göstermektedir çünkü onlara göre nanoparçacıklar yüzyıllardır üretiliyor ve kullanılıyordu ve kimyagerler onlarca yıldan beri nanoölçekte giderek daha fazla detaya sahip yapıları monte ediyorlardı (moleküllüstü kimya). Peki, burada yeni olan nedir? Aynı zamanda birleşik tek bir alan olarak “nanoteknoloji”den ziyade, tıp ve enerji üretimi gibi çeşitli uygulamaları içeren çok sayıda farklı alanlardan oluşan “nanoteknolojiler”den bahsetmenin gerektiğine yönelik bir görüş de vardır; muhtemelen buradan çıkacak anlam farklı uygulamaların birbirlerinden öğrenmesi gereken şeyler olduğu ve ayrı ayrı takip edilmeleri gerektiğidir. Bu grup içinde, “nanoteknoloji” teriminin on yıl zarfında ortadan kalkacağı görüşü gayet yaygındır.

10.3 Karşıtlık ve Şüphe

Bu grubun öne çıkan üyeleri daha önceki dönemlerde demiryollarına, elektriğe ve vb. teknolojilere de aynı şiddetle karşı çıkmış olan gerçek Makina Kırıncılarıdır. Onların karşıtlığı sadece nanoteknolojiye özgü değildir ve bu yüzden burada özel olarak tartışılmalarına ihtiyaç yoktur.

Bu grup içindeki diğer bir yüksek sesli kısım ise sıkı denetimlerin alınmasını savunan veya hatta herhangi bir tehlikeli durum ortaya çıkmadan (“önlem prensipleri” olarak adlandırılan kanunlar) nanoteknolo-

jinin uygulanmasına karşı toptan bir yasak getirilmesine ihtiyaç duyacak kadar acil tehlikelere karşı duyarlılığı arttırmaya çalışan gruptur. Bu tehlikelerin en bilineni “gri çamur” kâbusudur. Resmedilmeye değer bu terim, montajcılarının yürütmek üzere programlandıkları komutları takip etmekten vazgeçip kendi kendilerini kopyalayacağı ve üstel bir büyüme göstererek bütün dünya kaynaklarını tüketeceği karanlık bir senaryoyu anlatmaktadır. Karbonun bu gezegendeki hayat için merkezi olan rolü, eğer montajcıları sadece karbon bazlı hammaddeleri kullanan moleküller olarak kabul etsek bile, bu durumun gayet tehdit edici olduğunu göstermektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, heyecanlılardan biri olan Drexler’in kendisi gri çamuru ilk kez yazılı olarak tartışan kişidir. Bu noktada karşıtların heyecanlılarla moleküler imalatın gerçekleşeceği görüşünü paylaştığına da dikkat etmek gerekir.

Her ne kadar gri çamur fikri kamunun ilgisini çekmiş olsa da, pek az bilim adamı bunu ciddiye almaktadır. Çok daha katı bir şekilde karşıt olan başka bir fikir kişisel nanofabrikaların iyi sebepler için kullanılmayacağına dayanmaktadır yani hem gereksinimler hem de lüks sınıfına giren insan ihtiyaçlarının karşılanması için kullanılabileceği gibi, örneğin kazanç hırsı veya askeri hakimiyete yönelik agresif, düşmanca amaçlar için de kullanılabilir. Bu noktada verilebilecek tek güvence agresifliğin hem bireysel olarak (suçlar açısından) hem de kollektif olarak (savaş çıkırtkanları) toplumda her zaman bulunduğu, yine de hiçbir zaman baskın hale gelmediği ve insanlığın bir şekilde hayatta kaldığını vurgulamak olabilir. Herhangi bir yeni teknolojinin kötüye kullanımına karşı direnme kabiliyeti, öncesinde de olduğu gibi, muhtemelen aynı teknolojinin kötüye kullanım kabiliyetiyle eşit adımlarla ilerleyecektir.

Bu grubun kayda değer bir parçası da karşıtlardan ziyade şüphecilerdir. Bu gruptakiler moleküler imalatı temel alan kişisel bir nanofabrikasının gerçekten üretilebilme ihtimaline karşı şüphelidirler, dolayısıyla teknolojiyi geliştirmeye yönelik kullanılan kamu fonlarının ziyarı dışında karşı çıkacak hiçbir şey yoktur. Heyecanlılar tarafından iddia edilen faydalar dikkate alındığında, şüpheliler tipik olarak şuna benzer bir tepki verecektir: Yapay zekâ hiçbir zaman insan zekâsını aşamaz çünkü yapay zekânın mekanik olarak kopyalanamayacak olan sayısal olmayan yönleri

vardır. İki tarafa da ait olan argümanlar gayet açık bir şekilde ifade edilebilir³⁴ ancak iki karşıt grubun da sonuçta bir uzlaşıya varmak için bir çabaya girmemesi üzücü bir durumdur. Bu nedenle, yapay işleme gücünde elde edilen üstel artışa rağmen, insan zekâsı muhtemelen her zaman üstün gelecektir. Sydney J. Harris'in zekice gösterdiği üzere insanlığa yönelik gerçek tehlike bilgisayarların insanlar gibi düşünmeye başlayacak olması değil, insanların bilgisayar gibi düşünmeye başlayacak olmasıdır.

Teranostikler. Bu oldukça çirkin kelime algılayıcı ile birleşik halde vücuda yerleştirilmiş bir cihaz ile (muhtemelen bir ilaç rezervuarı ya da minyatür bir ilaç fabrikasından oluşan bir cihaz ile) yönetilen hastalıkların tedavisi (muhtemelen vücuda yerleştirilmiş biyoalgılayıcılardan elde edilen verinin otomatik olarak işlenmesi aracılığıyla) anlamına gelir. Nüfusun ciddi bir kısmı tıbbın otomatik sistemlerin eline teslim edileceği fikrinden hoşlanmamaktadır. Bu toplum tarafından doktorların yetkilerinin ellerinden alınması olarak görülüyor. Aynı işlev bir tıp doktoru tarafından gerçekleştirildiğinde, hasta ile önerilen tedaviyi kabul edip etmediği üzerine tartışıp son kararı hastanın kendisine bırakmak mümkün olabiliyordu.

İnsanın güçlendirilmesine yönelik tepkiler ise daha karışıktır ve bu konudaki argümanlar açık terimlerle o kadar da net bir şekilde ifade edilememektedir. İnsan gelişimine karşı heyecan duyanların bazılarının aralarında ortaya çıkan neredeyse tamamen dini olan (genellikle “transhümanizm” olarak adlandırılan) bir yaklaşımın varlığı konu üzerindeki tartışmayı hafifletmemektedir. Ayrıca, nüfusun çok daha büyük bir kısmı (muhtemelen çoğunluğu) yapay zekâ ile ilgilenenlere kıyasla en azından makul ölçülerde gelişime ilgi duymaktadır (kozmetik güzelleşme, “enerji içecekleri”, hatta soğuk algınlığı gibi ufak hastalıklara karşı ilaçlar ve vb.). Kabul edilemez miktardaki gelişimin (transhümanizm?) kozmetik ve ilaç tedavisi gibi kabul edilebilir olandan (toplumun çoğunluğunun görüşü açısından) net bir şekilde ayrılması çok zor görünmektedir. Bir

³⁴ Bir özet olarak bkz, örneğin, Ramsden J. J. Computational aspects of consciousness. *Psyche: Problems, Perspectives* 1 (2001) 93-100.

kazanın etkisiyle savaşmaya yönelik tıbbi tedavi prensipte insan gelişimi kategorisinin dışında tutulabilir. Ancak, örneğın, ya bu kaza tehlikeli bir spora bilinçli olarak katılımın sonucunda ortaya çıktıysa? Bu konudaki netlik engellenebilmesi mümkün olan sağlıklı yaşam tarzlarının, özellikle aşırı beslenmenin yaygınlaşmış olması hesaba katıldığında daha da bulanmaktadır. Bunların hepsinde bir tutarlılık olana kadar, nanoteknoloji temelli insan gelişimi için ahlaki bir standart bulmaya yönelik çabalar faydasız olacaktır. Bu alanda temellere inmeye yönelik nispeten az sayıda çaba olması hayal kırıklığı yaratmaktadır. İnsan gelişimine yönelik teknolojik kabiliyetin hızlı bir şekilde ilerlediğı düşünöldüğünde, biz, insanlık olarak, insan gelişiminin demografik sonuçları da buna dahil olmak üzere, bu sorunlarla şiddetli olarak artan bir şekilde yüzleşeceğiz. Kaçınılmaz olarak mücadele edilmesi gereken diğer meseleler ise çalışmanın anlamı gibi konuları kapsamaktadır.

10.4 Geleceğē Karamsar Bir Bakış

Gelecek evrilmektedir ve gelecek tahmin edilemeyendir. Genellikle, eğer bir faaliyetin içerdığı risk hayatta kalmaya karşı ise, geleceğı değıştirmek için toplu girişimler yapılır. Biz bu riski $\text{risk} = \text{tehlike} \times \text{gerçekleşme ihtimali}$ olarak düşünebiliriz; riskin ne kadar iyi değılendirildiğı sadece tehlikenin ve gerçekleşme ihtimalinin ne kadar iyi tahmin edilebildiğine bağıdır. Genel olarak konuşursak, çeşitlilik hayatta kalmanın bir garantörüdür. Dünyadaki farklı bölgeler kendi nanoteknoloji türlerini geliştirmeye güçlü bir şekilde teşvik edilmelidir. Eğer nanoteknolojinin bir felaket yarattığı ispatlanırsa, bu durumda tehlikenin daha yerel bir hale getirilmesi mümkün olur. Küreselleşmeye karşı genel eğilim bölgesel çeşitliliğin düşmanıdır ve bu yaklaşım teknolojinin kendisi kadar değılendirilmeyi hak etmektedir.

10.5 Daha Fazlası İçin

- F. Allhoff, P. Lin, J. Moor ve J. Weckert (eds), *Nanoethics: The Ethical and Societal Implications of Nanotechnology*. Chichester: Wiley (2007). Nanoteknolojiyi ve gelecek 30 ile 40 yıl arasındaki muhtemel gelişimini ortaya koyan düşünce tetikleyen denemelerden oluşan bir kolleksiyon.
- J. Altmann, *Military Nanotechnology*, London: Routledge (2006). Nanoteknoloji ve günümüzdeki araştırma faaliyetlerine yönelik gelişebilecek muhtemel bir askeri pazara yönelik değerlendirme.
- M. Anissimov et al., The Center for Responsible Nanotechnology Scenario Project. *Nanotechnology Perceptions 4* (2008) 51-64. Çok uzakta olmayan bir gelecekte geçen kişisel nanofabrikaya yakın bir kabiliyete kavuşmuş bir dünyaya dair üç senaryo sunan bir kaynak.
- R.A. Freitas, Jr, Economic impact of the personal nanofactory. In: N. Bostrom et al., *Nanotechnology Implications: More Essays*, pp. 111-126. Basel: Collegium Basilea (2006). Moleküler imalatın şimdiye dek ekonomik etkisini değerlendirmek için yayımlanan en detaylı girişim.
- J.J. Ramsden, The music of the nanospheres. *Nanotechnology Perceptions 1* (2005) 53-64. Wood et al.'in raporuna yönelik bir eleştiri olarak ortaya çıkarılmıştır.
- S. Wood, R. Jones ve A. Geldart, *The Social and Economic Challenges of Nanotechnology*. Swindon: Economic and Social Sciences Research Council (2003). Bu raporun ana yazarı bir psikologdur. Bu yazı nanoteknolojinin toplumla olan ilişkisinin nasıl gelişeceği üzerine eklektik bir görüş sunmaktadır.

DİZİN

- ADP, 123-124
algılayıcılaştırma, 135
Alternatif Polielektrolit
 Çöktürülmesi, 97
amino asit, 13, 116, 118
amino asit zinciri, 13
Asetilen, 64, 150
AT&T Bell Laboratuarları, 89
ATP, 117, 123-124, 127
ayırım bölgesi, 99
bakteriyorodopsin, 128-129
BÇ, 101
Biyopolimer Katlama, 93
Bohr yarıçapı, 35
Boltzmann sabiti, 33
boya, 20-21, 97
Caltech, 6
cihazlar, 4-5, 18, 25-26, 37, 73,
 76- 77, 83-84, 118
Coulomb boşluğu, 34
CRN, 151
çekirdekleşme, 57-58, 61
çözünürlük, 45, 47, 49, 59
ÇTEM, 47
de Broglie bağıntısı, 46
Derjaguin varsayımı, 107
DKL, 90
DMD, 78-79

DNA, 12, 83, 85, 94, 106, 117, 119,
130, 141
dönüştürücü, 23, 25, 75, 139-140
Drexler, 6-7, 14, 90, 117, 150, 153
Dupré denklemi, 104, 108
düğme, 71-72, 129
EE, 100
Eigler, 19, 90
elektrokinetik, 82
elektron mikroskobu, 46-47
en az aksiyon, 118-119
En Az Aksiyon Prensibi, 93, 95
Endüstriyel Devrim, 9, 11
enerji, 4, 10, 13, 33-35, 38, 49,
58- 59, 72-73, 75-76, 83, 92, 99,
101-104, 106-107, 120, 124,
126-127, 135-136, 142-143,
151- 152, 155
enzim, 10, 65, 118
Faraday, 61
FBÇ, 89
Fermi, 33
Ferromanyetizma, 34, 75
Feynman, 6, 14, 26, 104, 150
fotokimya, 6
fotosentez, 142
fulleren, 63
GDP, 125
GEM, 46
Gibbs, 102, 120
Girifalco-Good-Fowkes denklemi,
103
Glukoz, 139
grafen, 22, 63-64, 81
gri çamur, 153
GTP, 125

hafıza, 72-75, 93
halkalı oligoalkol, 119
Halobium salinarium, 128
Hamming, 73
histerez, 73
iltihap, 65
Jacobson-Stockmayer, 94
karbon karası, 21
karıştırma, 59, 87
kas, 117, 127
Katalitik, 61
katalizörler, 22
KBÇ, 89
kırık ergodiklik, 120
Kırık ergodiklik, 120
kimyasal buhar çökertme, 64
kimyasal reaktivite, 31
kloroplast, 92
kompozit, 18
kuantum nokta, 136
kuartz kristal mikrobalsı, 53
Kurzweil, 9, 12, 14, 151
kübit, 136
Langmuir-Schaefer, 62
Laplace, 22
Makrofajlar, 67
Manfred von Ardenne, 46
manyetik tünel bağlantı noktası, 79
mekanosentez, 20
mikrotarım, 145
mikrotübül, 125
Mikrotübüller, 124
miyozin, 117, 122, 124, 127
moleküler elektronik, 5, 76
moleküler ışın epitaksisi, 89
Moore Kanunu, 135

NAND, 71
Nano alan yayıcılar, 77
nanobilim, 13
nanobiyoteknoloji, 83, 116, 137
nanobot, 84
nanocihaz, 24, 33, 83
nanoçubuk, 62
nanoelektromekanik sistemler, 81
nanofabrika, 150
nanofiber, 20, 61
Nanofotonikler, 5
nanoimalat, 5, 10, 88, 90
Nanokapasitör diziler, 78
nanokatkılar, 21
nanokompozitler, 21
nanolaştırma, 135, 144
Nanomedikal, 83
nanometre, 4, 10, 45, 47, 49, 62,
89, 95
nanoparçacık, 8, 11, 20, 22, 61, 66,
143
nanoparçacıklar, 5, 33, 64, 66, 76,
98, 143, 152
Nanorobot, 83
nanosistem, 24
nanotıp, 83, 116, 137
nanotüp, 10, 11, 61-64, 77
Nevill Mott, 78
Newton, 84
nükleik asitler, 98
Nükleik Asitler, 119
nükleotit, 118
Optik dalga kılavuzu ışık modu
spektrometresi, 52
ortam, 18, 20, 58, 60, 76-77, 98,
106, 138

Ostwald, 8, 60
öğütme, 57
Ökaryotik hücre, 124
özbirleşim, 7, 38, 52-53, 99, 102,
106, 117
parazit, 39
PDMS, 96
Planck sabiti, 35
Poisson dağılımı, 38
polimer, 18, 20, 91, 93, 96, 119
Poliipeptitler, 118
Polipropilen, 20
polisakkaritler, 98
Polisakkaritler, 119
profilleştiriciler, 48
protein, 53, 65, 93, 102, 120, 124,
128
RNA, 91, 94, 119, 130, 138
Robert Freitas, 150
röle, 72-73, 74
RSE, 100-101
safsızlıklar, 37
Schweizer, 19, 90
sızdırma, 77
sistemler, 4-5, 12, 18, 80, 92-93,
111, 120, 126
SNOM, 47
spin taşınımı, 79
spintronik cihaz, 137
spintronikler, 78
stigmerjik, 93, 144
Stranski-Krastanov growth, 80
süperpara-manyetizma, 34
Şeffaf Nanokompozit elektrotlar,
77
Taniguchi, 7

taramalı iyon akımı mikroskobu, 52
taramalı tünelleme mikroskobu, 49
tasarım, 18, 39, 40
taşınım, 82
TEM, 46
Teranostikler, 154
translasyon, 116
tübülin, 125
ultrahassas mühendislik, 150
van der Waals, 25, 38, 104-105

vastifikasyon, 135
VeDeğil kapısı, 137
VLSI, 92
yapay zekâ, 155
yarı iletken işleme, 80, 112, 150
YFT, 90
yüzey gerilimi, 33, 102-103,
108-110
yüzey plazmonu rezonansı, 53

de nanoteknolojinin pek çok yönünü okurların
Yazar, Bölüm 1'de nanoteknolojinin ne oldu-
ğunu ortaya koyuyor ve Batı medeniyetinin
nanoteknolojinin hangi noktada olduğunu anlatı-
yor. Bugünümüzde bilim adamlarını, şirketleri, daha
sebeplerin nanoteknoloji kadar küçük ölçekteki
ettiği teknik anlamda inceleniyor. Bu ölçekte
işlenmesi üzerindeki etkisi Bölüm 3'te incele-
ölçekte hangi araçlarla ve hangi yöntemlerle
i malzemelerle çalışıldığı ya da bu süreçlerin so-
nucunda ortaya çıktığı ise Bölüm 5'te anlatılmaktadır.
İlk 5 bölümde nanoteknolojinin bir anlamda
kitabın ikinci yarısındaki 5 bölümde, nanotek-
nolojilerinin ve sonuçlarına odaklanılmaktadır.



ISBN 978-605-4362-48-6



9 786054 362486