

DAÑO POR IRRADIACIÓN INDUCIDO POR TEM: UN MODELO PARA EXPLICAR LA FUSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au

Julio César Azcárate (1), Mariano Hernán Fonticelli (2), Eugenia Zelaya (1)

(1) División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina. (2) Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) CONICET-UNLP, La Plata, Argentina.

Email: jcazcarate@cab.cnea.gov.ar

En este trabajo hemos estudiado el daño que sufren las nanopartículas de oro (AuNP) recubiertas por dodecanotiol (DDT) en ser irradiadas con el haz de electrones de un microscopio de transmisión. Conocer la magnitud del daño, las condiciones en que se produce y los mecanismos involucrados en el mismo, permite encontrar condiciones de operación adecuadas. Se utilizaron AuNP-DDT sintetizadas por el método de dos fases de Brust-Schiffrin, mediante el cual variando la relación Au:tiol se puede modificar el tamaño de las AuNPs. En este caso, con una relación molar Au:tiol de 3:1 se obtuvieron AuNP-DDT de $3,9 \pm 0,9$ nm (Figura 1). Las AuNPs se depositaron sobre una grilla de cobre de 400 mesh con soporte "Ultrathin Carbon Film / Holey Carbon". Se utilizó un microscopio Phillips CM200 UltraTwin con fuente de LaB_6 operado a 200 kV, empleando un portamuestra Gatan 646 Double Tilt Analytical Holder que dispone de una copa de Faraday para medir la corriente que recibe la muestra mediante un picoamperímetro (Keithley). Se tomaron secuencias de imágenes en alta resolución (HRTEM) cronometrando el tiempo exposición. Se modificó la corriente (y por lo tanto la dosis de radiación) modificando la apertura de C2, cambiando de ~ 10 nA a ~ 30 nA. La fluencia o dosis que ha recibido la muestra se calcula multiplicando la densidad de corriente por el tiempo de exposición ($D_c = jt$). Para $D_c < 1000$ Ccm⁻² el daño predominante es debido a la radiólisis ($t < 60$ s) y para $D_c > 1000$ Ccm⁻² predomina el daño por desplazamiento por knock-on [1]. Se observó que en las primeras etapas se producen cambios en la morfología de las AuNPs, formándose caras cristalinas bien definidas, posiblemente por la pérdida (parcial o total) de las moléculas de dodecanotiol. Esto implica un reordenamiento de los átomos, principalmente de la superficie de la nanopartícula. En estadios posteriores se puede observar la fusión de los núcleos metálicos de dos o más AuNPs. Las imágenes de HRTEM en momentos previos a la fusión de las AuNPs fueron simuladas empleando el software JEMS [2], partiendo de modelos moleculares de nanopartículas sin agente protector, del tamaño apropiado y con la orientación correspondiente. Empleando estos modelos, junto a la indexación de los patrones de la transformada de Fourier (FFT) se determinó que la fusión ocurre cuando las caras tipo (100) de dos AuNPs están enfrentadas (Figura 2). No así cuando caras tipo (111) o la combinación (100) y (111) están enfrentadas independientemente del tiempo transcurrido y la dosis recibida. Esto es evidente principalmente cuando las AuNPs son de tamaños similares. Cuando la diferencia de tamaño entre ambas partículas es considerable, se observa que ocurre *ripening* (Figura 3) como se ha reportado anteriormente [3]. Una vez enfrentadas las AuNPs con caras tipo (100) se forma una columna de átomos entre ambas. Posteriormente, se observa una reorganización de los átomos en nueva nanopartícula, formada por fusión de las NPs de menores tamaños. Ésta adopta preferencialmente caras tipo (100) y (111), de manera tal de disminuir la energía superficial. Hemos observado resultados semejantes en NPs de similar tamaño de Au protegidas con bencenotiol, y de Ag o Pd con DDT.

REFERENCIAS

- [1] Egerton, R. F. (2012) "Mechanisms of Radiation Damage in Beam-Sensitive Specimens, for TEM Accelerating Voltages between 10 and 300 kV". *Microsc. Res. Tech.*, 75 (11), 1550–1556.
- [2] Stadelmann, P. (2012) The Java Electron Microscopy Software (JEMS). *Lausanne Interdiscip. Cent. Electron Microsc.*
- [3] Gutiérrez-Wing, C.; Olmos-Asar, J. A.; Esparza, R.; Mariscal, M. M.; Yacamán, M. J. (2013) "The Role of Ad-Atoms in the Coalescence of Alkanethiol-Passivated Gold Nanoparticles". *Electrochim. Acta*, 101, 301–307.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se está realizando gracias al apoyo y financiamiento de CONICET, ANPCyT, CNEA, UNCuyo, UNLP.

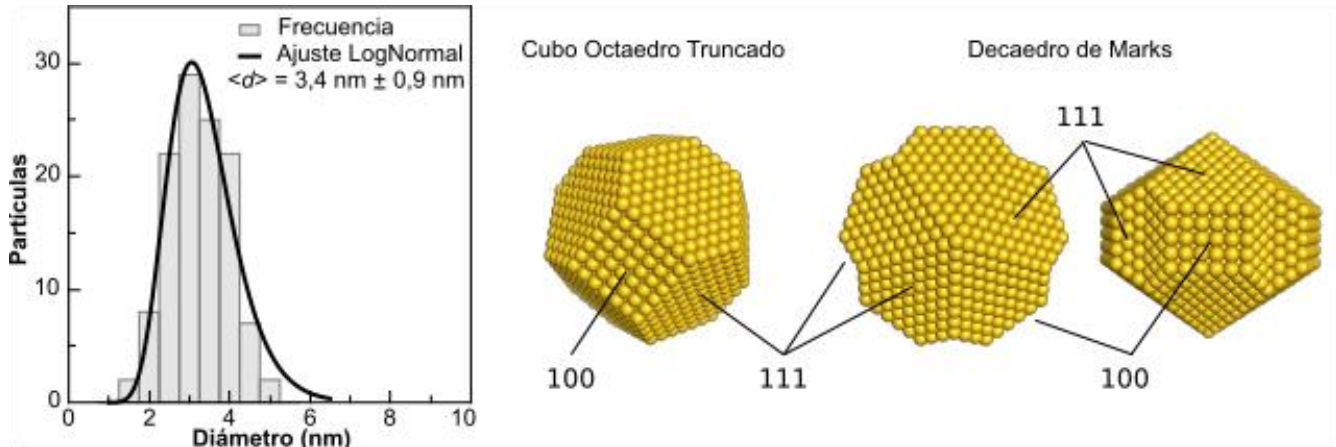


Figura 1: Distribución de tamaños y modelos de nanopartículas empleados en las simulaciones.

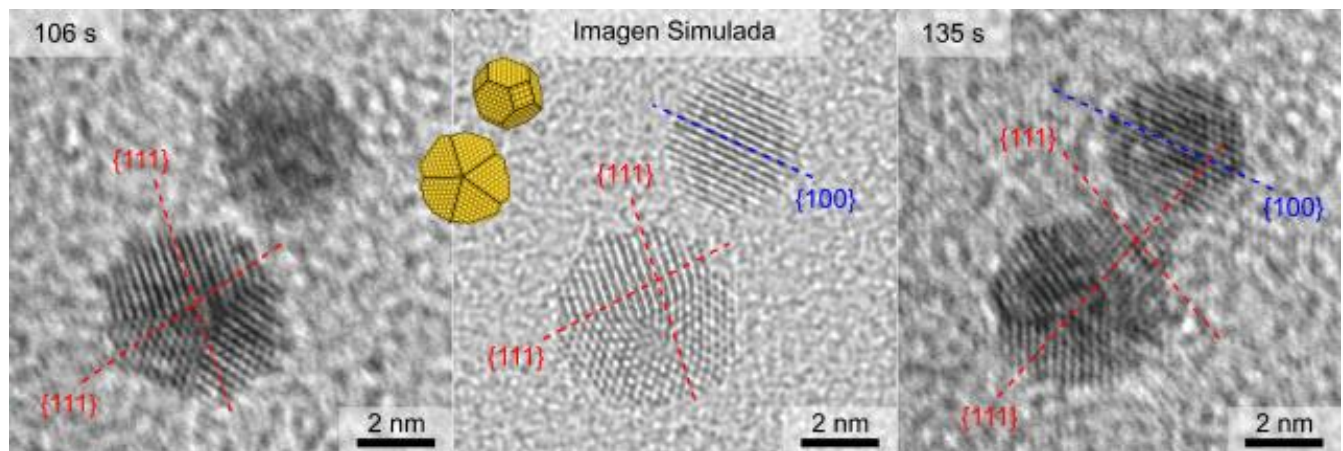


Figura 2: Imágenes HRTEM de dos AuNPs@DDT en el instante previo a que ocurre la fusión y durante la formación de la columna atómica por donde ambas comienzan a unirse. La partícula de mayor tamaño tiene estructura de un decaedro de Marks y la más pequeña de cuboctaedro truncado. La imagen central es una simulación de un estadio intermedio a partir de los modelos de AuNP donde las caras tipo (100) de ambas partículas están enfrentadas. ($i = 10,5 \text{ nA}$; $D_c = 2812 \text{ Ccm}^{-2}$).

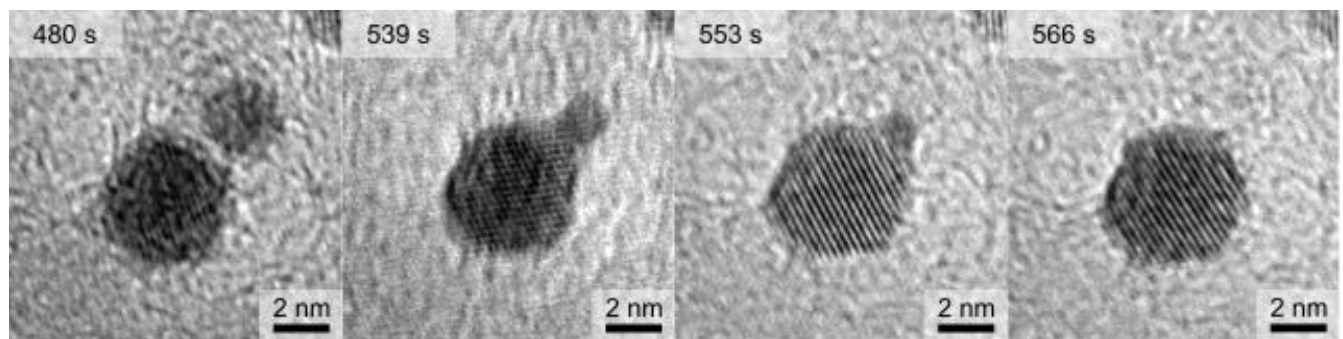


Figura 3: Cuando dos AuNP enfrentadas tienen tamaños muy diferentes ocurre ripening. Esta unión también parece ocurrir por las caras tipo (100) de las NP de mayor tamaño.