

Magnitud del daño por radiación en SAMs de dodecanotiol sobre Au

N. D. Aagaard(1,3), J. C. Azcárate(1), E. Zelaya(1) y M. H. Fonticelli(2) .

(1) CAB-Av. Bustillo 9500. Bariloche 8400. Rio Negro. CONICET.

(2) INIFTA, UNLP. Diag. 113 y 64, La Plata, Buenos aires, CONICET

(3) Estudiante de doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas UNLP.

✉ natalia.aagaard@cab.cnea.gov.ar



Introducción

Durante la caracterización avanzada (XPS, XANES, EXAFS, TEM) de nanomateriales (monocapas autoensambladas o nanopartículas) pueden producirse daños por irradiación. Las moléculas que recubren la superficie de estos nanomateriales suelen sufrir daño extensivo. Como producto de la irradiación, estas moléculas se desorben de la superficie.

Este trabajo tiene por objetivo analizar el daño por radiación con electrones de 600eV en monocapas autoensambladas (SAMs) de dodecanotiol (DDT) sobre Au(100) y Au(111).

Modelo propuesto

Para seguir la evolución del daño se tomaron espectros de XPS luego de pulsos de irradiación de 5min. Los mismos muestran una disminución en la intensidad de señal de tioles (S2) por ruptura de enlaces Au-S, con el consiguiente aumento de una señal debida a las especies de S producto del daño S3 (disulfuros y dialquilsulfuros). Además decaen las señales de azufre total (St) y carbono (C) debido a la pérdida del material.

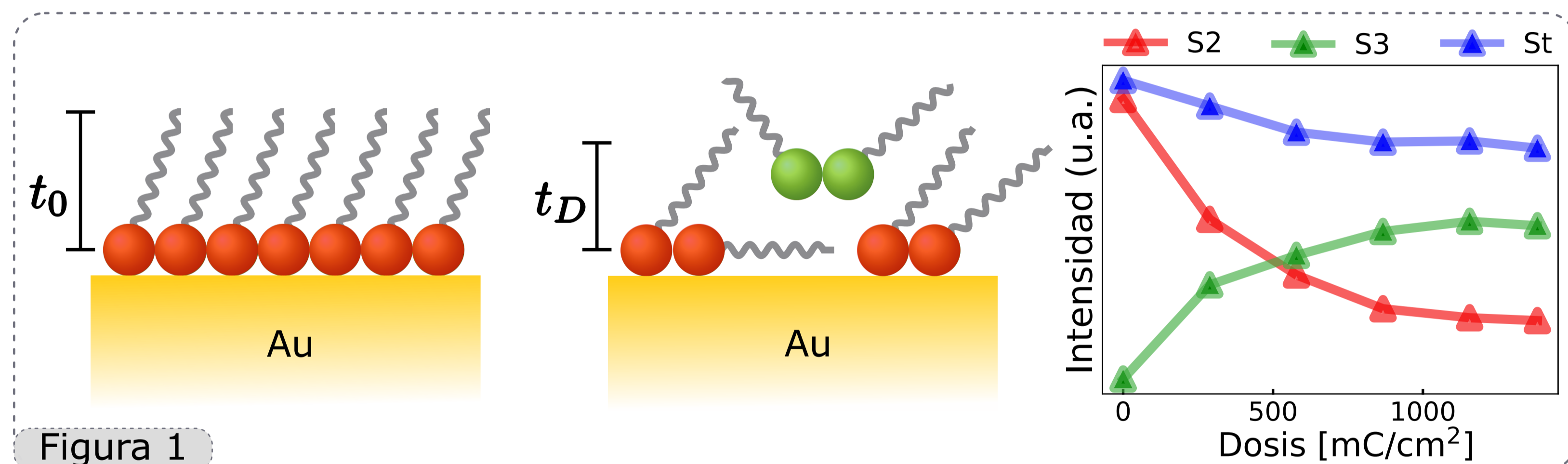


Figura 1

Usualmente, cuando se estudia el daño por irradiación, se comparan los cambios relativos en la intensidad I de las señales de XPS de cada elemento. Sin embargo, las mismas se encuentran atenuadas por las capas superiores de otros elementos. Esta atenuación puede explicarse mediante la ley de Lambert-Beer:

$$I_i = I_{i,0} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i \cos \alpha}\right)$$

Para analizar el daño teniendo en cuenta los efectos de la atenuación proponemos un modelo en el cual, luego de la desorción de tioles, las moléculas de la SAM se reordenan generando variaciones en el espesor, como se muestra en la Figura 1.

Así, es posible calcular el espesor t luego de una determinada dosis de irradiación D a partir de la intensidad de señal del Au. Ya que es el único elemento que no se pierde y cuya variación en la intensidad de señal puede asociarse a los cambios de atenuación.

$$t_D = t_0 - \lambda_{Org,Au} \ln\left(\frac{I_0^{Au}}{I_D^{Au}}\right)$$

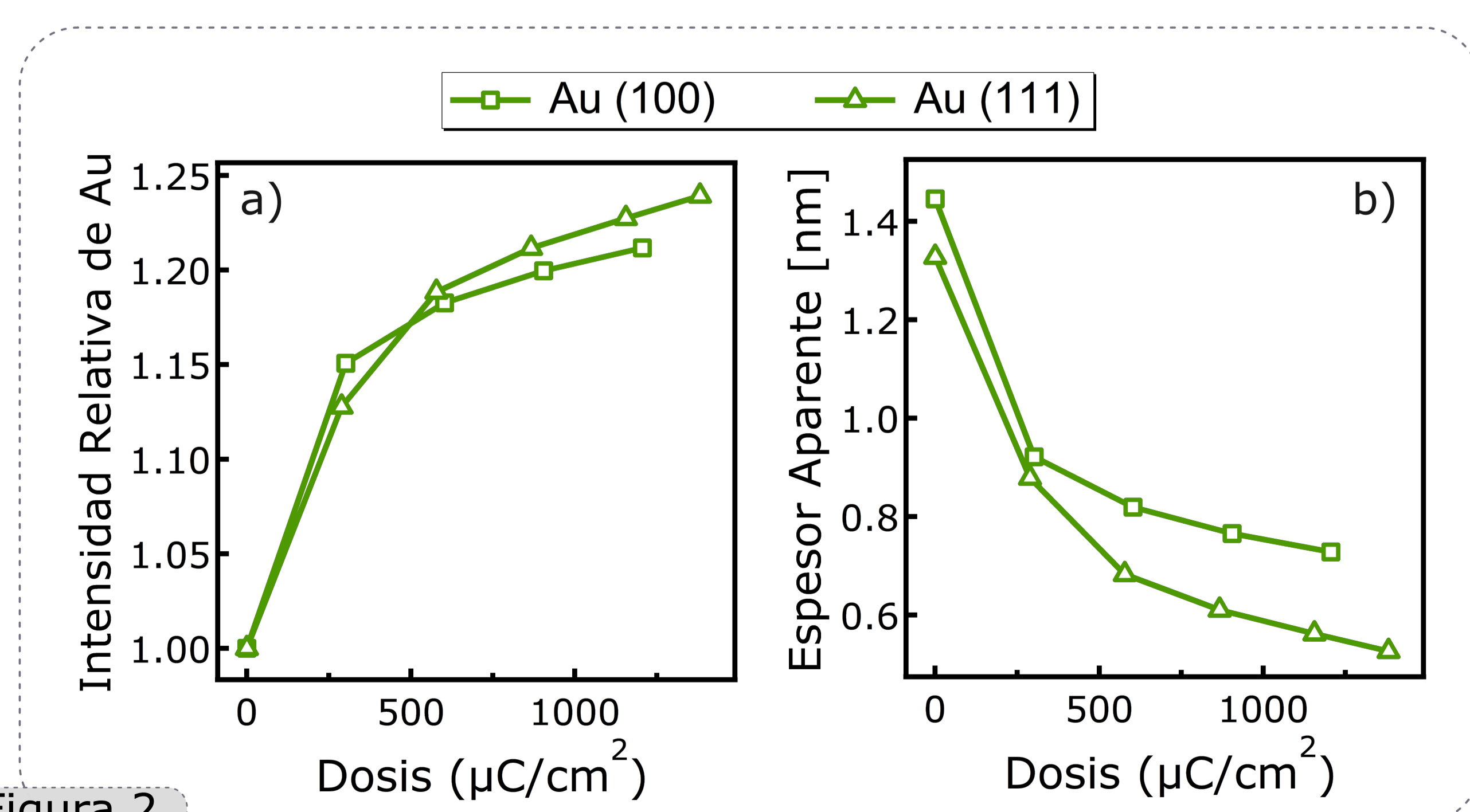


Figura 2

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CNEA, CONICET y UNCuyo que permitieron realizar estos estudios

Magnitud de daño

Teniendo en cuenta que la intensidad de la señal de XPS de cada elemento viene dado por:

$$I_i = K\sigma_i \int_0^t \rho_i e^{-z/\lambda_i} dz = K\sigma_i \int_0^t \frac{N_i}{A} e^{-z/\lambda_i} dz$$

Donde K involucra factores experimentales, σ_i es la sección eficaz de fotoionización y ρ_i es la densidad del material.

Podemos calcular el número de átomos de C y S (N_C y N_S) mediante:

$$N_C = \frac{I_C A t}{K \sigma_C \lambda_C} \frac{1}{1 - e^{-t/\lambda_C}} \quad N_S = \frac{I_S A}{K \sigma e^{-t/\lambda_S}}$$

Y definir una magnitud de daño η_i a partir de estas cantidades que tienen en cuenta los cambios de espesor y por consiguiente la atenuación a lo largo de la irradiación:

$$\eta_i = 1 - \frac{N_{i,D}}{N_{i,0}}$$

La ruptura de los enlaces Au-S puede observarse a partir de la magnitud del daño asociada a tioles (S2). Mediante esta escisión los tioles generan nuevas especies tales como disulfuros o dialquilsulfuros (S3). Por lo tanto el S total (St) en la SAM puede considerarse:

$$N_{St} = N_{S2} + N_{S3}$$

Tanto la magnitud de daño del St como la del C están asociadas a procesos de pérdida de material.

La figura 3a muestra la intensidad relativa para el S2, St, y C en las cuales no se tiene en cuenta la atenuación. Mientras que la figura 3b muestra la evolución de la magnitud del daño.

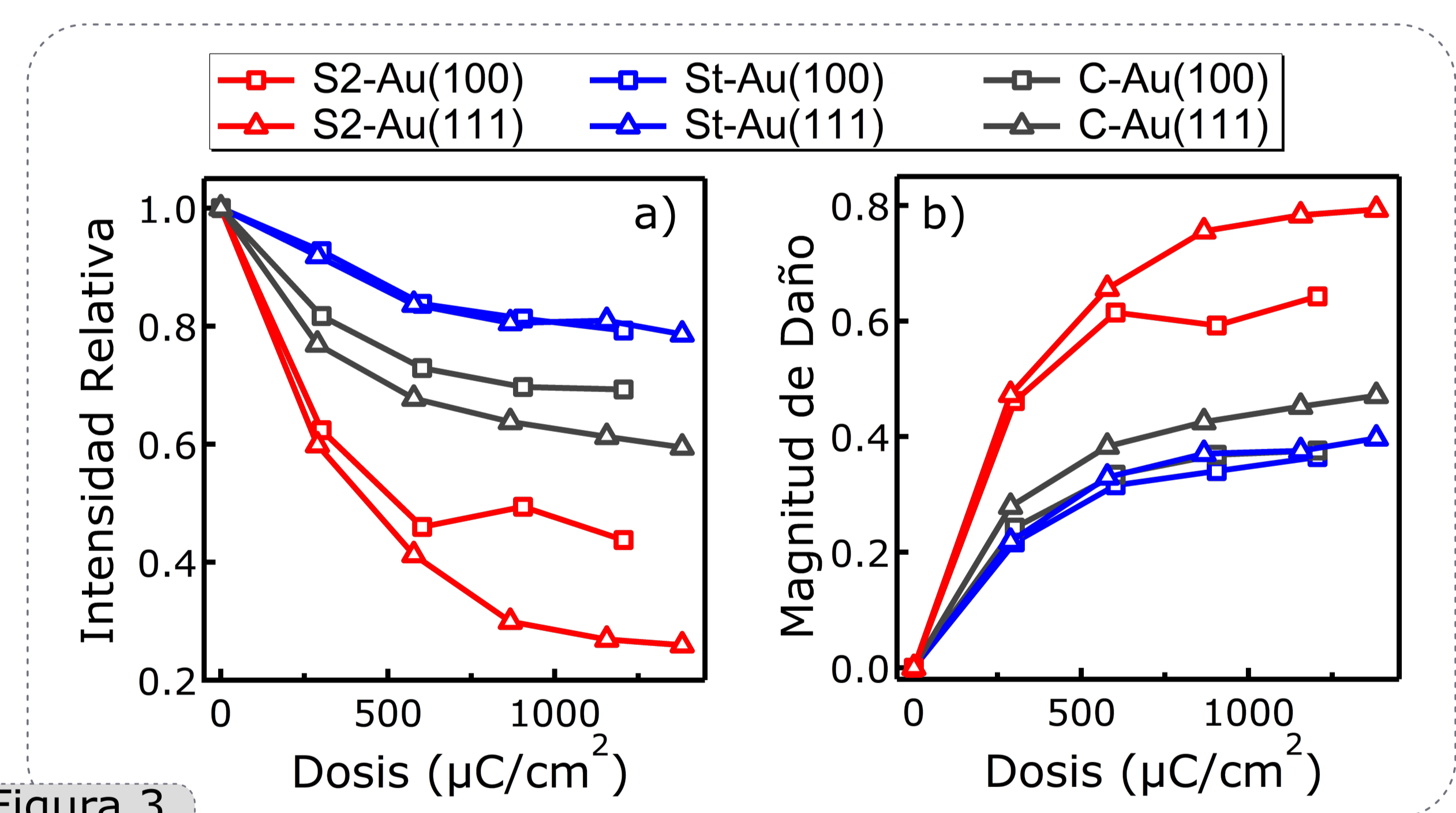


Figura 3

Al comparar ambas graficas se observa que lo que podría interpretarse como pérdida de fragmentos de cadenas carbonadas por ruptura de enlaces C-C (Figura 3a), ha de interpretarse como pérdida mayoritaria de moléculas enteras al considerar la atenuación (Figura 3b).

Conclusiones

La ruptura de enlaces Au-S es similar para la SAM sobre ambos sustratos al inicio de la irradiación.

La comparación de la magnitud de daño del C y St indica que la pérdida de material ocurre mayoritariamente con moléculas enteras.

La magnitud del daño, por considerar la atenuación, constituye un buen parámetro a la hora de realizar comparaciones entre diferentes experimentos y entre los elementos constituyentes de las SAMs.