

1. Introducción

Los polímeros conjugados son macromoléculas compuestas por monómeros que presentan enlaces simples y múltiples alternados. Dentro de la cadena existen segmentos (cromóforos) de longitud variable en donde los electrones se encuentran deslocalizados. Debido a la heterogeneidad estructural de estos materiales, los procesos de transferencia de energía (TE) entre cromóforos y dopantes son altamente complejos. El mejor entendimiento de estos procesos es de importancia para el desarrollo de dispositivos orgánicos-electrónicos¹.

En este trabajo se presentan simulaciones de Monte Carlo realizadas con TEN (Transferencia de Energía en NanoPartículas) y su validación con datos experimentales². TEN es software libre disponible en github³ implementado en python, desarrollado por el Laboratorio de Microscopia Óptica Avanzada de la UNRC. Las librerías utilizadas son Numpy⁴, Matplotlib⁵ y MPI4py⁶, con este última paralelizándolo para poder correr en el cluster.

2. Algoritmo de generación de puntos en una esfera

El modelo se basa en la generación de dopantes y excitones de forma uniforme sobre el volumen (Fig. 1) o la superficie (Fig. 2) de una NP mediante:

$$\frac{RU^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}}(X_1, X_2, X_3) \quad (1)$$

Siendo R el radio de la NP y U una variable aleatoria (v.a.) uniforme en (0, 1) para la generación volumétrica o 1 para el caso superficial. X1, X2, X3 son v.a.i. normales.

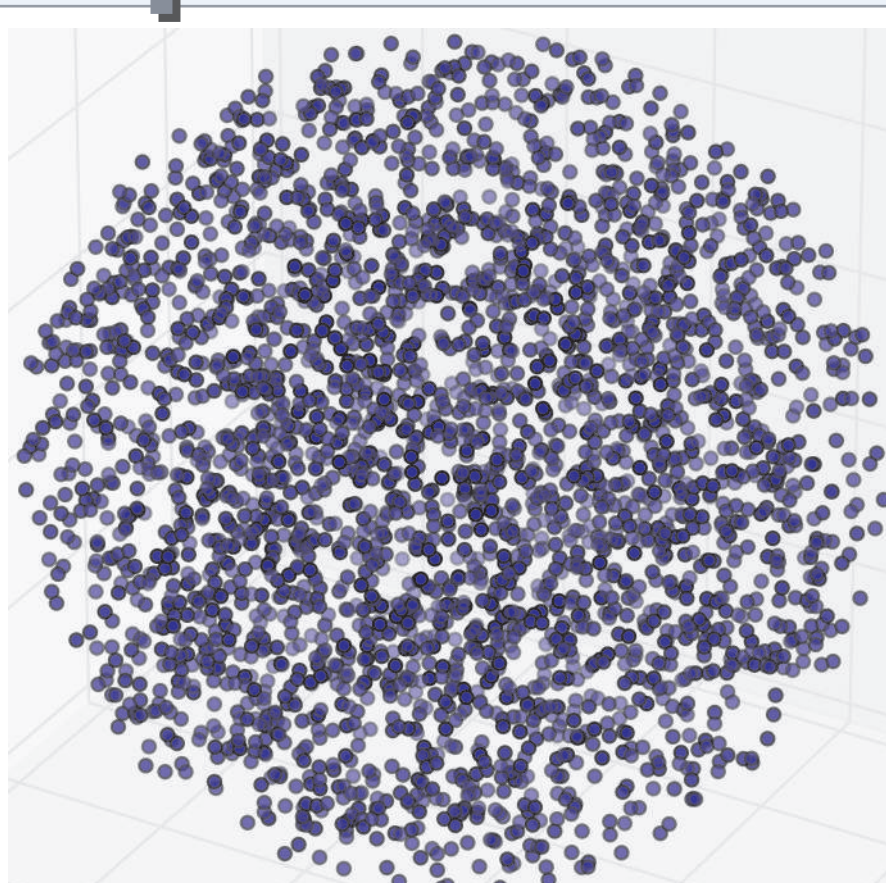


Fig. 1
Puntos distribuidos en todo el volumen.

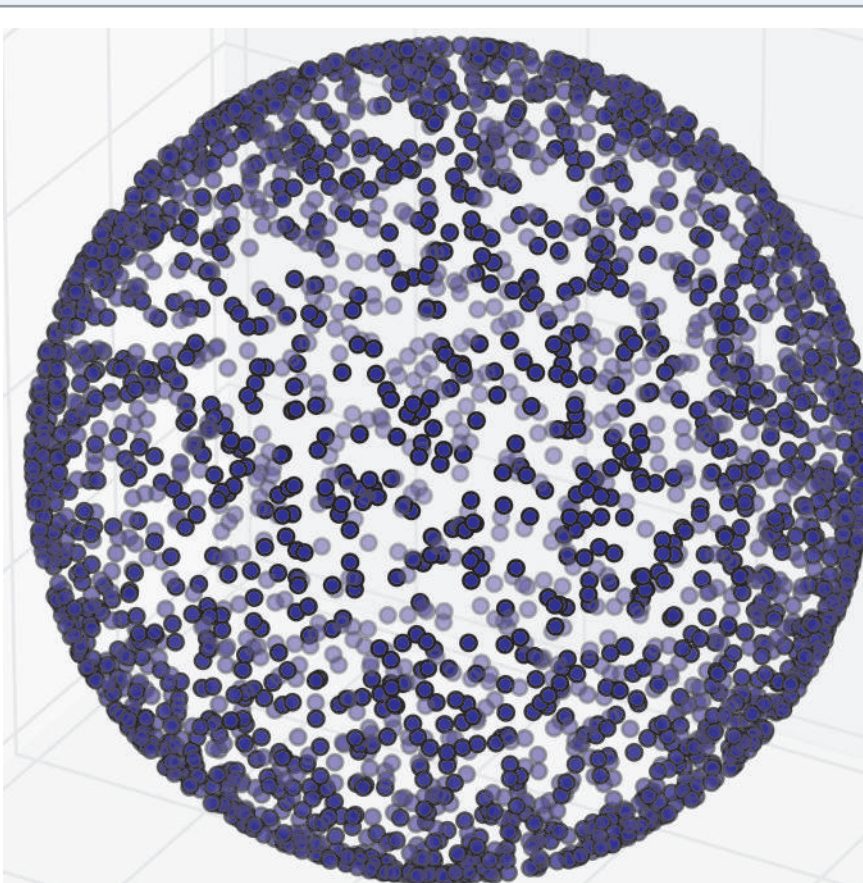


Fig. 2
Puntos distribuidos en la superficie.

3. Modelado de Transferencia de Energía

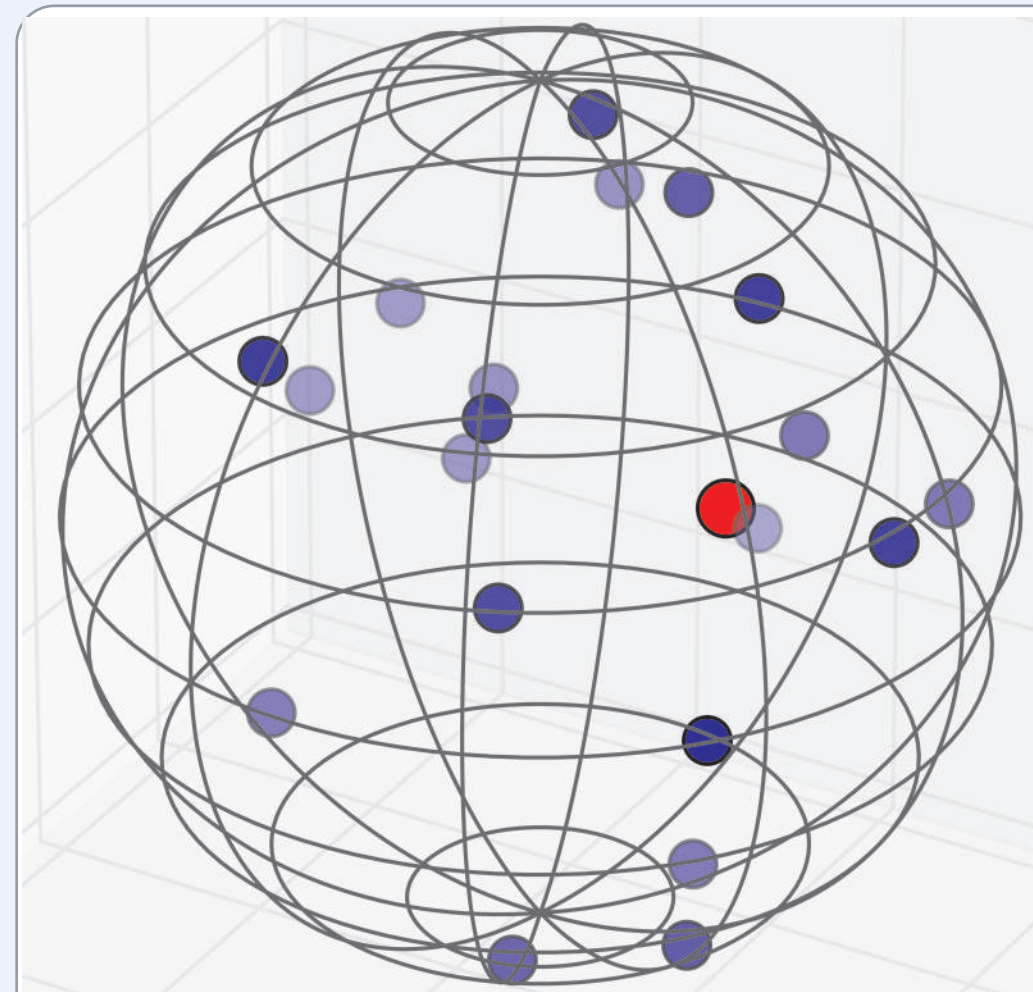


Fig. 3
Generación de dopantes y excitón en la NP

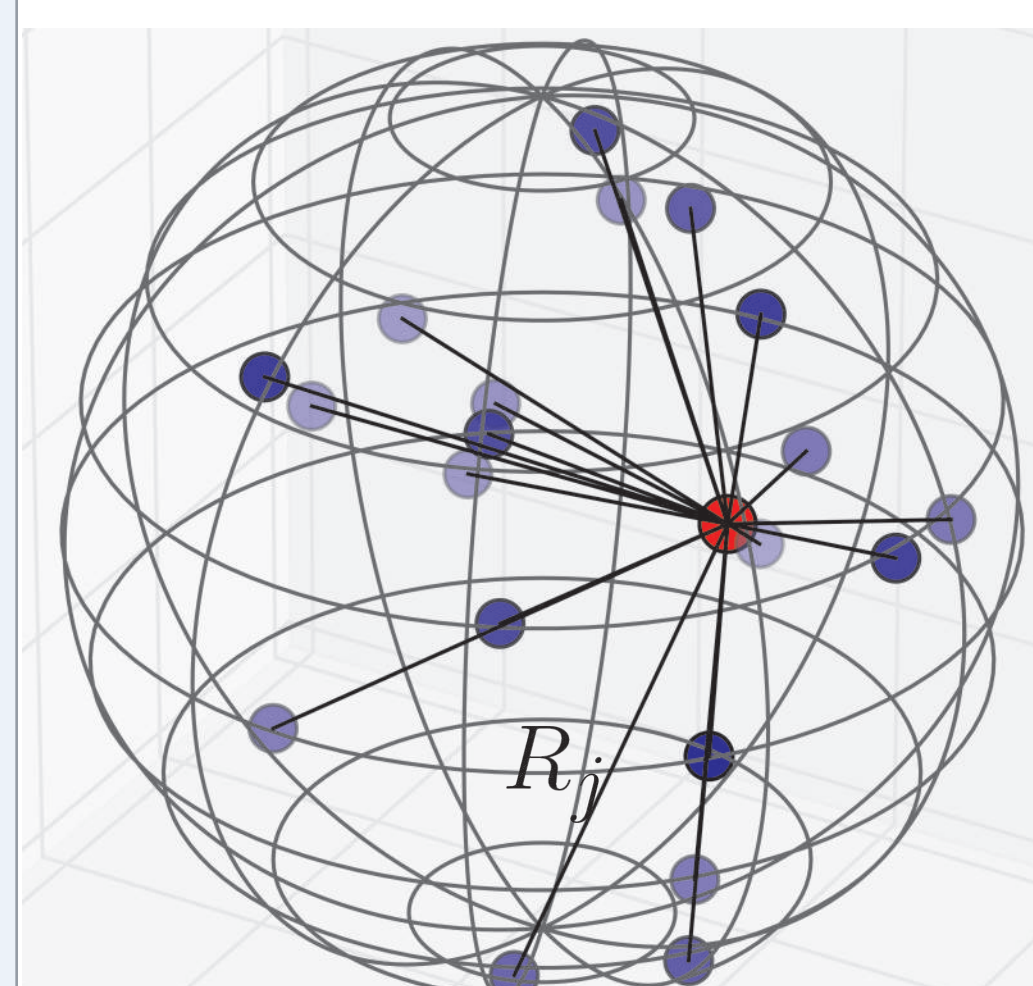


Fig. 4
Distancia del excitón a los dopantes.

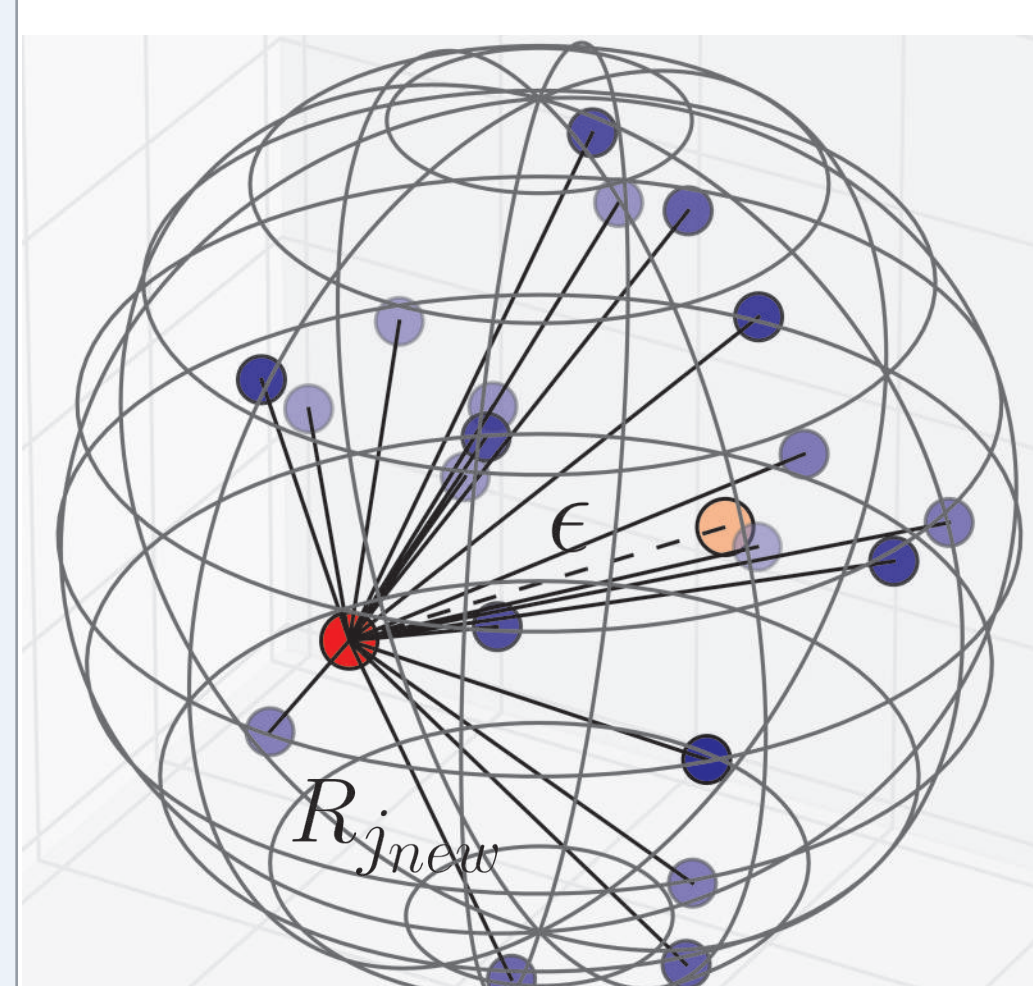


Fig. 5
Paso aleatorio del excitón.

1- Se generan X dopantes en la NP, donde X viene dado por la densidad de dopaje de la NP. El excitón se genera con la misma probabilidad en cualquier punto de la NP debido a que la longitud de penetración de la luz de excitación es mucho más grande que el diámetro de la NP, por lo que la intensidad del haz de luz se puede asumir constante en todo su volumen (Fig. 3).

2- Se calcula la probabilidad de transferencia del excitón a cualquier dopante (Eq. 2) asumiendo un mecanismo de TE de tipo Förster (Eq. 3) que depende de la distancia a cada uno de estos (Fig. 4) de la forma:

$$P_{TE} = 1 - e^{-k_{TE}^{tot} \Delta t} \quad (2)$$

$$k_{TE}^{tot} = \sum_j^{\#dopantes} k_{TEj} = \tau_D^{-1} \sum_j \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^6 \quad (3)$$

Donde el tiempo de un paso de la caminata aleatoria (Δt) se define como $\Delta t = \tau_D / N$, siendo τ_D el tiempo de vida media del excitón (en ausencia de dopantes) y N el número de pasos promedios realizados por excitón antes de decaer (en ausencia de dopantes). A su vez la distancia asociada a un paso de la caminata aleatoria (ϵ) se define como $\epsilon = L_D / N$ donde L_D es la distancia recorrida promedio por el excitón antes de decaer (en ausencia de dopantes). Simultáneamente, se calcula la probabilidad de que el excitón decaiga (en ausencia de dopantes) como:

$$p = 1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau_D}} \quad (4)$$

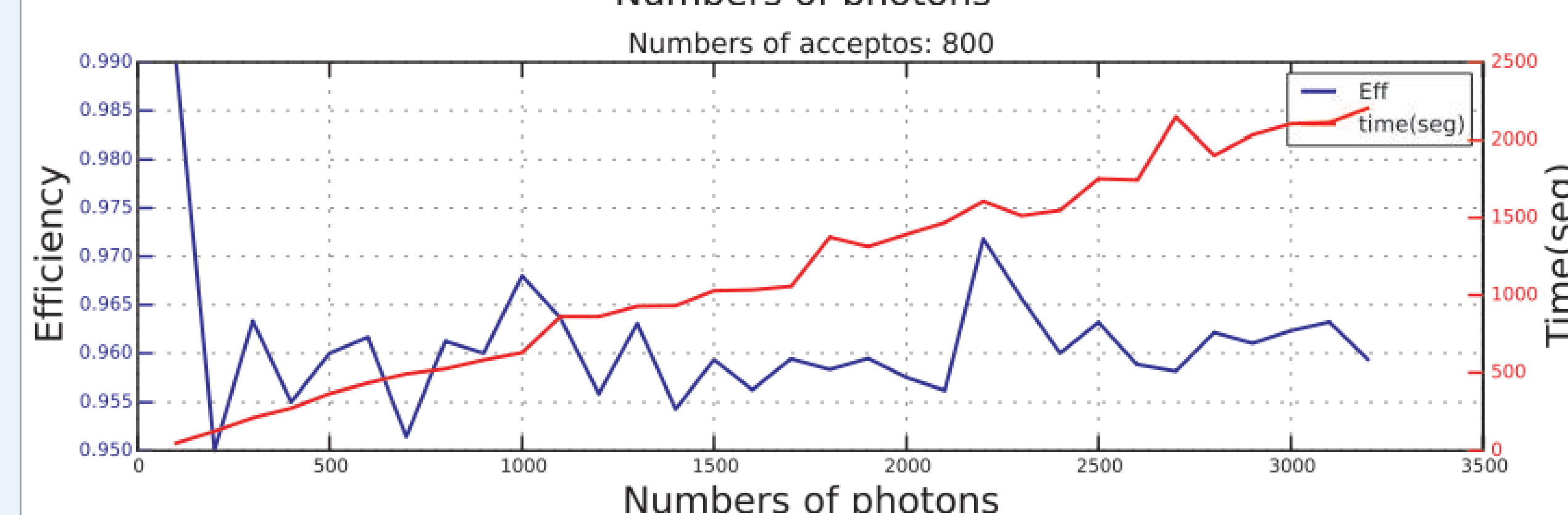
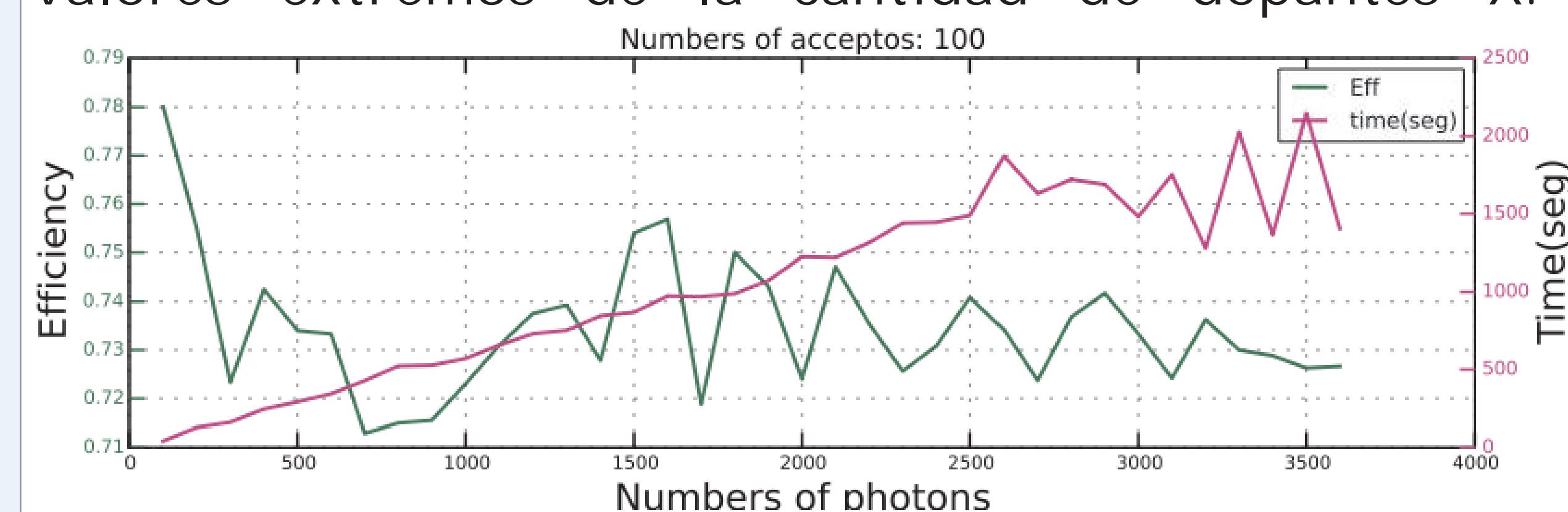
3- Se generan números aleatorios que se comparan con las probabilidades de los dos procesos para determinar si el excitón ha experimentado un decaimiento o se a transferido a un dopante, terminando la trayectoria. De no ser así, el excitón realiza un paso aleatorio (Fig. 5) hacia una dirección definida mediante la ecuación 1 con $R = \epsilon$ y $U = 1$.

4- Se reitera del paso 2 al 4 hasta que el excitón, eventualmente, terminara decayendo naturalmente o TE a un dopante.

4. Eficiencia de Desactivación

Para comparar las simulaciones con medidas experimentales se calcula la eficiencia de desactivación $Q = M_{ET} / M_{TOT}$ donde M_{ET} es el numero de trayectorias que terminan en TE hacia los dopantes y M_{TOT} es el numero de trayectorias totales.

Para obtener resultados estadísticamente robustos, el proceso descrito en la sección anterior se repite un gran número de veces M_{TOT} . En los siguientes gráficos observamos la convergencia de Q para dos valores extremos de la cantidad de dopantes X.



De los dos gráficos anteriores, podemos concluir que realizando $M_{TOT} > 3000$ bombardeos, nos aseguramos la convergencia de la eficiencia de desactivación Q.

5. Resultados

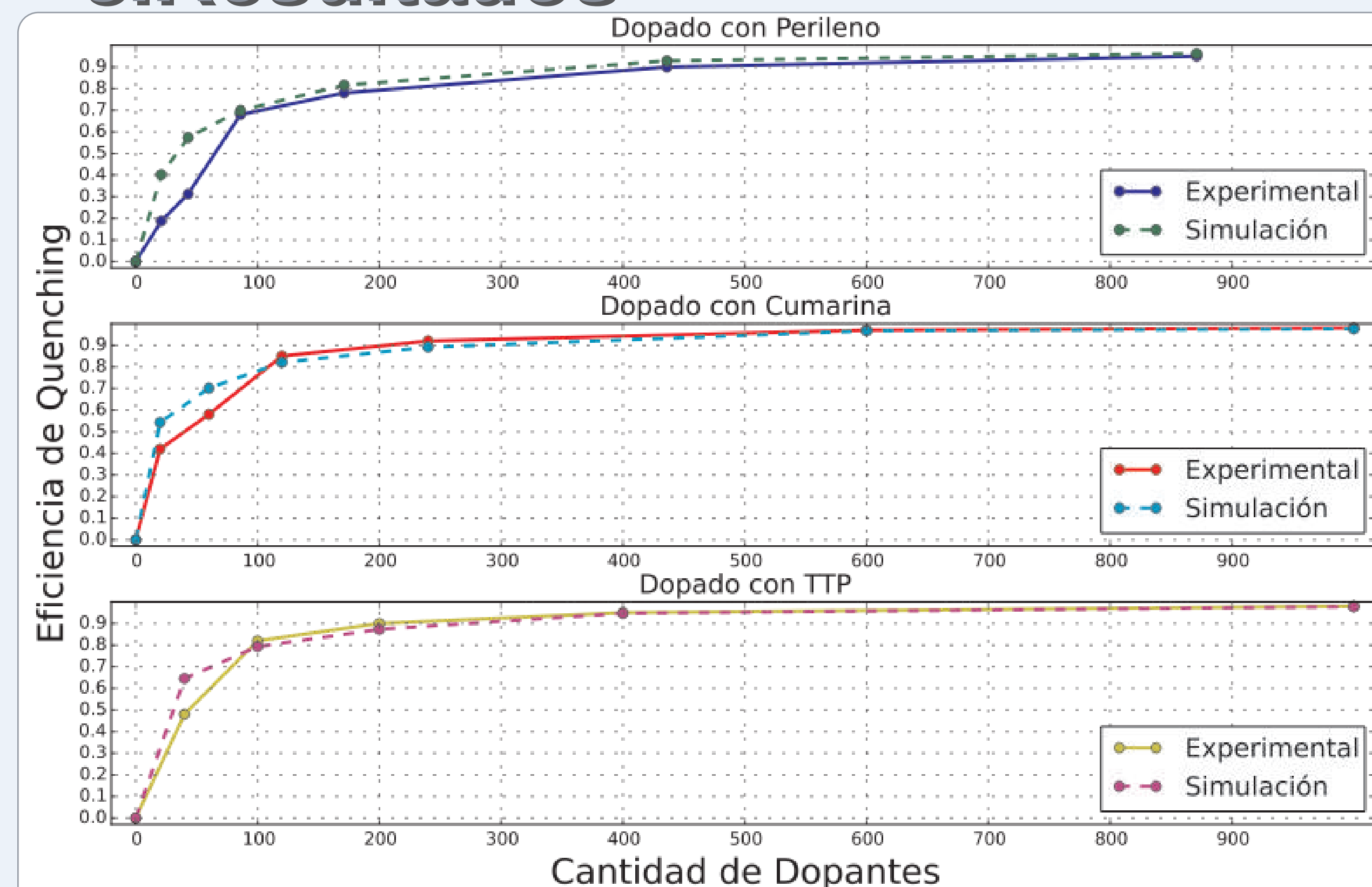


Fig. 8
Eficiencia de desactivación ajustada con $L_D = 8 \text{ nm}$ y $\tau_D = 0.01 \text{ ns}$.
Datos experimentales obtenidos de ref. 2

6. Conclusiones y Proyecciones

- Los resultados de las simulaciones reproducen satisfactoriamente los resultados experimentales utilizando valores de L_D y ϵ iguales para tres sistemas con distintos dopantes.
- Se contrastará con datos experimentales simulaciones de NPs dopadas superficialmente. El grupo de Fotoquímica de la UNRC posee experiencia en la síntesis de NPs dopadas superficialmente y ya se dispone de los resultados experimentales necesarios para realizar esta comparación con la simulación.
- Se ampliará el algoritmo de TEN para tener en cuenta la distribución real de tamaños de NP, y no sólo su tamaño medio. Dicha distribución ya ha sido medida por nuestro grupo utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica.

Agradecimientos y Ref.

- A la organización de la Escuela Glambagl por otorgarnos las ayudas económicas.
- Rodrigo A. Ponzio posee una beca interna doctoral de CONICET.
- Rodrigo E. Palacios es miembro de la carrera de investigador científico (CIC) del CONICET.
- Este trabajo fue financiado por: ANPOT (PRH23 PICT 140/08, PME), ANPOT-CONICET (PICT 269/10), SECYT UNRC (PPH/0) MINCYT Córdoba (PID 033/2010)
- Al Unidad de Tecnología de la Información (UTI) UNRC y al Centro de Computos de Alto Rendimiento - CONICET Rosario.
- Al Dr. Federico Agazzi.
- Lupton J. M., Adv. Mater: Single-molecule spectroscopy for plastic electronics: materials analysis from the bottom-up: 2010, 22, 1689.
- Changfeng Wu, Yueli Zheng, Craig Szymanski, and Jason McNeill: Energy Transfer in a Nanoscale Multichromophoric System: Fluorescent Dye-Doped Conjugated Polymer Nanoparticles: J. Phys. Chem. C 2008, 112, 1772-1781
- El código está disponible en: <https://github.com/pewen/ten>
- Stefan van der Walt, S. Chris Colbert and Gael Varoquaux. The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation, Computing in Science & Engineering
- John D. Hunter. Matplotlib: A 2D Graphics Environment, Computing in Science & Engineering, 9, 90-95 (2007). DOI:10.1109/MCSE.2007.55
- L. Dalcin, R. Paz, and M. Storti, MPI for Python, Journal of Parallel and Distributed Computing, 65(9):1108-1115, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpdc.2005.03.010>