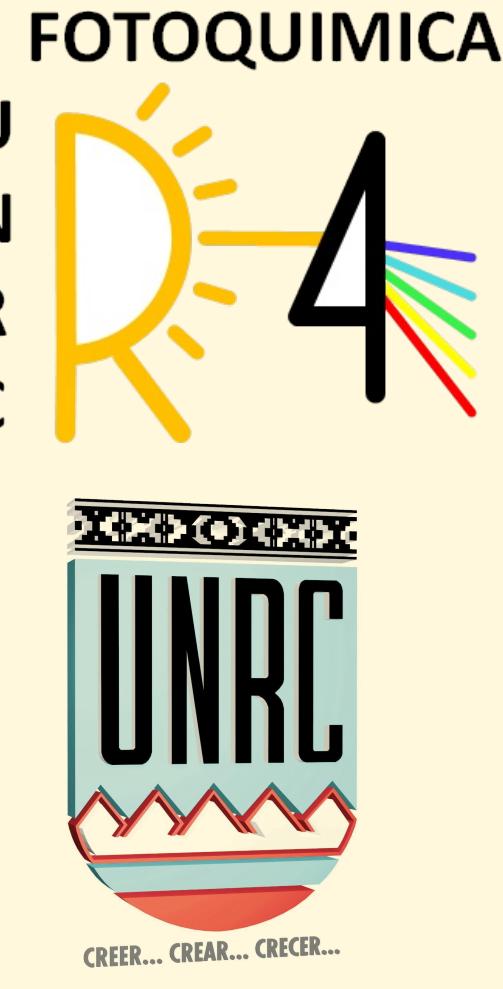


Transferencia de Energía en NP de Polímeros Conjugados



Modelización y validación con datos experimentales



Rodrigo A. Ponzio^{1,2,*}, Franco N. Bellomo^{1,†}, Lucas E. Bellomo^{1,‡}, Daniel A. Bellomo³, Carlos A. Chesta², Rodrigo E. Palacios², Dolores Rexachs⁴

1 Dpto. Física, FCEFQyN, UNRC. 2 Dpto. Química, FCEFQyN, UNRC. 3 UTI, UNRC, 4 HPC4EAS, UAB

*rponzio@exa.unrc.edu.ar, †fnbellomo@gmail.com, ‡lbellomo@gmail.com

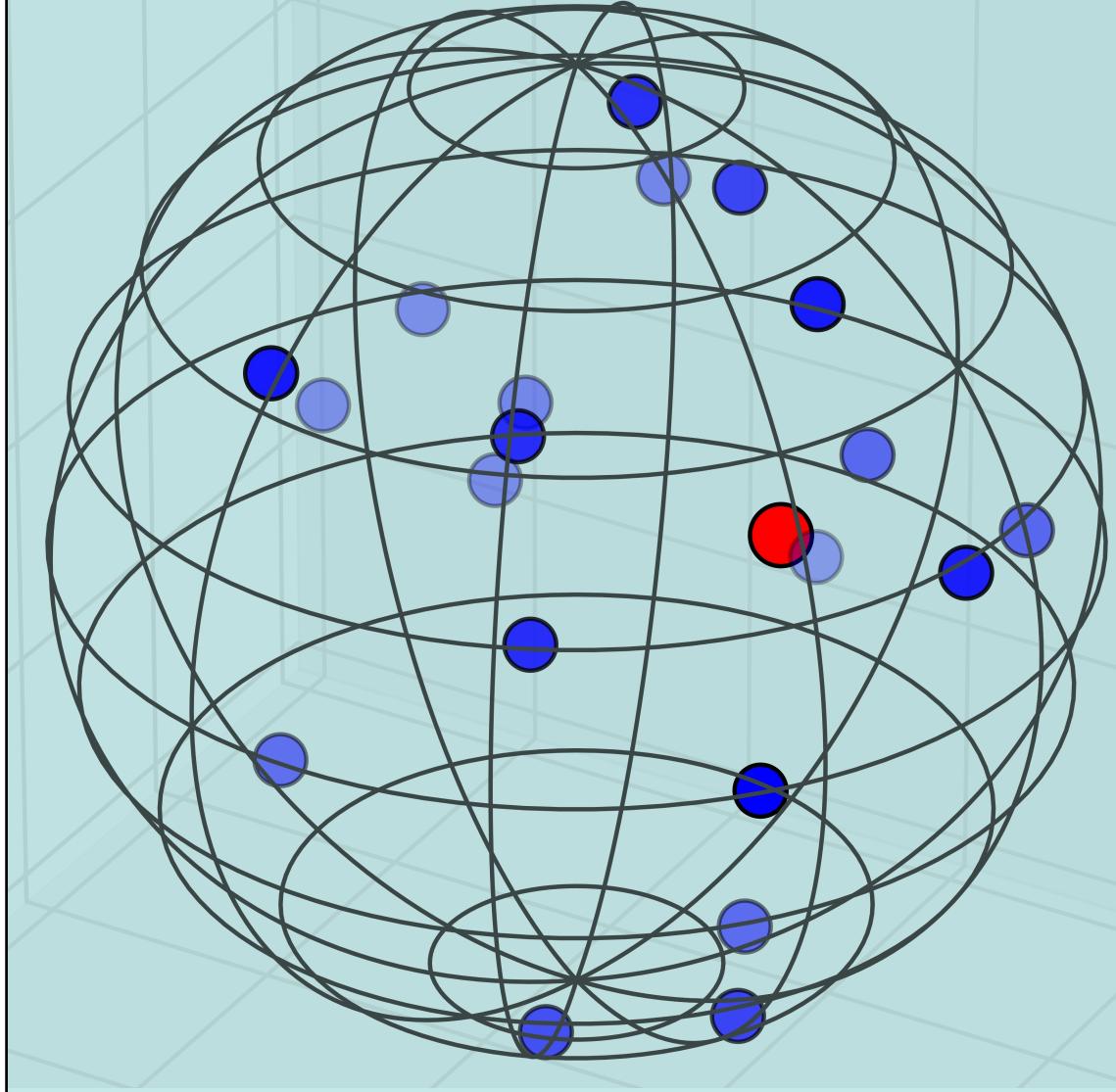
IIº Encuentro Regional de Probabilidades y Estadística Matemática - Departamento de Matemáticas - FCEFQyN - UNRC - diciembre 2015



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 π 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-electrónicos. Se presenta una combinación de estrategias experimentales y modelización teórica (basado en simulaciones de Monte Carlo) para estudiar los procesos de TE en nanopartículas (NPs) de polímeros conjugados dopadas con colorantes. La simulación ha sido validada mediante una comparación de valores calculados analíticamente y obtenidos directamente mediante la simulación⁴, y observando que los resultados siempre concuerdan.

2 Caminante Aleatorio Tridimensional



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 (Fig. 1).

2- Para determinar si el exitón decae, se compara su probabilidad de decaimiento (p) con una Variable Aleatoria $A \sim U(0,1)$. Si $p > A$, el exitón decae. p se calcula como:

$$p = 1 - e^{-(k_D + k'_{ET})\Delta t} \quad (1)$$

Donde k_D es la constante de decaimiento natural del exitón (en ausencia de dopantes) y k'_{ET} es la constante de decaimiento debido a la TE hacia los dopantes.

$$k_D = \tau_D^{-1} \quad (2)$$

$$k'_{ET} = \sum_{j=1}^{\#dye} \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^6 \quad (3)$$

Donde R_0 es el radio de Förster y R_j es la distancia del exitón a cada dopante (Fig. 2).

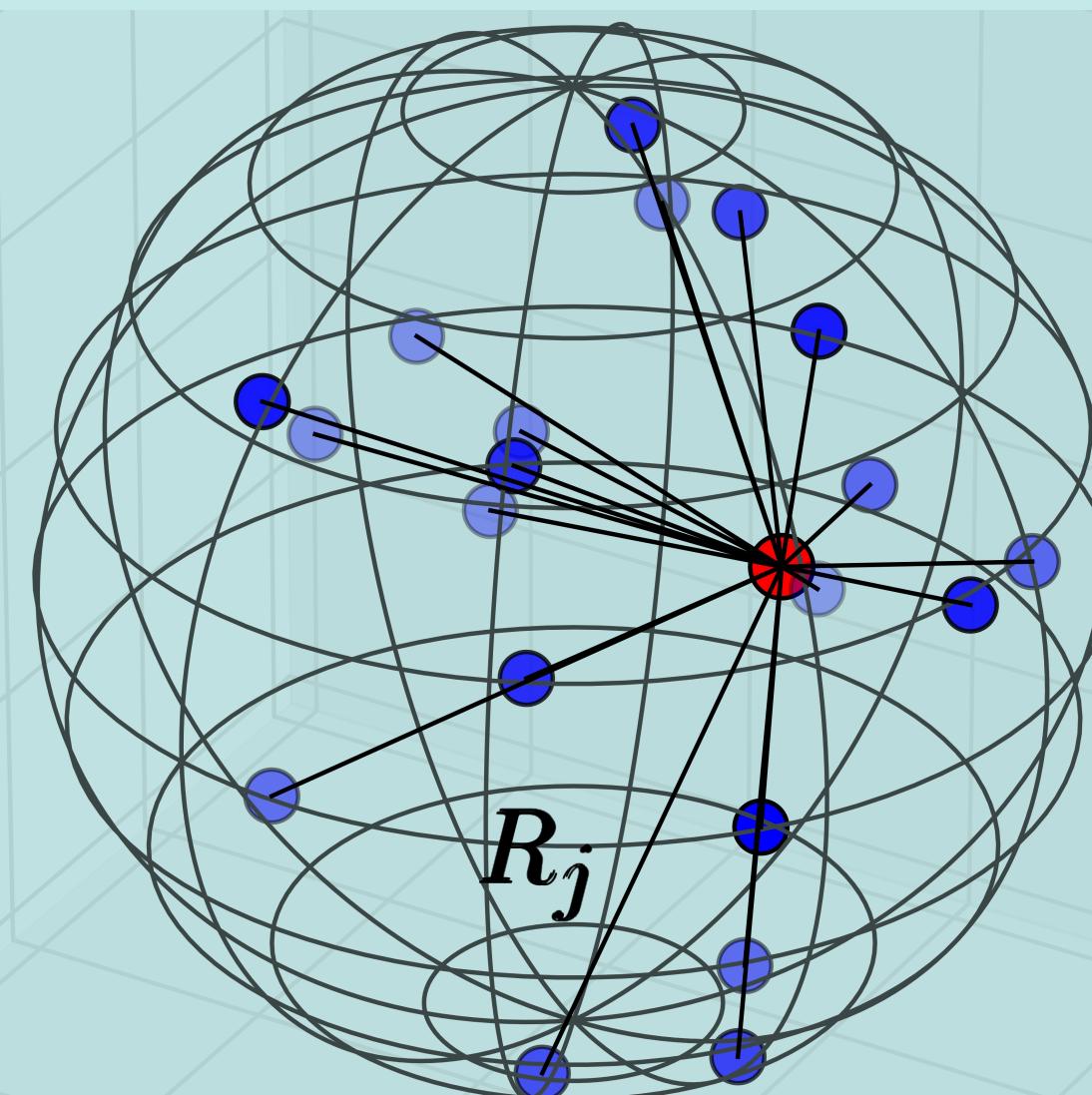
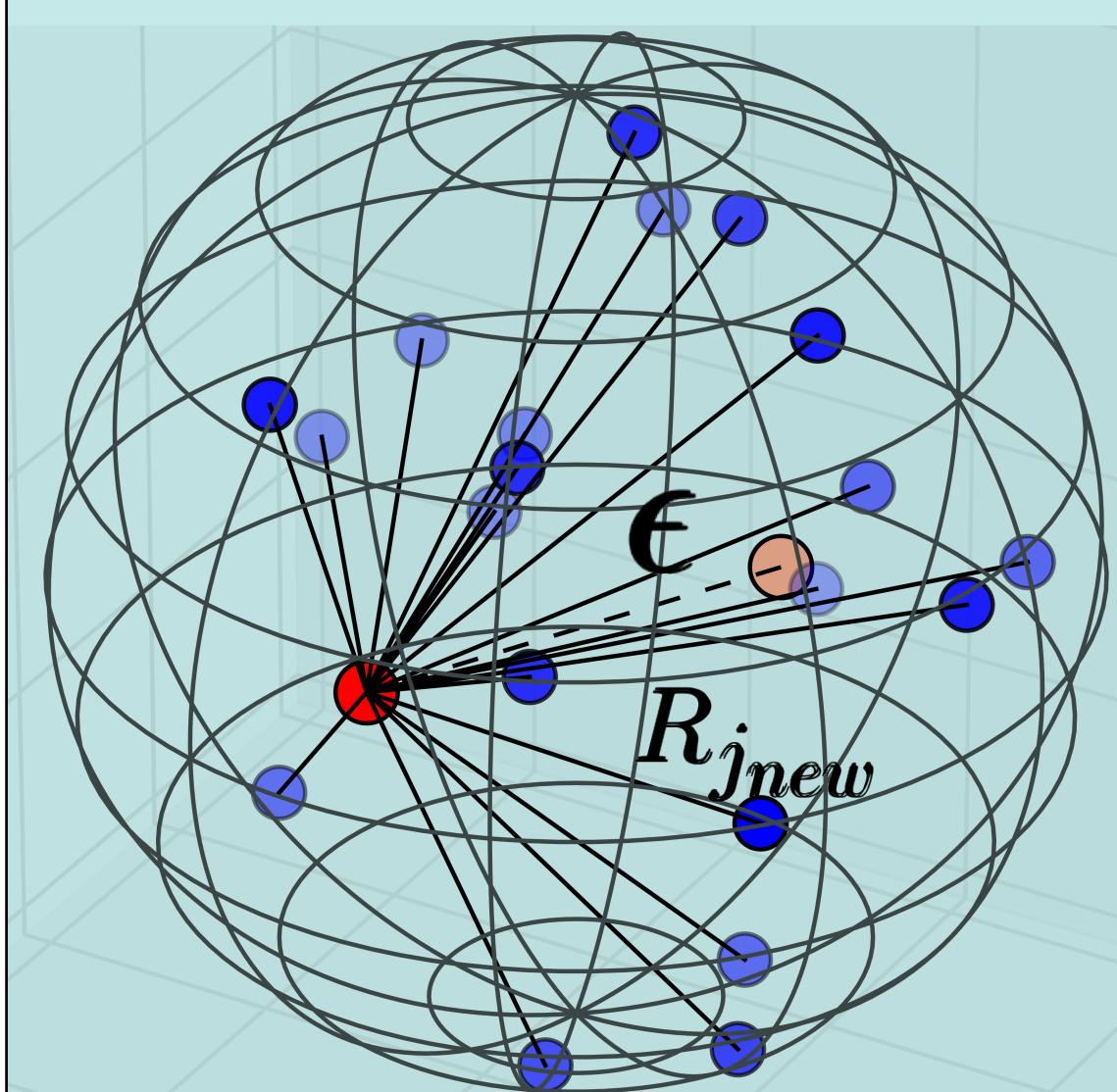


Fig. 2 Distancia del excitón a los dopantes.

3-Para determinar la vía de decaimiento, se genera una segunda VA $B \sim U(0,1)$ que se compara con la probabilidad de TE (Eq. 4). Si $B < P_{TE}$ el exitón decae por TE a algún dopante. Caso contrario, decae naturalmente.



$$P_{TE} = \frac{k_{TE}}{k_{TE} + k_D} \quad (4)$$

$$P_D = \frac{k_D}{k_{TE} + k_D} \quad (5)$$

4- Si el exitón no decae, realiza un paso en una dirección aleatoria (con igual probabilidad en todas las direcciones) de longitud ϵ (Fig. 3). Una vez realizado dicho paso, se vuelve al punto 2 hasta que eventualmente, termina decayendo.

Este procedimiento se reitera M-veces para asegurar la convergencia estadística.

3 Validación L_D

La distancia cuadrática media (denominada exiton diffusion length L_D) entre los puntos donde nace y muere el exitón en ausencia de dopantes se calcula analíticamente³ como:

$$L_D = \sqrt{N}\epsilon = \sqrt{D}\epsilon \quad (6)$$

En esta definición el caminante no está confinado. Por lo tanto, para extraer L_D correctamente de la simulación, elegimos $r \gg D$ y generamos los exitones en el centro de la NP. Calculamos las distancia cuadrática media simulada según Eq. 7

$$L_{D\text{simulado}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j d_i^2}{j}} \quad (7)$$

Donde d_i es la distancia entre los puntos donde nace y muere el exitón. De los resultados se observa que L_D y $L_{D\text{simulado}}$ concuerdan para todos los valores de D y ϵ , validando la simulación.

2 Optimizando D y ϵ

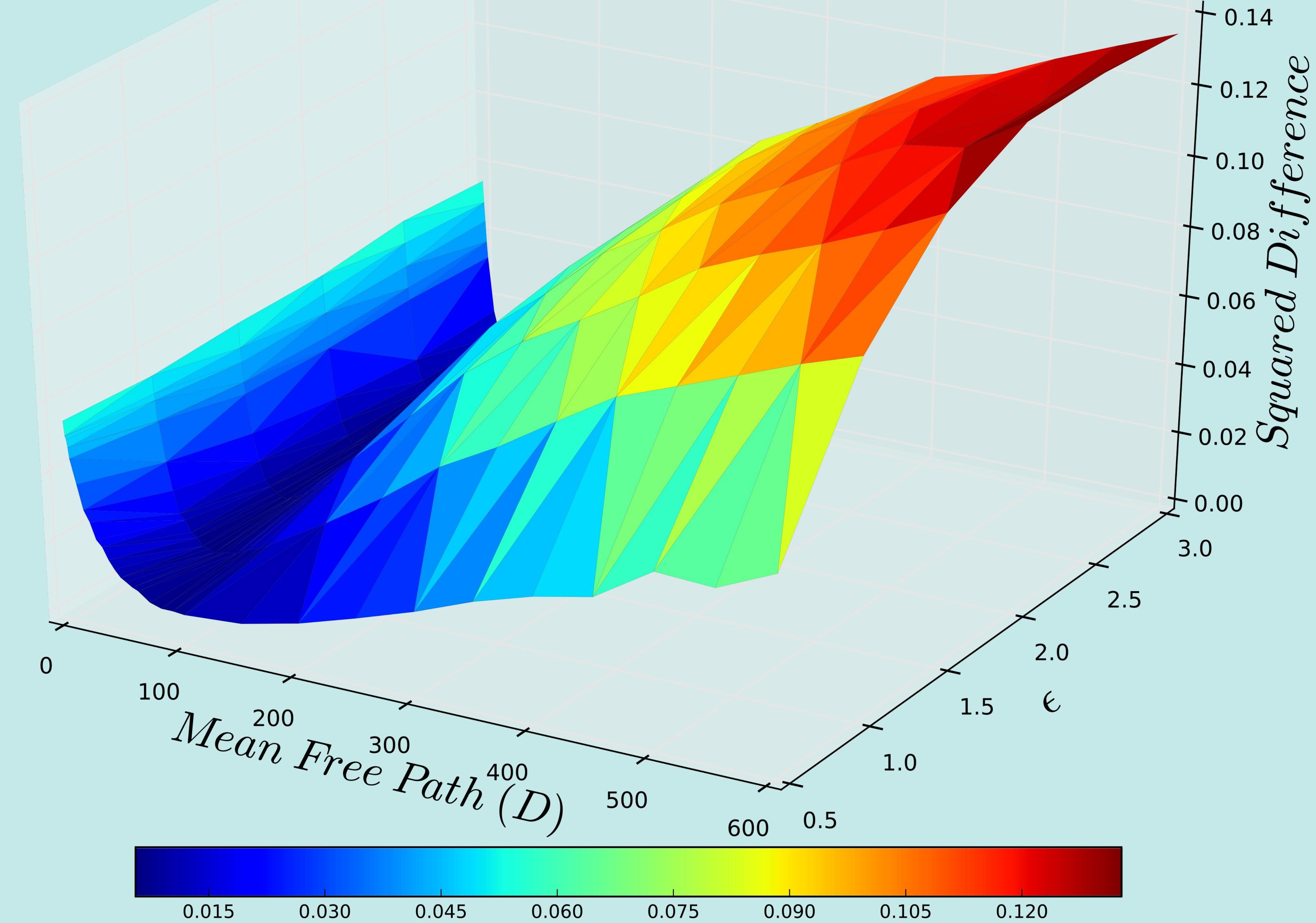


Fig. 4 Suma de los errores cuadráticos medios normalizados (por el número de mediciones experimentales) del excitón a los dopantes calculado según la Eq. 8

$$E = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} (Q_{e_i} - Q_{s_i})^2 \quad (8)$$

5 Resultados

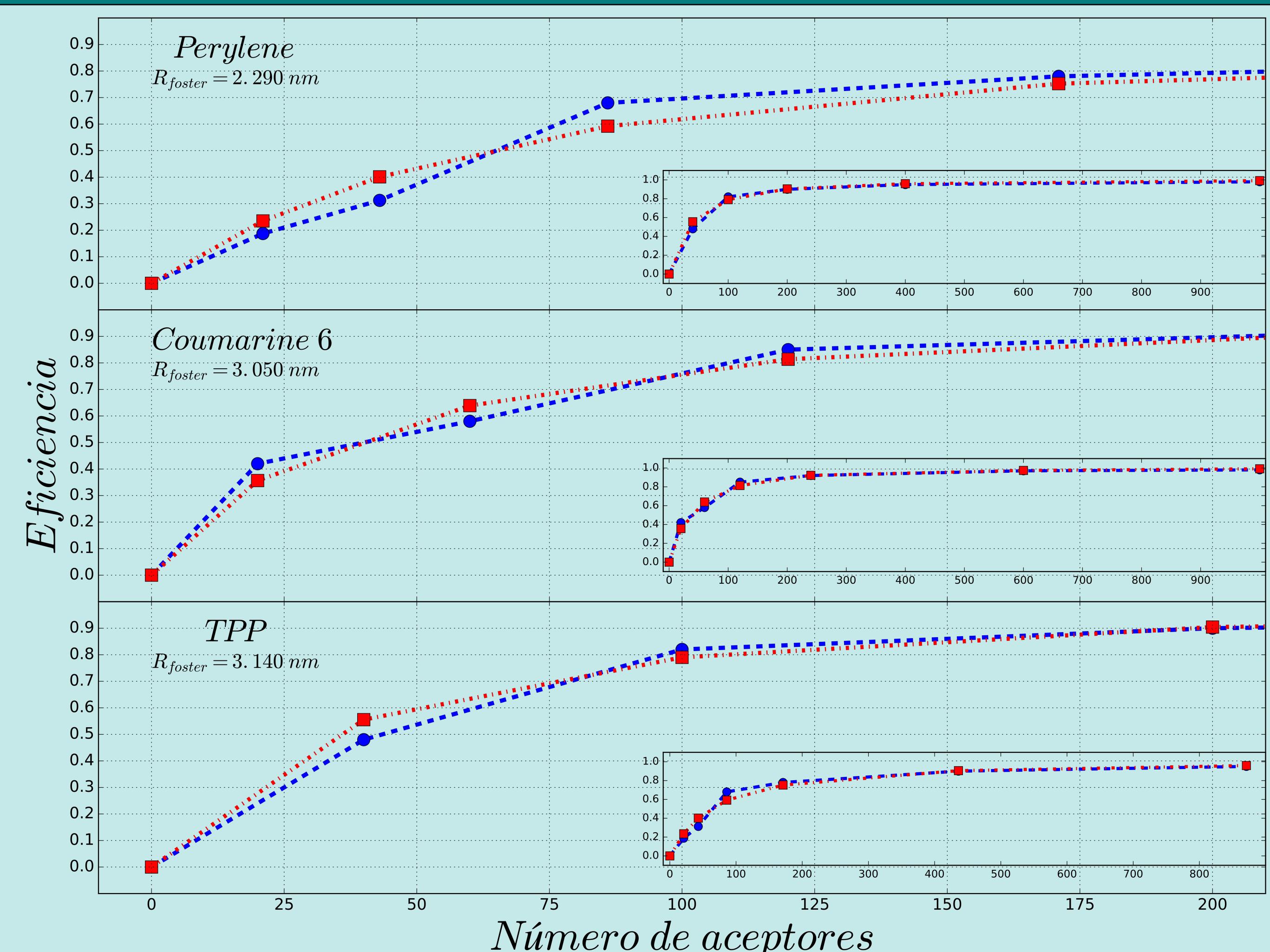


Fig. 5 Eficiencias de Quenching simuladas (rojo) y experimentales² (azul) para una misma NP con 3 dopantes con R_0 distintos. Resultados obtenidos con 5000 exitaciones de cada punto, con $D = 40$ nm, $\epsilon = 1.5$ nm y $r_{NP} = 15$ nm.

6 Conclusiones y Trabajos Futuros

- Los resultados reproducen satisfactoriamente los datos experimentales utilizando valores de L_D y ϵ iguales para tres sistemas con distintos dopantes, consistentes con los valores encontrados en la bibliografía.
- Resaltar la importancia de la formación de especialistas de la ciencia básica en programación científica.
- Es necesario el acceso a recursos de computo avanzado (GPU, cluster, etc) para profundizar con la investigación.
- El grupo de Fotoquímica de la UNRC posee experiencia en la síntesis de NPs dopadas superficialmente y se dispone de los resultados experimentales necesarios para realizar comparaciones con simulaciones de NPs dopadas superficialmente.
- TEN contempla distribuciones de radios de la NP. Se realizaran simulaciones y validaciones experimentales.

7 Agradecimientos y Bibliografía

- 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: ANPCyT (PRH23 PICT 140/08, PME), ANPCyT-CONICyT (PICT 2691/11), SECyT UNRC (PPI/IO) MINCyT Córdoba (PID 033/2010).
- Al Dr. Manuel Ujaldón por brindarnos acceso a equipos de computación de alto desempeño.
- ¹Lupton J. M., Adv. Mater: Single-molecule spectroscopy for plastic electronics: materials analysis from the bottom-up; 2010, 22, 1689.
- ²Changfeng 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
- ³Toshihiro Kawakatsu: Statistical Physics of Polymers, An introduction; Springer, ISBN: 978-3-642-07786-9
- ⁴El código esta disponible en: <https://github.com/pewen/ten>

