

Transferencia de energía en nanopartículas de polímeros conjugados: modelado y validación con datos experimentales

Energy transfer in conjugated polymer nanoparticles: modeling and validation with experimental data

Rodrigo A. Ponzio^{1,2}, Franco N. Bellomo¹,
Lucas E. Bellomo¹, Daniel A. Bellomo³,
Carlos A. Chesta², Rodrigo E. Palacios², Dolores Rexachs⁴

November 30, 2015

¹Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas Fco-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)

²Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas Fco-Químicas y Naturales, UNRC

³Unidad de Tecnología de la Información, UNRC

⁴HPC for Efficient Applications & Simulation (HPC4EAS), Universidad Autónoma de Barcelona

Resumen

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.

En este trabajo se presenta una combinación de estrategias experimentales y modelado teórico para estudiar los procesos de TE en nanopartículas (NPs) de polímeros conjugados dopadas con colorantes. El modelado se basa en simulaciones de Monte Carlo y tiene en cuenta los siguientes parámetros: probabilidad de decaimiento de cromóforos fotoexcitados (excitones), TE cromóforo-cromóforo (difusión del excitón) y cromóforo- dopante, y distribución espacial

de dopantes en NPs. A partir del ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo desarrollado se obtuvieron parámetros tales como la distancia media recorrida por el excitón (D) y la longitud de un paso de la caminata aleatoria realizada por el excitón (ε), los cuales son difíciles de obtener a partir de técnicas experimentales. Se compararon los resultados de la simulación con experimentos de espectroscopia de fluorescencia en los que se midió el grado de desactivación de fluorescencia en función de la concentración de dopantes en NPs de PDHF (polímero comercial) de 30 nm de diámetro medio dopadas con Coumarina 6. Valores de $D = 100nm$ y $\varepsilon = 1nm$ producen un buen ajuste de los datos experimentales (Fig 1).

Para validar la simulación se calculó analíticamente la distancia cuadrática media entre los puntos donde nace y muere el excitón en ausencia de dopantes (L_D) en una NP de radio infinito ($R \gg D$), y se comparó dicho valor con el obtenido mediante la simulación. Resulta que dichos valores siempre concuerdan, validando la simulación. Para el sistema mencionado anteriormente se obtuvo $L_D = 100nm$.

Abstract

Conjugated polymers are macromolecules formed by monomers that present alternated simple and multiple bonds. Within the chain there are segments (chromophores) of variable length where π electrons are delocalized. Due to structural heterogeneities of these materials the processes of energy transfer (ET) among chromophores and dopants are highly complex. The better understanding of these processes is of importance for the development of organic-electronic devices.

In this work we present a combination of experimental strategies and theoretical modeling to study ET processes in dye doped conjugated polymer nanoparticles (NPs). The modeling is based on Monte Carlo Simulations and depends on the following parameters: decay probability of photoexcited chromophores (excitons), chromophore-chromophore (exciton diffusion) and chromophore-dopant ET, and spatial distribution of dopants in the NPs. By fitting experimental data with the described model we obtained parameters such as the mean distance travelled by the exciton (D) and step length of the exciton's random walk (ε), which are very hard to obtain from other techniques. The simulation results were compared with experimental fluorescence spectroscopy curves of fluorescence quenching vs dopant concentration in Coumarina 6 (commercial polymer) NPs with a diameter of 30 nm, doped with Perylene. Values of $D = 100nm$ y $\varepsilon = 1nm$ fit the experimental data very well (Fig 1).

To validate the simulation we obtained an analytical expression of the root mean square distance between the points where the exciton is created and annihilated in absence of dopants (L_D) in a NP of infinite radius ($R \gg D$), and the result was compared with the value obtained through the simulation. It turns out that such values always agree, validating the simulation. For the system previously mentioned $L_D = 100nm$

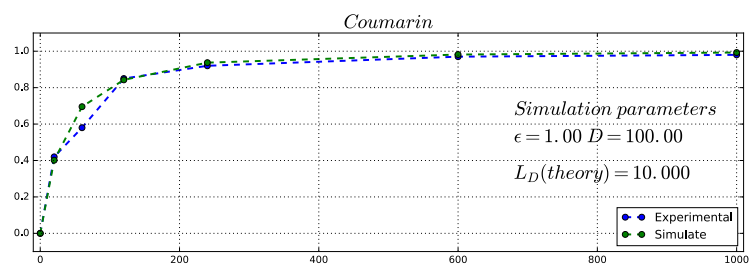


Figure 1: Datos experimentales contra datos simulados.
 Experimental data vs simulate data