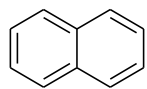


LUMINESCENZA

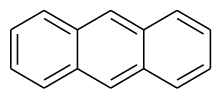
- La **LUMINESCENZA** è una emissione di fotoni nell'ultravioletto, visibile e infrarosso da parte di una specie elettronicamente eccitata.
- la parola **LUMINESCENZA** (che deriva dal latino *lumen* = luce) è stata introdotta dal fisico Eilhardt Wiedemann nel **1888** per descrivere quei fenomeni della luce che non sono soggetti ad aumento di temperatura, diversamente dall'incandescenza.
- La **luminescenza** è "luce fredda" mentre l'incandescenza è "luce calda"

LUMINESCENZA

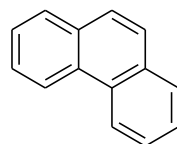
alcune molecole organiche fluorescenti



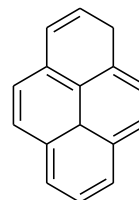
naftalene



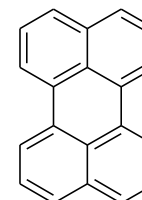
antracene



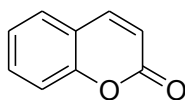
fenantrene



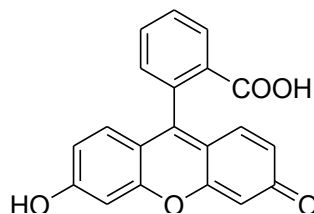
pirene



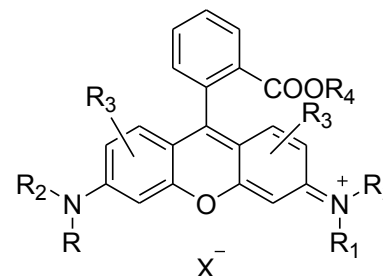
perilene



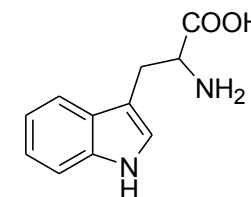
cumarina



fluorescina



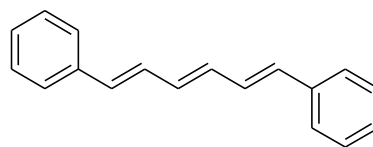
rodamine



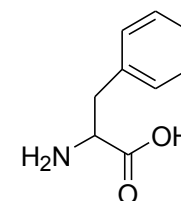
triptofano



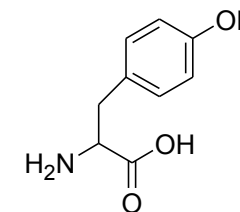
acido cis-parinarico



1,6-difenil-1,2,5-esatriene
(DPH)



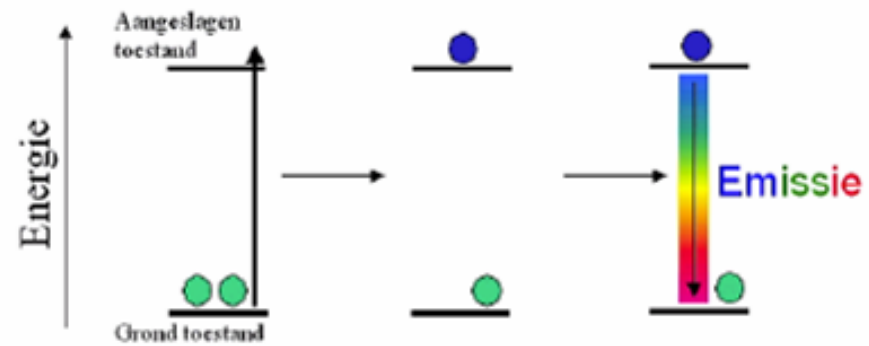
fenilalanina



tirosina

LUMINESCENZA

How can I generate the excited state?



Photoexcitation

Electroluminescence

Chemiluminescence

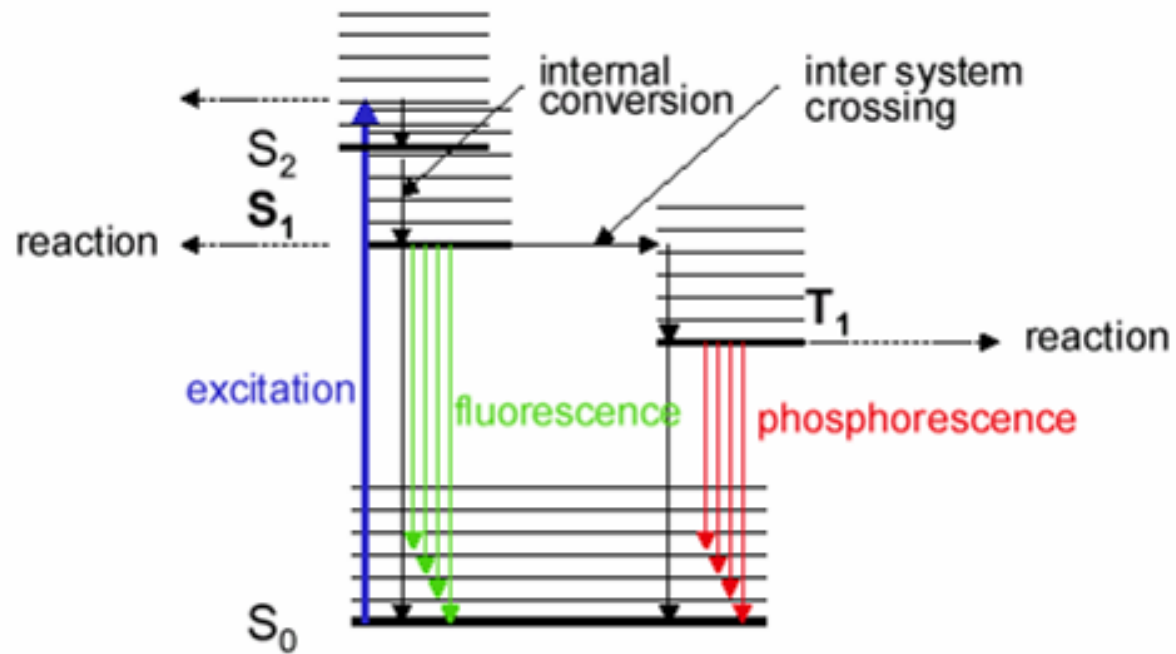
LUMINESCENZA

ci sono vari tipi di fluorescenza

fenomeno	Modo di eccitazione
Fotoluminescenza (fluorescenza, fosforescenza)	Assorbimento di luce (fotoni)
radioluminescenza	Radiazione ionizzante (raggi X, α , β , γ)
catodoluminescenza	Raggi catodici (raggi di elettroni)
elettroluminescenza	Campo elettrico
termoluminescenza	Irradiazione radioattiva
chemiluminescenza	Processo chimico
bioluminescenza	Processo biochimico
triboluminescenza	Forze di frizione ed elettrostatiche
sonoluminescenza	ultrasuoni

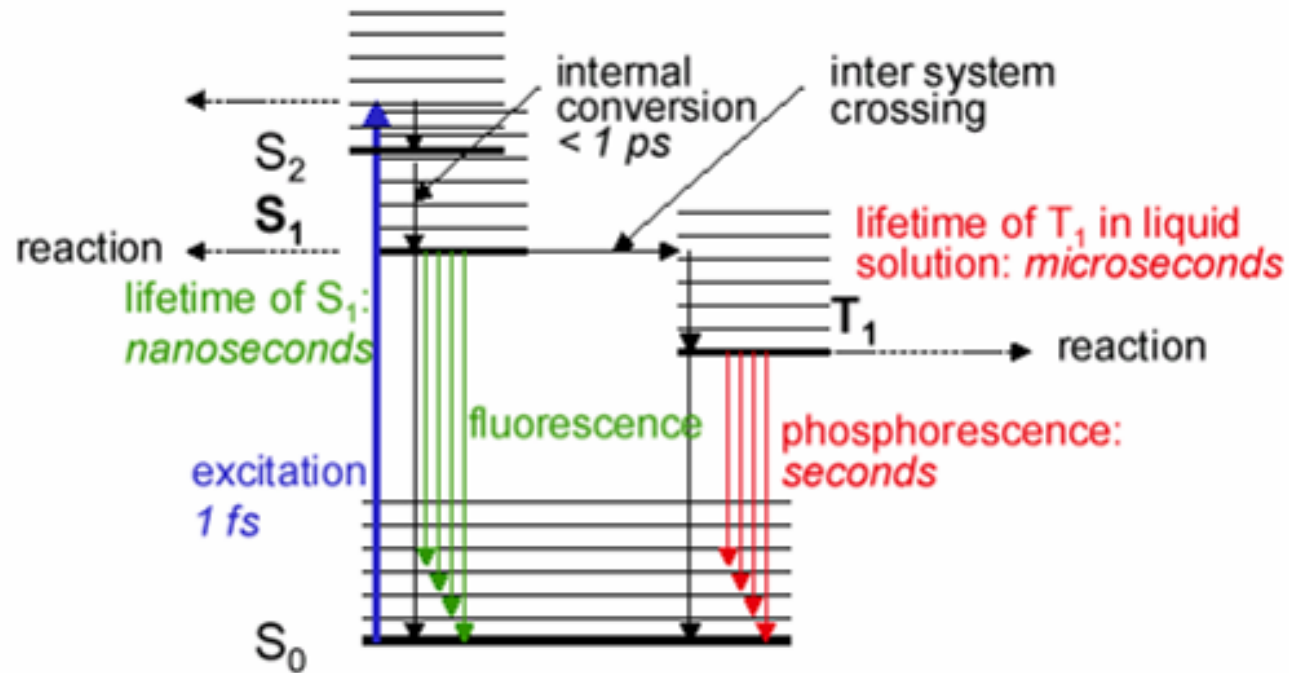
LUMINESCENZA

Jablonski Diagram



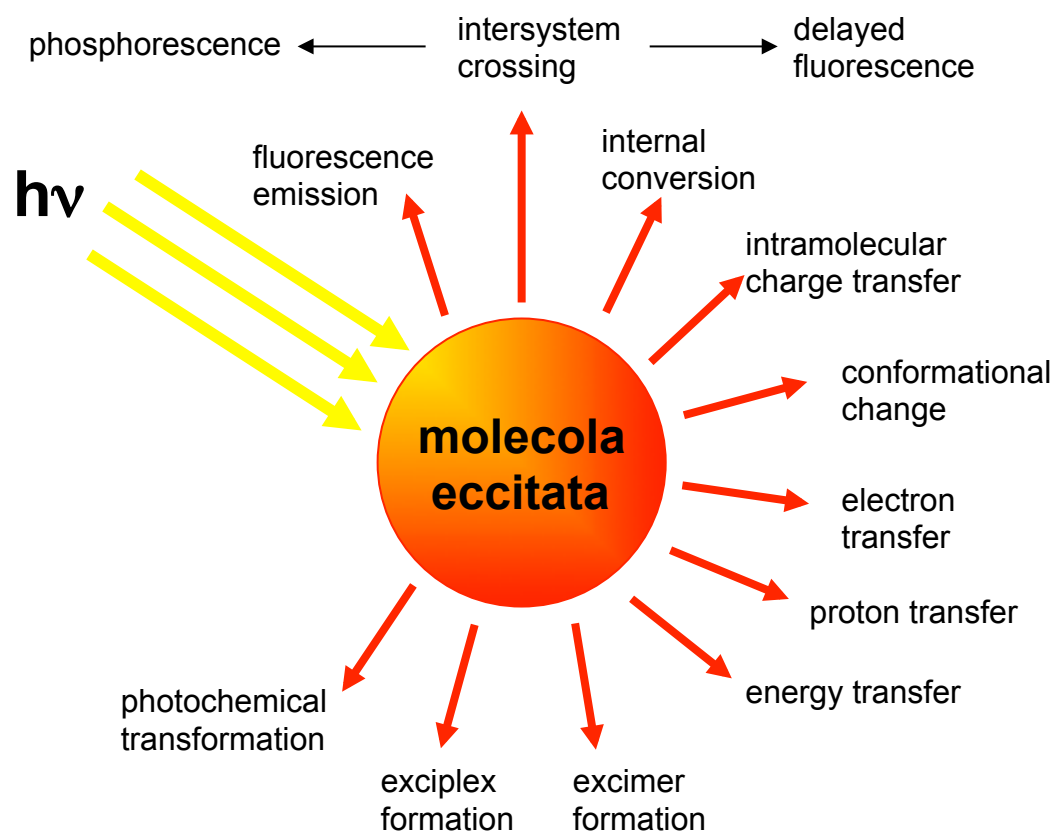
LUMINESCENZA

time scales



LUMINESCENZA

possibili vie di de-eccitazione di una molecola eccitata



LUMINESCENZA

fluorescenza

emissione di fotoni che accompagnano la transizione $S_1 \longrightarrow S_0$

di solito lo spettro di fluorescenza si trova a più basse energie (λ maggiore) dello spettro di assorbimento per perdita di energia per rilassamento vibrazionale

Stokes shift – differenza tra λ_{\max} di assorbimento e λ_{\max} di emissione

I tempi di emissione sono simili a quelli di assorbimento, 10^{-15} s

I tempi di vita della molecola nello stato eccitato è di decine a centinaia di ps

l'intensità di fluorescenza nel tempo in modo esponenziale

LUMINESCENZA

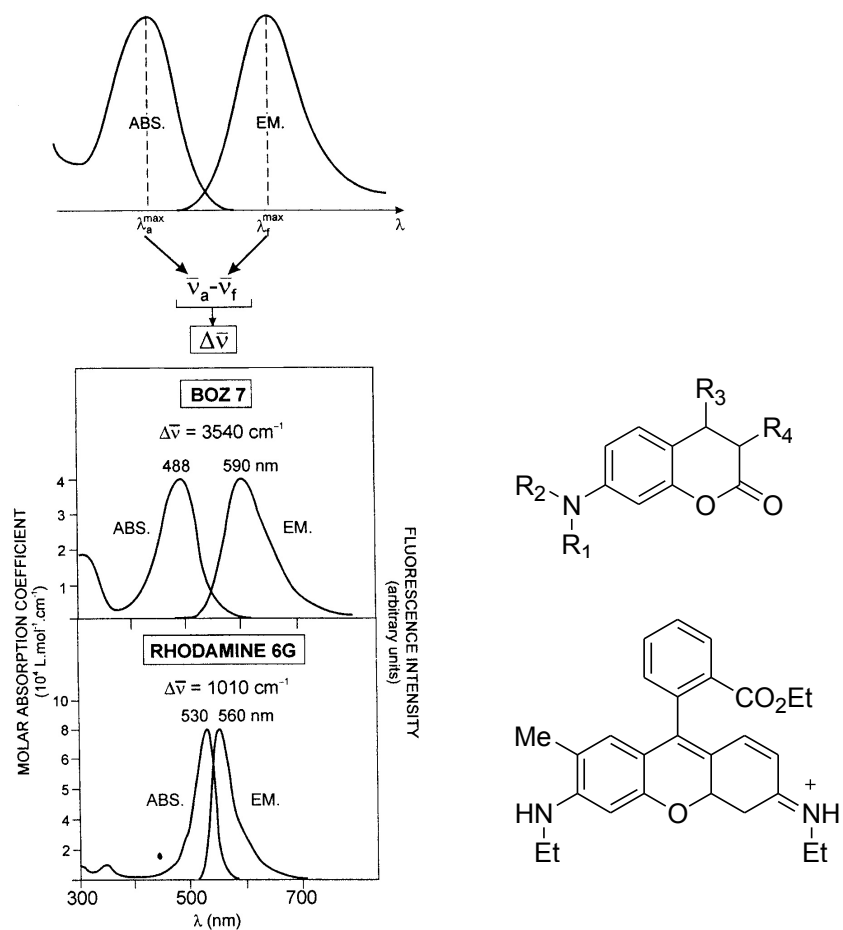


Fig. 3.3. Definition of the Stokes shift. Examples of Stokes shift: benzoxazinone derivative (BOZ 7) and rhodamine 6G.

LUMINESCENZA

intersystem crossing

$S_1 \longrightarrow T_1$ è una transizione proibita

è una transizione non radiativa tra due livelli vibrazionali dello stesso stato elettronico a diversa molteplicità

avviene in $10^{-7} - 10^{-9}$ s per spin-orbit coupling (accoppiamento tra momento magnetico orbitalico e momento magnetico di spin)

LUMINESCENZA

fosforescenza

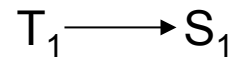
transizione $T_1 \longrightarrow S_0$ è proibita ma può essere osservata

la costante di velocità di questo decadimento radiativo è molto bassa e compete con processi di collisione col solvente, ISC, rilassamenti vibrazionali

a bassa temperatura o in un mezzo rigido la fosforescenza può essere osservata e il tempo di vita dello stato di tripletto è così lungo che la fosforescenza secondo, minuti o più

LUMINESCENZA

fluorescenza ritardata



se il tempo di vita di T_1 è lungo il decadimento è lento e l'energia di S_1 è poco diversa da quella di T_1 e si ha poi la fluorescenza solo che dura molto di più della classica fluorescenza perchè il tempo di vita di T_1 è lungo (viene detta di tipo E perchè osservata per la prima volta nella eosina)

l'efficienza aumenta aumentando la temperatura

processo molto efficiente nei FULLERENI

LUMINESCENZA

triplet-triplet annihilation

è dovuto allo scontro tra due molecole in stato di tripletto e quindi può avvenire solo in soluzioni concentrate: una delle due molecole decade in S1 (delay fluorescence di tipo P – osservata per la prima volta nel pirene)

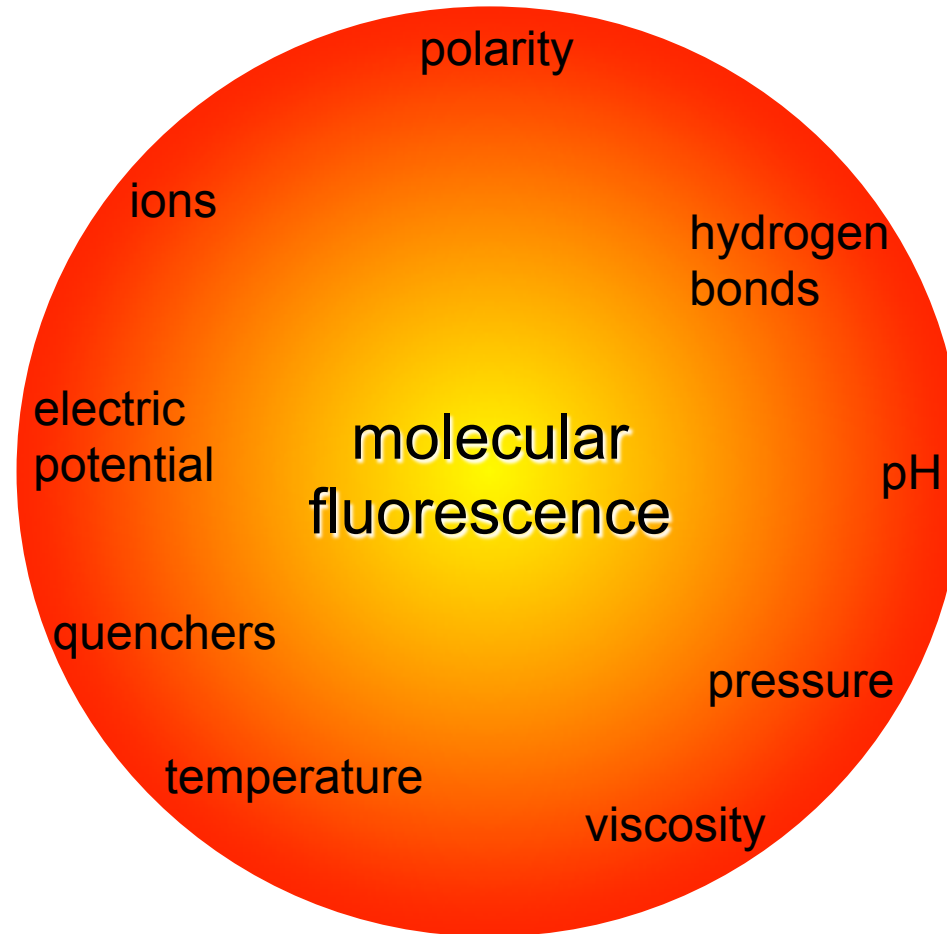
dipende dal quadrato dell'intensità della luce di eccitazione

transizione tripletto-tripletto

la molecola nello stato di tripletto assorbe un altro fotone. Questo è possibile se la popolazione di T_1 è elevata

LUMINESCENZA

vari parametri che influenzano l'emissione di fluorescenza



FLUORESCENZA

i_F **intensità di fluorescenza** è definita come la quantità di fotoni (in moli o einstein) emessa per unità di tempo e per unità di volume di soluzione (1 einstein = 1 mole di fotoni)

I_F **intensità di fluorescenza misurata**

più basso è il coefficiente di assorbività molare ϵ più lungo è il tempo di vita radiativo

resa quantica

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S$$

k_r^S costante di velocità per il decadimento $S_1 - S_0$ con emissione di fluorescenza

k_{nr}^S costante di velocità per processi non radiativi

τ_S tempo di vita dello stato eccitato S_1

la resa quantica di fluorescenza è la frazione di molecole eccitate che ritornano allo stato fondamentale S_0 con emissione di fotoni fluorescenti 15

FLUORESCENZA

tempo di vita dello stato eccitato S_1

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

la resa quantica di fluorescenza è il rapporto tra il numero di fotoni emessi (per tutta la durata del decadimento) rispetto al numero di fotoni assorbiti

$$\Phi_F = \frac{\tau_S}{\tau_r} \quad \text{dove} \quad \tau_r = \frac{1}{k_r^S} \quad \text{per il decadimento dovuto solamente alla fluorescenza}$$

FLUORESCENZA

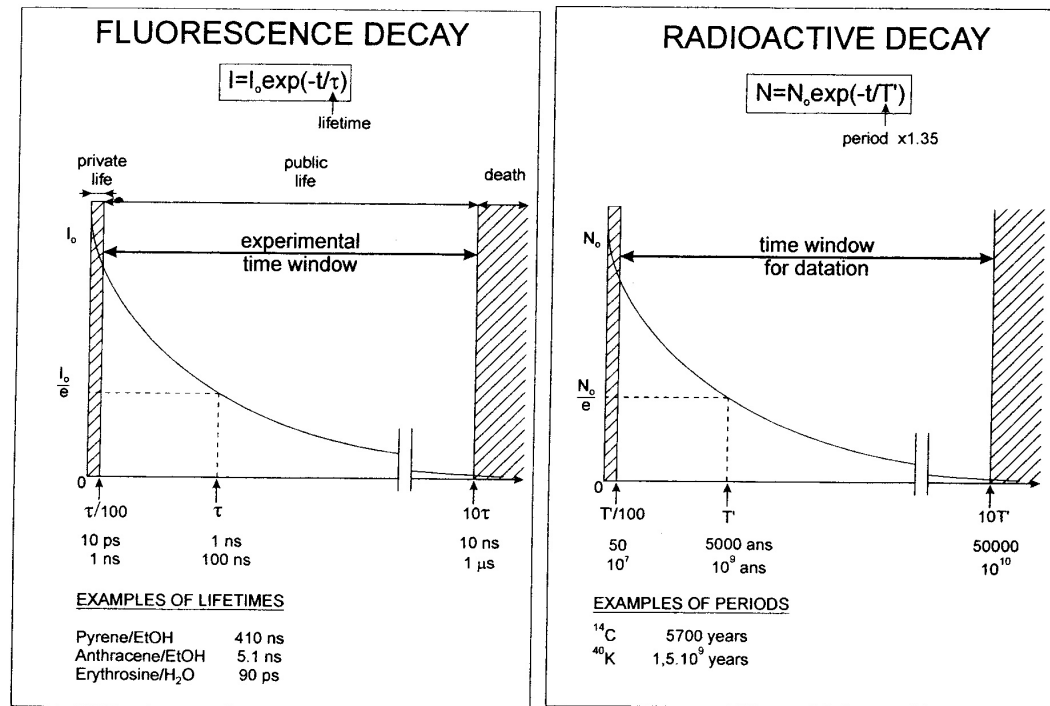


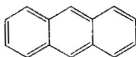
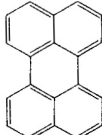
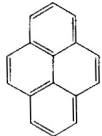
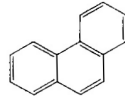


Fig. 3.2. Decay of fluorescence intensity and analogy with radioactive decay. Note that the lifetime τ is the time needed for the concentration of molecular entities to decrease to $1/e$ of its original value, whereas the radioactive

period T is the time needed for the number of radioactive entities to decrease to $1/2$ of its original value. Therefore, T' (the decay time constant equivalent to the lifetime) is equal to $1.35T$.

FLUORESCENZA

Tab. 3.1. Quantum yields and lifetimes of some aromatic hydrocarbons

Compound	Formula	Solvent (temp.)	Φ_F	τ_S (ns)	Φ_{isc}	Φ_P	τ_T (s)
Benzene		Ethanol (293 K)	0.04	31			
		EPA ^{a)} (77 K)				0.17	7.0
Naphthalene		Ethanol (293 K)	0.21	2.7	0.79		
		Cyclohexane (293 K)	0.19	96			
		EPA (77 K)				0.06	2.6
Anthracene		Ethanol (293 K)	0.27	5.1	0.72		
		Cyclohexane (293 K)	0.30	5.24			0.09
		EPA (77 K)					
Perylene		n-Hexane	0.98		0.02		
		Cyclohexane (293 K)	0.78	6			
Pyrene		Ethanol (293 K)	0.65	410	0.35		
		Cyclohexane (293 K)	0.65	450			
Phenanthrene		Ethanol (293 K)	0.13		0.85		
		n-Heptane (293 K)	0.16	0.60			
		EPA (77 K)				0.31	3.3
		Polymer film	0.12		0.88		0.11

a) EPA: mixture of ethanol, isopentane, diethyl ether 2:5:5 v/v/v

FLUORESCENZA

effetti della struttura molecolare sulla fluorescenza

- la maggior parte dei composti sono aromatici
- un aumento dell'estensione del sistema π porta ad uno spostamento degli spettri di assorbimento e fluorescenza a λ maggiori e ad un aumento della resa quantica
- la transizione a più bassa energia che è caratterizzata da un elevato ϵ e relativamente elevata Φ_F è $\pi - \pi^*$
- se è presente un eteroatomo ci sarà la transizione $n - \pi^*$, ma un ϵ 2 ordini di grandezza minore τ_r è circa 100 volte più lungo, circa 10^{-6} s questo processo così lento non può competere con processi non-radiativi

FLUORESCENZA

effetti della struttura molecolare sulla fluorescenza

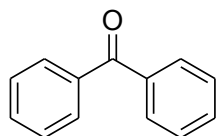
Tab. 3.3. Heavy atom effect on emissive properties of naphthalene (from Wehry, 1990)

	Φ_F	k_{isc}/s^{-1}	Φ_P	τ_T/s
Naphthalene	0.55	1.6×10^6	0.051	2.3
1-Fluoronaphthalene	0.84	5.7×10^5	0.056	1.5
1-Chloronaphthalene	0.058	4.9×10^7	0.30	0.29
1-Bromonaphthalene	0.0016	1.9×10^9	0.27	0.02
1-Iodonaphthalene	<0.0005	$>6 \times 10^9$	0.38	0.002

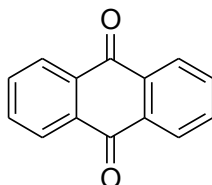
FLUORESCENZA

effetti della struttura molecolare sulla fluorescenza

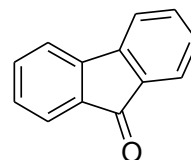
gruppi elettronattrattori



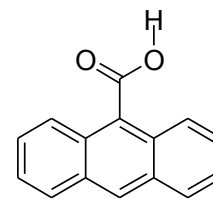
benzophenone



anthrone



fluorenone



anthracene-9-
carboxylic acid

le proprietà di fluorescenza di composti carbonilici aromatici sono complessi e spesso difficili da prevedere

- low-lying $n - \pi^*$, low Φ_F
ISC è dominante (efficienza vicina a 1 per benzofenone)
- low-lying $\pi - \pi^*$ la resa quantica è ragionevole
se la transizione $n - \pi^*$ è solo di poco più alta in energia grosso effetto della polarità del solvente (proximity effect). Si abbassa il $\pi - \pi^*$ e si ha intensa fluorescenza in solventi polari e bassa fluorescenza in solventi poco polari

ELETTROLUMINESCENZA

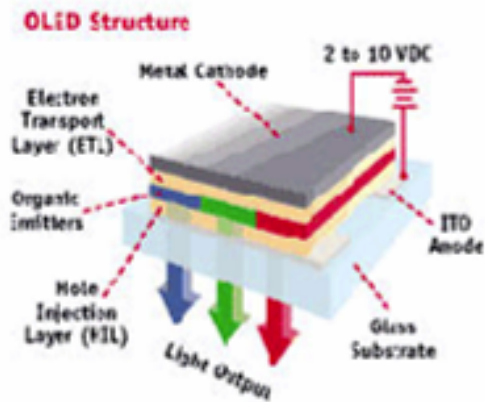
*L'**elettroluminescenza** è un particolare tipo di luminescenza che caratterizza alcuni materiali in grado di emettere luce sotto l'azione di un campo elettrico, ovvero quando attraversato da una corrente elettrica.*

Film organici elettroluminescenti (Oled) dello spessore di qualche decina di nanometri hanno sostituito i cristalli liquidi nei display di ultima generazione per apparecchi portatili. Essi sono sottili, brillanti, ad ampio angolo visivo e a basso consumo. Possono essere incorporati in oggetti flessibili quali tessuti, giocattoli, elementi di arredamento. Questo campo, di recente e rapido sviluppo, occupa un settore di mercato che vale miliardi di dollari



ELETTROLUMINESCENZA

OLED vs PLED

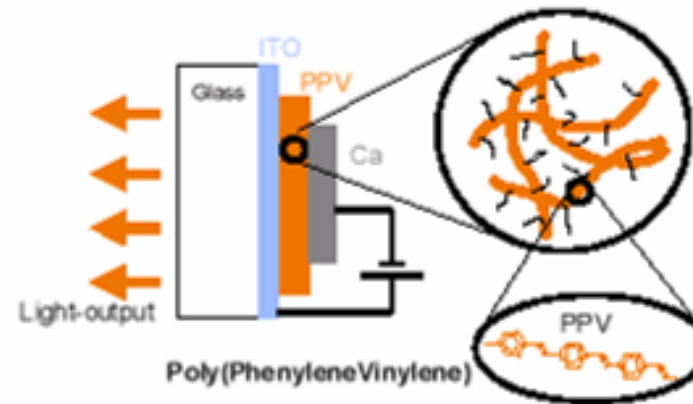


OLED:

Low molecular weight materials

Multi-layer device (ETL, EL, HIL) by vacuum deposition

Tunneling-based injection of charges



PLED:

Semi-conducting polymers

Single-layer by spincoating

Polymers blended with solid electrolytes allow an electrochemical nature of charge injection:

- high quantum efficiency
- low turn-on and operating voltage
- no need for matching the work-function of electrodes and emissive layer

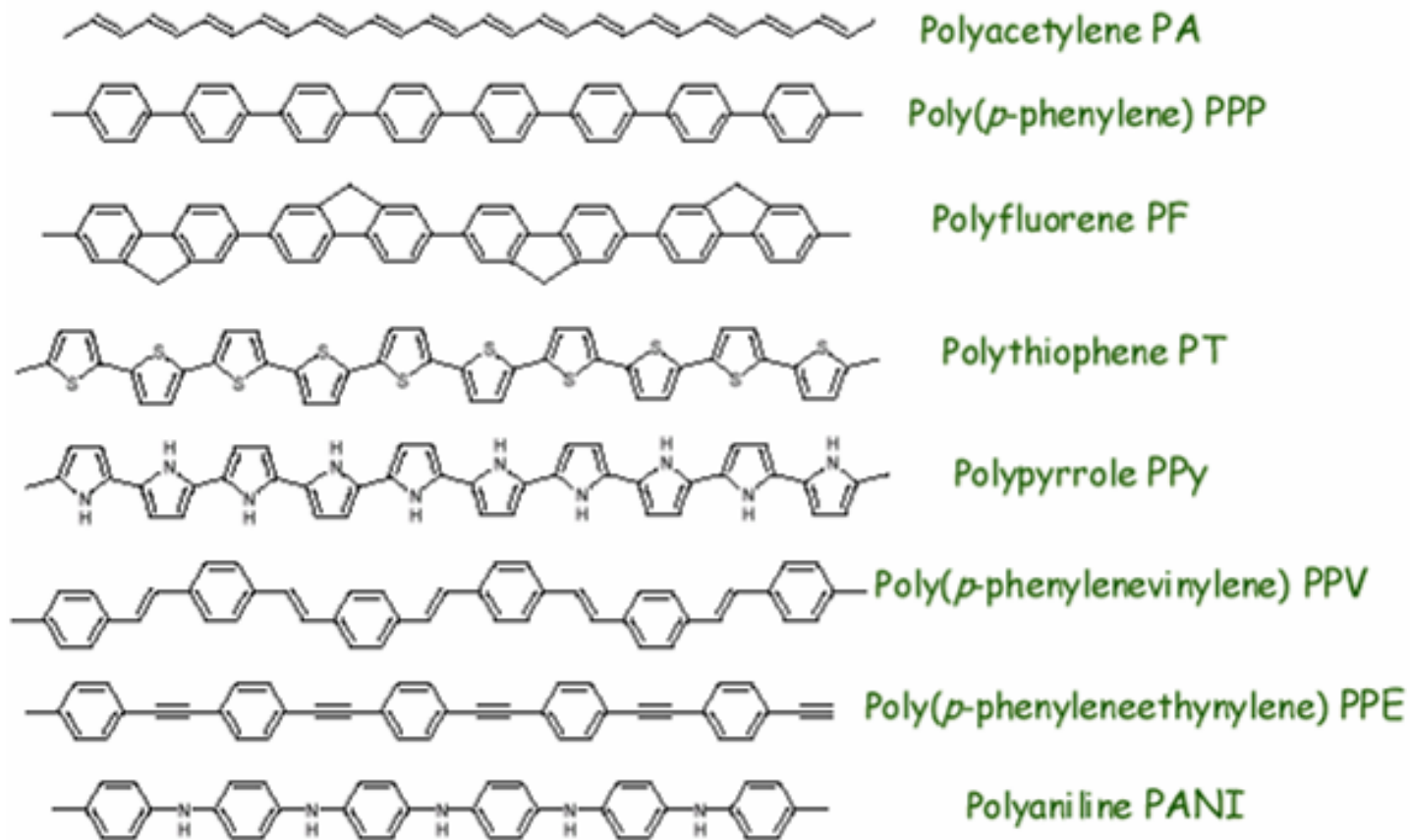
ELETTROLUMINESCENZA

"for the discovery and development of conductive polymers."



ELETTROLUMINESCENZA

Structures of some π -conjugated polymers

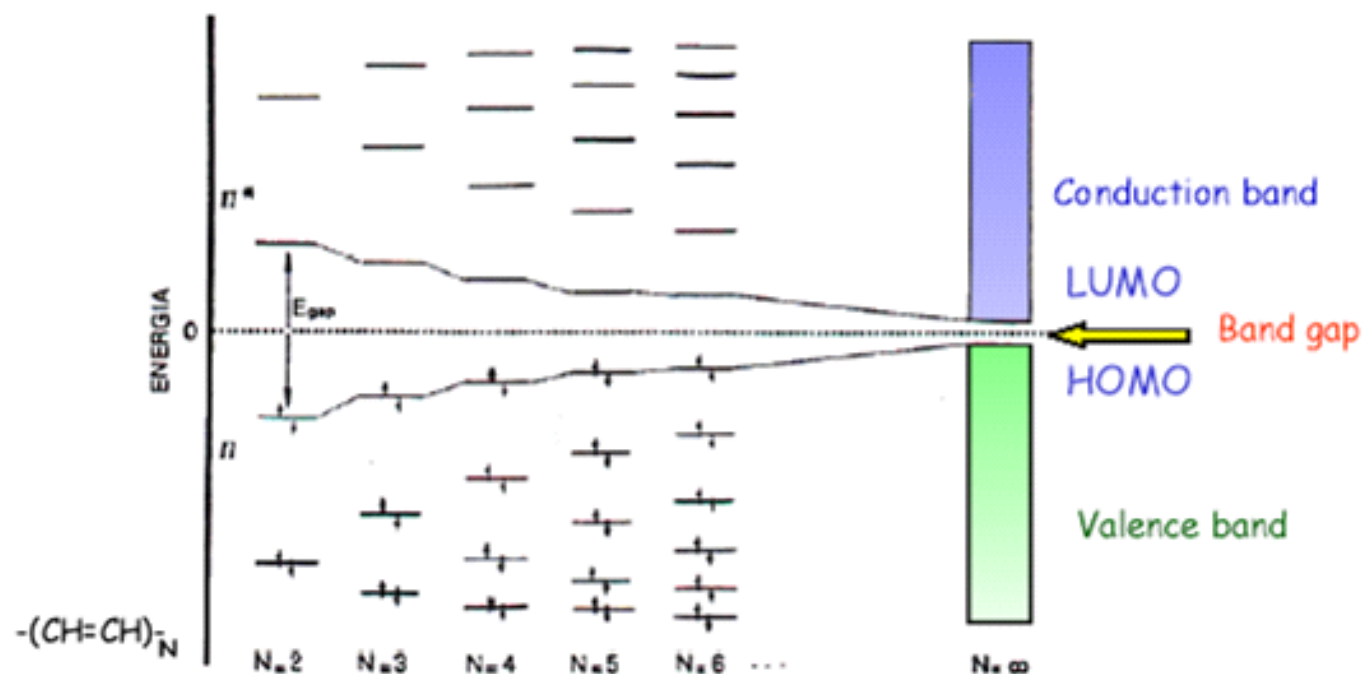


ELETTROLUMINESCENZA

π -Conjugated organic compounds as semiconductors

π -Electrons are delocalized along the chain and form a one-dimensional electronic system.

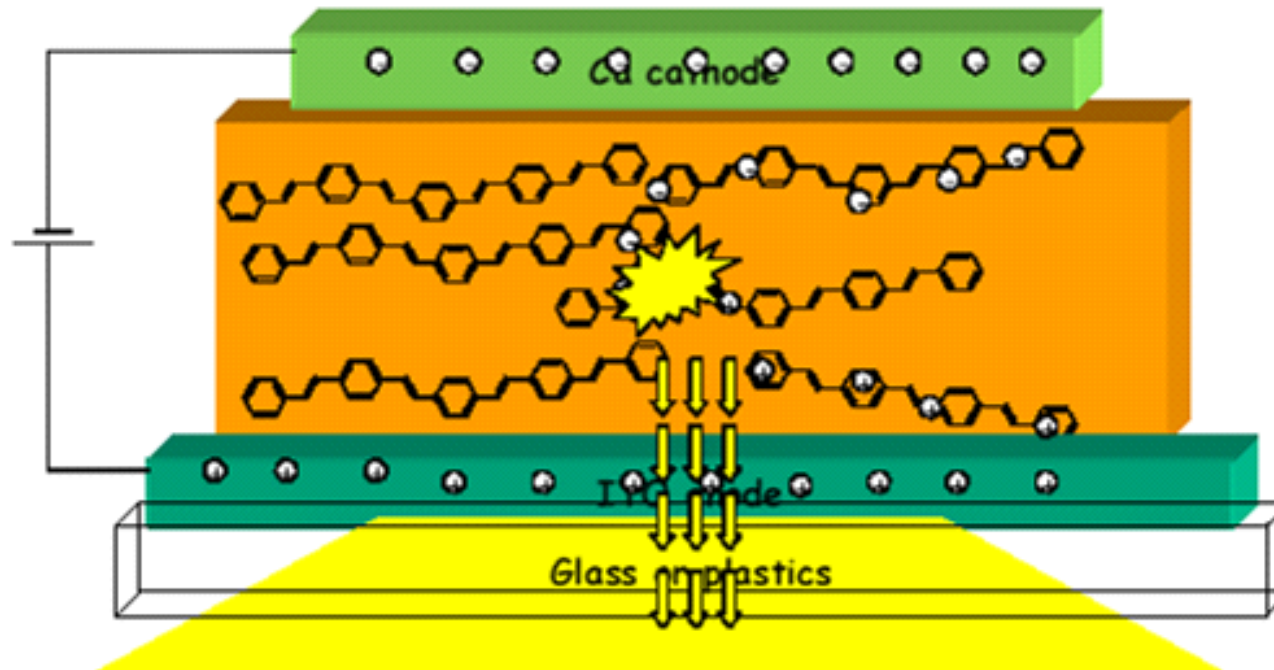
Addition of every new double bond increases the number of levels until a point is reached at which there are bands rather than discrete levels.



ELETTROLUMINESCENZA

Light emitting diode

Organic light emitting diode consists of a thin film (30-500 nm) of an emitting organic compound sandwiched between appropriate anode and cathode layers. A relatively modest voltage (typically 2 - 10 Volts) applied across the material will cause it to emit light in a process called electroluminescence.



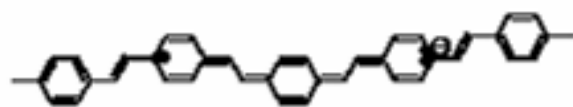
ELETTROLUMINESCENZA

Steps of the electroluminescence process

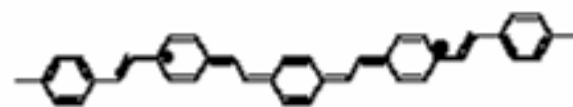
- Charge (electrons and holes) injection
- Charge transport
- Charge recombination and exciton formation
- Exciton radiative relaxation

Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks, R.N.; Taliani, C.; Bradley, D.D.C.; Dos Santos, D.A.; Brédas, J.L.; Logdlund, M.; Salaneck, W.R. *Nature*, **1999**, 397, 121.

Mechanism of electroluminescence in organic semiconductors

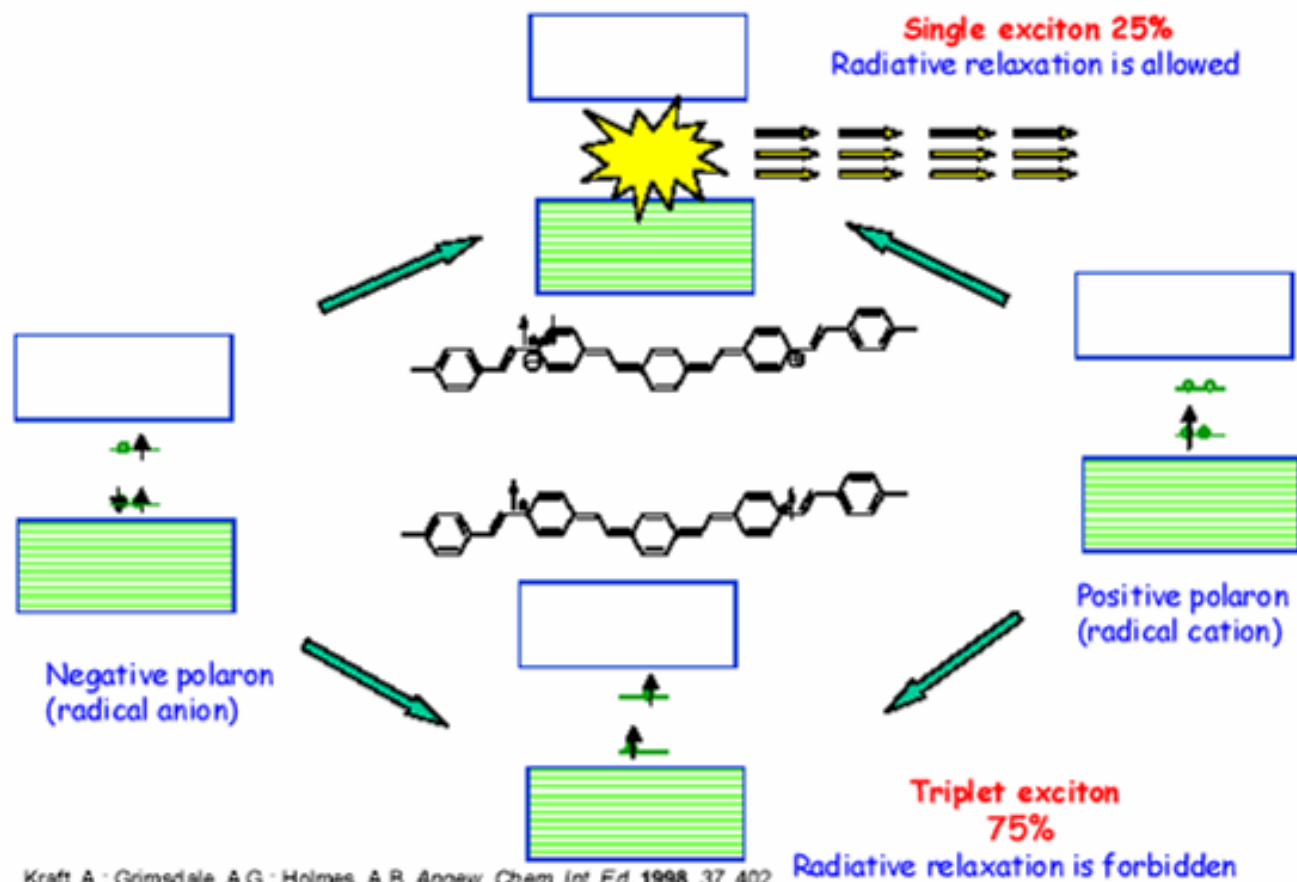


Negative polaron = radical anion



Positive polaron = radical cation

Mechanism of electroluminescence in organic semiconductors



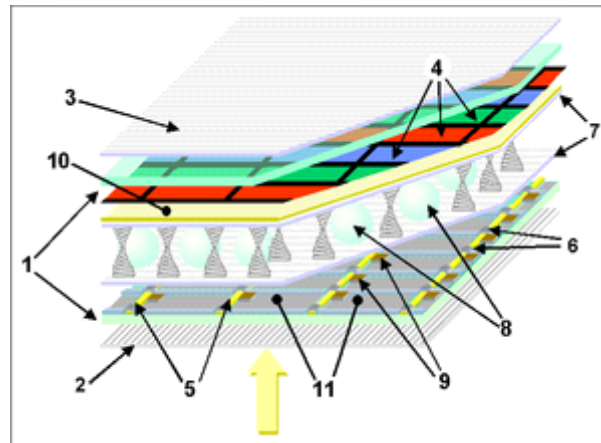
ELETTROLUMINESCENZA

Nel [2003](#) da [Kodak](#) è stata prodotta la prima fotocamera digitale (**Kodak LS633**) con schermo OLED

Nel [maggio](#) del [2005](#) è stato presentato un prototipo di schermo OLED di 40 pollici.

Nell'[aprile](#) del [2006](#) l'Università di Braunschweig ha comunicato una nuova tecnologia che entro 2 anni produrrà il primo schermo OLED trasparente utilizzando [TFT](#)

Nel [settembre](#) del [2006](#) un gruppo di ricercatori della [Cornell University](#) ha creato un nuovo tipo di OLED flessibile che agisce come una sorta di cella fotovoltaica e che quindi genera elettricità dalla luce.



- 1) Piastra di vetro
- 2) e 3) Filtri polarizzatori orizzontali e verticali
- 4) Matrice colori RGB
- 5) e 6) Linee di comando orizzontali e verticali
- 7) Stato di polimeri
- 8) Separatori
- 9) Thin Film Transistor
- 10) Elettrodo anteriore
- 11) Elettrodo posteriore

ELETTROLUMINESCENZA

PEDOT: PSS or **Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)** is a polymer mixture of two ionomers. One component in this mixture is made up of sodium polystyrene sulfonate which is a sulfonated polystyrene. Part of the sulfonyl groups are deprotonated and carry a negative charge. The other component poly(3,4-ethylenedioxythiophene) or **PEDOT** is a conjugated polymer and carries positive charges and is based on polythiophene. Together the charged macromolecules form a macromolecular salt. It is used as a conductive polymer. This compound is generally applied as a dispersion of gelled particles in water. A conductive layer on glass is obtained by spreading a layer of the dispersion on the surface usually by spin coating and driving out the water by heat.

Nel [2002](#) la Philips sperimenta i primi display OLED a uso commerciale, limitati al bianco e nero.

Nel [2003](#) la [Kodak](#) ha introdotto la prima fotocamera digitale con schermo OLED^[5].

Dal [2003](#) [Sony](#) mette in commercio lettori [Walkman](#) dotati di schermi OLED.

Nel [2004](#) [Samsung](#) ha commercializzato il [telefono cellulare](#) SGH-E700, dotato di uno schermo OLED esterno a 256 colori con una [risoluzione](#) di 64x96 [pixel](#).

Nel maggio del [2005](#) è stato presentato un prototipo di schermo OLED di 40 pollici.

Nell'aprile del [2006](#) l'Università di Braunschweig ha comunicato una nuova tecnologia che entro 2 anni produrrà il primo schermo OLED trasparente utilizzando [TFT](#).

Nel settembre del [2006](#) un gruppo di ricercatori della [Cornell University](#) ha creato un nuovo tipo di OLED flessibile che agisce come una sorta di [cella fotovoltaica](#) e che quindi genera elettricità dalla luce.

La giapponese [Sony](#) ha annunciato l'intenzione di mettere in commercio per il mercato giapponese TV basate sulla tecnologia OLED entro il [2007](#).

XEL-1 sarà il primo modello di televisore, con 11 pollici, 940 x 540 punti, contrasto 1.000.000:1, scheda di rete [ethernet](#), porta [HDMI](#), [porta USB](#).

Verrà prodotta da [ST Liquid Crystal Display](#), Joint Venture fra Sony e [Toyota](#)^[6].

[2008](#), [OSRAM](#), società di proprietà della [Siemens](#), presenta [Early Future](#) la prima [lampada](#) OLED.^[7]

Per il [2008](#) [Sony](#) ha annunciato una TV OLED da 31 pollici con risoluzione [Full HD](#) (1080 linee)^[6].

Dal [2009](#) [Sony](#) annuncia un investimento in campo OLED di 140 milioni di euro.^[8]

La [Samsung](#) annuncia la vendita di televisori OLED a partire dal [2009](#)^[9]

Anche [Panasonic](#) annuncia che commercializzerà televisori 40" OLED a partire dal [2011](#)^[10]
[Samsung](#) presenta il nuovo prototipo di display OLED da 40" in [Full HD](#) [LG Electronics](#)
presenta il suo nuovo display 3D OLED da 31" in [Full HD](#) [Nokia](#) presenta il suo nuovo
C6-01 con display OLED a 3,2" con risoluzione 640*360.

Il **27 gennaio 2011**, durante il PlayStation meeting, [Sony](#) annuncia la nuova console portatile di ultima generazione, [PlayStation Vita](#) (allora ancora conosciuta con il nome in codice NGP), dotata di display multi-touch da 5 pollici OLED con risoluzione 960 x 544 pixel.^[11]

Febbraio 2012, durante il CES (Consumer Electronic Show) tenutosi a Las Vegas, [LG Electronics](#) presenta il suo televisore a tecnologia OLED da 55" che pesa solo 7,5 kg

Gennaio 2013, durante il CES (Consumer Electronic Show) tenutosi a Las Vegas, [Sony](#) e [Panasonic](#) presentano i primi TV OLED 4K al mondo. Altri prototipi di TV OLED sono stati presentati da altre compagnie.

Settembre 2013, LG Electronics presenta il primo display curvo per televisione con una tecnologia OLED

LG presenterà al CES 2018 la TV OLED da 65 pollici con risoluzione 4K con spessore paragonabile a un foglio di carta e in grado di essere arrotolato a piacimento a seconda delle esigenze

