2017年4月

文章编号: 1000-7032(2017) 04-0499-08

# 芳香烃中位取代氟硼二吡咯的薄膜放大自发辐射稳定性研究

吕晨曦<sup>12</sup>,张 镭<sup>3</sup>,杨 杨<sup>4\*</sup>,张立功<sup>1</sup>,林 杰<sup>1\*</sup>,刘星元<sup>1</sup>

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033;
2. 中国科学院大学,北京 100049; 3. 长春轨道客车股份有限公司,吉林 长春 130062;
4. 内蒙古民族大学 化学化工学院,内蒙古 通辽 028000)

摘要: 对苯基、萘基和蒽基在中位取代的氟硼二吡咯(BODIPY)衍生物薄膜的放大自发辐射(ASE)性能进行 了研究 探讨了影响材料 ASE 稳定性的因素。首先 将 3 种 BODIPY衍生物材料 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 掺 入聚苯乙烯经溶液旋涂法制备成薄膜 接下来测试了吸收光谱和荧光光谱,然后在光泵浦条件下测量了 3 种 样品的 ASE 性能 获得了材料的 ASE 阈值。进一步通过长时间泵浦、环境中长时间放置和高温环境下泵浦等 方法研究了材料的光稳定性、ASE 环境稳定性和热稳定性。最后使用 Gaussian 09 计算了分子基态性质。实 验结果表明,PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄膜的初始阈值分别为 12.4 A.55 3.4 kW/cm<sup>2</sup>,其中 PhBOD 有较强 的 ASE 稳定性。ASE 稳定性差异可能与分子结构的共轭程度和化学稳定性相关。分子中各个基团的共轭程 度较大、Mulliken 电荷分布对称性较好的材料具有较好的 ASE 稳定性。

关 键 词:氟硼二吡咯衍生物;放大自发辐射;稳定性;分子结构
 中图分类号: 0432.1<sup>+</sup>2
 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20173804.0499

## Stability of Amplified Spontaneous Emission of Meso Aromatic Substituted BODIPY Derivatives Films

LYU Chen-xi<sup>12</sup>, ZHANG Lei<sup>3</sup>, YANG Yang<sup>4\*</sup>, ZHANG Li-gong<sup>1</sup>, LIN Jie<sup>1\*</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications , Changchun Institute of Optics ,

Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China;

2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China;

3. Changchun Railway Vehicle Co., Ltd., Changchun 130062, China;

4. College of Chemistry and Chemical Engineering , Inner Mongolia University for The Nationalities , Tongliao 028000 , China)

\* Corresponding Authors , E-mail: yangyang-000@163.com; linj@ciomp.ac.cn

Abstract: The amplified spontaneous emission (ASE) properties of phenyl, naphthyl and anthracene substituted boron dipyrromethene (BODIPY) derivative films were studied, and the factors that influence the ASE stability of BODIPY derivatives were discussed. First, three BODIPY derivatives (PhBOD, NaBOD and EnBOD) materials were doped into polystyrene, from which the films were prepared by spin-coating. The absorption and fluorescence spectra were recorded. The ASE performance of the three samples was measured under the optical pumping, and the ASE thresholds of the materials were obtained. The optical stability, ASE environmental stability and thermal stability of the materials were studied by means of long time pumping, long time placement in the environment and pumping under high temperature environment. Finally, Gaussian 09 was used to calculate the

收稿日期: 2016-10-05; 修订日期: 2016-11-10

基金项目: 内蒙古自然科学基金博士基金(2014BS0205); 内蒙古民族大学博士科研启动基金(BS311)资助项目

Supported by Doctoral Fund of Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2014BS0205); Doctoral Research Foundation of Inner Mongolia University for the Nationalities (BS311)

molecular ground state properties. Experimental results show that the initial thresholds of PhBOD , NaBOD and EnBOD films are about 12.4 ,4.55 ,3.4 kW/cm<sup>2</sup> , respectively. Among them , PhBOD film shows better ASE stability. The difference of ASE stability may be related to the conjugation degree and chemical stability of molecular structure. The ASE stability of the material would be better when the conjugation degree of each group in the molecule is larger , and the Mulliken charge distribution is more symmetrical.

Key words: BODIPY derivatives; amplified spontaneous emission (ASE); stability; molecular structure

## 1 引 言

1996年,加利福尼亚大学圣芭芭拉分校的 Heeger 小组实现了光泵浦固态共轭聚合物激 光[1] 从此有机半导体在激光领域中广受关注, 逐渐成为一类很有希望的增益介质<sup>[24]</sup>。人们发 现,有机激光材料在宽的光谱区域表现出光学增 益特性,有很大的受激发射截面,适用于可调谐激 光器和宽光谱带的放大器<sup>[5]</sup>。有机增益材料可 以用低成本的技术条件加工 制备的器件容易实 现小型化和集成化。有机激光材料最吸引人的优 势在于制备柔性器件 ,良好的机械柔韧性利于制 备出各种形状的激光光源 但是在实际应用前 还 有一些问题需要解决。如大多数的有机材料受环 境影响很大 温度、氧气和潮气等都会影响有机材 料的性能 制约了有机激光器的实际应用。在工 艺上可以对器件进行封装 ,为了确保器件工作的 稳定性 首要的目标还是研究具备高放大自发辐 射(ASE)稳定性的材料。

人们研究出的很多种类的有机激光材料有希 望实际应用,把一些激光染料进行共掺杂,它们表 现出了良好的光稳定性和热稳定性<sup>[6-2]</sup>。而对于 如何选取目标材料,为合成材料工作者提供设计 材料的原则,这一问题尚未很好地解决。

氟硼二吡咯衍生物(BODIPYs)作为一类新型 的有机激光增益材料,具有良好的光稳定性而且 能够实现商用<sup>[13-45]</sup>。本文选择这类材料研究 ASE稳定性,并力图发掘出与ASE稳定性相关的 因素。Sunahara等合成出了一系列BODIPYs<sup>[16]</sup>, 其中有多种包含苯环部分的取代基在8取代位 取代后得到的材料。我们注意到有3种材料分 别是苯取代基、萘取代基和蒽取代基,这3种材 料有一定的可比性,可以通过研究这3种材料 的ASE稳定性进而一窥高ASE稳定性材料拥有

#### 的特性。

我们把 3 种 BODIPY 材料掺入 PS 基质制备 成薄膜 研究了其光物理性质、ASE 性质和 ASE 稳定性。PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 分别对应苯 取代基、萘取代基和蒽取代基的 BODIPYs,这类薄 膜具有窄的吸收带和发射带。结合量子化学计算 的结果,讨论了 3 种材料 ASE 稳定性存在差异的 原因。

### 2 实 验

将 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 材料以 5% 的 质量分数与聚苯乙烯 PS 混合溶解在甲苯中,采用 旋涂技术将薄膜旋涂在 SiO<sub>2</sub> 表面 通过控制溶液 浓度和旋涂速率将薄膜厚度控制在100 nm 左右。 薄膜的厚度由 Ambios 公司的台阶仪测试得到。 光泵浦 ASE 实验由三倍频 Nd: YAG 激光器作为 泵浦光源 激光器的激发波长为 355 nm ,脉宽为 10 ns **重复频率为**1 Hz。使用焦距为 10 cm 的柱 面镜将激光器发出的点状光斑会聚成1 mm × 0.1 mm 的条形光斑,泵浦光强度由中性密度衰减片 调节 输出光谱使用 Ocean Optics 公司生产的 Maya2000 光纤光谱仪得到,泵浦光能量由 Newport 公司的 2936C 激光能量计测量。样品的吸收光 谱采用 Shimadzu UV-3101PC 紫外-可见分光光度 计测得 ,光致发光(PL) 光谱采用 Hitachi 公司的 F4500 荧光光谱仪测量。衬底加热装置采用商用 的可连续调节温度的加热平台。

#### 3 结果与讨论

BODIPYs 的光物理性质受取代基所在中心 基团 BODIPY 的取代位置影响很大<sup>[17]</sup>。通过改 变取代基的位置,可以改变发射光谱范围,其光谱 范围可以实现从蓝光区到红光区的变化。选择不 同电学性质的取代基并且改变其取代位置, BODIPYs 可以展现出多种光物理性质。张镭 等<sup>[18]</sup>已经研究了 EnBOD 在甲苯溶液中的 ASE 性能。PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 3 种材料的分子 结构以及薄膜吸收光谱和荧光光谱如图 1 所示。



图 1 (a) 3 种 BODIPY 衍生物的分子结构; (b) 3 种 BODIPY 衍生物薄膜的吸收光谱和 PL 光谱。

Fig. 1 (a) Molecular structure of the molecules used. (b) Absorption and photoluminescence spectra of PhBOD (black line), NaBOD (red line) and EnBOD (blue line) films.

PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 显示出典型的 BODIPY 类材料的光物理性质,单吸收带具有较 小的光谱宽度,其荧光光谱与吸收光谱近似成镜 像。3 种材料的吸收光谱在紫外区有较明显的差 异 我们认为这是受到取代基的影响。吸收光谱 展现出取代基的吸收特性,苯、萘和蒽分别在 255 315 380 nm 处存在吸收峰。PhBOD 吸收光 谱的紫外区认为是  $S_0$ - $S_2$  跃迁; 在 504 nm 处的强 吸收峰认为是  $S_0$ - $S_1$  跃迁; 在 473 nm 处有弱的吸 收肩峰,可能与电子振动有关。NaBOD 和 EnBOD 的吸收光谱分为两个主要的吸收带,在紫外区的 350 366 389 nm 处有 3 个小吸收峰。我们认为 取代基电学性质和取代位置在影响中心基团 BODIPY 的同时,也会在化合物的特性中展现其 内在特性。萘和蒽在紫外区有自己的本征吸收 峰,作为取代基,其对应的 BODIPY 材料显示为这 3个小吸收峰。NaBOD 和 EnBOD 在可见光区的 吸收峰相似,在510 nm 附近有强吸收峰,在477 nm 处有一肩峰。

PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 的主要发光峰在 524 529 524 nm 附近。它们的荧光光谱谱线较 窄,与其吸收光谱近似为镜像图形。从吸收光谱 和荧光光谱可以看到斯托克斯位移较小,可能与 光冷却过程有关<sup>[19]</sup>。

将样品放入如图 2 所示的 ASE 实验光路中。



Fig. 2 Schematic diagram of ASE measurement

在不同的泵浦强度下,测得了 PhBOD、Na-BOD 和 EnBOD 薄膜的发射光谱,并进一步得到 了其光泵浦阈值特性,如图 3 所示。在低泵浦强 度下,得到与发射光谱相对应的绿光光谱;随着激 发光能量的不断增加,光谱逐步窄化。当泵浦强 度超过阈值后,ASE 光谱的 FWHM 急剧窄化,Ph-BOD 薄膜的 FWHM 由 49 nm 窄化到 5.7 nm。从 图 3(b) 的泵浦强度输出曲线可以看出 在泵浦强 度达到 ASE 阈值以后,PhBOD 薄膜的输出光强度 随着泵浦强度的增加呈现指数形式的增长,可以 得出 PhBOD 的阈值大约为 12.4 kW/cm<sup>2</sup>。同样 通过图 3(d) 和图 3(f) 得出 NaBOD 薄膜的阈值 为 4.55 kW/cm<sup>2</sup>,EnBOD 薄膜的阈值为 3.4 kW/ cm<sup>2</sup>。3 种材料都是阈值较低的有机激光增益介 质,可以进一步研究其 ASE 稳定性。

测试固态染料激光光稳定性的方法是用强泵 浦光重复泵浦样品的同一位置<sup>[20-21]</sup>,通过测试输 出光强度的衰减来评价材料的光稳定性,我们采 用这种方法来考察 3 种 BODIPY 类材料的 ASE 光稳定性。输出强度的衰减速率与泵浦光的频率 和强度有关,为了更加快速准确地区分 3 种材料 的 ASE 光稳定性差异,我们采用较高的脉冲频率 (40 Hz) 和高强度(242 kW/cm<sup>2</sup>)的泵浦光激励样 品,考察样品的 ASE 输出强度随泵浦光泵浦次数 的变化,结果如图 4 所示。





图 3 不同泵浦光强度下的 PhBOD(a)、NaBOD(c)、EnBOD(e) 的发射光谱,以及 PhBOD(b)、NaBOD(d)、EnBOD(f) 的发 射光谱强度和谱线半高全宽(FWHM)随泵浦光强度的变化。

Fig. 3 Emission spectra of PhBOD(a) , NaBOD(c) , EnBOD(e) under different pump intensities , and output emission intensity and FWHM of PhBOD(b) , NaBOD(d) , EnBOD(f) as a function of the pump intensity.



图 4 BODIPY 薄膜的归一化 ASE 输出强度随泵浦次数 的变化

Fig. 4 Normalized ASE output intensity as a function of the number of pump

以泵浦多次后的 ASE 输出光强度与初始数 值的比值作为衡量光稳定性的标准。PhBOD、Na-BOD 和 EnBOD 薄膜在泵浦 6 000 次后 输出强度 都保持在初始输出光强度的 50% 以上,在高频率 和高泵浦强度的情况下都保持了良好的光稳定 性。EnBOD 薄膜在经过 15 000 次泵浦后,ASE 输 出强度已经降到初始发光强度的 5%,而 PhBOD 和 NaBOD 则有较好的光稳定性,它们在经 15 000 次泵浦以后,分别为初始发射光强的 37.4% 和 44.6%;在经过 23 000 次和 28 000 次泵浦以后, ASE 输出强度都衰减到初始值的 17.5%。Ph-BOD 和 NaBOD 有着比 EnBOD 更好的光稳定性。 所制备的有机 ASE 器件即使经过封装,其增 益介质薄膜也会在一定程度上受到空气中水和氧 气的影响。由于水解反应和氧化作用,薄膜的发 光性能会逐渐劣化,ASE 阈值通常会增加。为了 考察 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄膜的环境稳定 性,我们将未加封装保护的 3 个样品存放在室温 大气环境下,对比放置 3 个月前后的样品的阈值, 得到的结果如图 5 所示。我们发现经过在大气环 境中放置 3 个月后,PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄 膜表现出良好的 ASE 环境稳定性,仍然具有明显 的 ASE 阈值,分别为 37,13,12.8 kW/cm<sup>2</sup>,是初 始状态的 2.99 2.85 3.76 倍,表明 PhBOD 和 Na-BOD 的 ASE 环境稳定性要好于 EnBOD。

较高的温度会导致有机薄膜的缺陷浓度和表面粗糙度增加<sup>[6 8]</sup>。作为增益介质,有机薄膜表面不平整会影响波导结构,另外在高温环境下激子容易猝灭,材料的发光和激光性能都会受到不利的影响。我们采用之前经环境稳定性实验后的样品,进一步考察材料的 ASE 热稳定性。采用可调温加热平台给样品连续加热,其中薄膜样品固定在平台的表面上。达到并保持在设定的温度以后,采用光泵浦方式激发样品,测试样品的 ASE 特

性。不同温度条件下的 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄膜的阈值特性曲线如图 6 所示。





Fig. 5 ASE output-pump intensity curves of PhBOD(a) , NaBOD(b) , EnBOD(c) samples as prepared and stored for 3 months.



- 图 6 不同温度下的 PhBOD(a)、NaBOD(b) 和 EnBOD(c) 薄膜的输入输出特性曲线,以及不同温度下样品阈值点附近的 归一化斜率(d)。
- Fig. 6 Output-pump intensity curves of PhBOD(a), NaBOD(b) and EnBOD(c) thin films under different temperature ,and normalized slope around threshold as a function of heating temperature (d).

我们测试了 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄膜 分别在 25 50 75 100 ℃下的 ASE 阈值。PhBOD 在 4 个温度下的 ASE 阈值分别是 37 47.7 53.8, 69.7 kW/cm<sup>2</sup>, NaBOD 为 13, 15.5, 35.6, 64.3 kW/ cm<sup>2</sup>。EnBOD 为 12.8,14.1,38.1,69.3 kW/cm<sup>2</sup>。 随着温度的升高,PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 薄膜 仍然可以观察到 ASE 现象。在高温 100 ℃ 时 3 种化合物的 ASE 阈值分别是室温下的 1.8 A.94, 5.41 倍。EnBOD 薄膜在高温情况下的 ASE 阈值 偏离室温值最大 其 ASE 热稳定性最差。通过阈 值特征曲线可以观察到 随着温度的上升 样品达 到阈值后的输出强度的增长存在差异。为了表征 这一变化 我们拟合了阈值特征曲线 引入了阈值 点附近切线斜率这一数据。如图 6(d) 所示, Ph-BOD 薄膜在不同温度下的阈值点附近的切线斜 率变化较小 表明其在 ASE 输出的非线性增长阶 段反应依然灵敏 ,ASE 热稳定性较好 ,而且与高 低温时阈值变化幅度所揭示的 ASE 热稳定性相 吻合。

以上结果表明 PhBOD 薄膜具有较好的 ASE 稳定性。为了研究 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 3 种材料 ASE 稳定性差异的原因 我们使用 Gaussian 09 软件计算了材料的基态结构,应用 DFT, hybrid functional B3LYP<sup>[22]</sup>和 6-311G(d) basis set<sup>[23]</sup> 得到优化的分子电荷分布,如图7所示。引入取 代基会对分子的中心基团 BODIPY 产生一定影 响。我们分析了3种 BODIPYs 的中心基团 BODIPY,逐一核对 BODIPY 键长和键角的变化, 发现引入取代基影响了 BODIPY 的空间结构,但 是3种 BODIPYs 的 BODIPY 基团的空间结构差 别不大 这一点从3种 BODIPYs 的吸收光谱和荧 光光谱与其他类的 BODIPYs 相类似可以得到佐 证。中心基团 BODIPY 通过空间位阻效应影响取 代基 ,C17 和 C25 对应的甲基影响了取代基的空 间位置 取代基的苯环不能与 BODIPY 基团的芳 香环平行,使得 BODIPYs 整个分子不能形成好的 共轭体系,直接影响到材料的物理化学性质。我 们用 GaussView 软件画出分子结构图,得到链接 BODIPY 和取代基的 C(3) — C(33) 键长 , PhBOD、 NaBOD 和 EnBOD 的 C(3) — C(33) 键长分别为 0.147 933 0.148 141 0.148 536 nm。3 种材料的 取代基与 BODIPY 基团链接键长差别不大。3 种 取代基和 BODIPY 基团都是刚性结构,共轭程度

大。我们主要考察了取代基与 BODIPY 基团的取 向。PhBOD 分子结构中二面角 C(4) —C(3) —C (33) —C(34) 为 101. 19°, NaBOD 的分子结构中 二面角 C(4) —C(3) —C(33) —C(34) 为 82. 32°, EnBOD 的分子结构中二面角 C(2) —C(3) —C (33) —C(35) 为 90. 52°。3 个分子中 PhBOD 的 取代基与 BODIPY 基团存在更好的平面性,整个 分子表现出更好的平面性。取代基与 BODIPY 基 团的共轭程度大 3 种 BODIPYs 中 PhBOD 表现出 较好的 ASE 稳定性可能与此相关联,即材料的 ASE 稳定性与其分子结构中各部分的共轭程度 有关。



图 7 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 分子的电荷分布。



材料分子结构中的电荷分布与其性能直接相 关<sup>[24-25]</sup> 图 7 所示的 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 的 分子内电荷分布 各个原子用绿色、深绿、红、深红 和黑色几种颜色表示原子从带正的 Mulliken 电荷 到带较多的负 Mulliken 电荷。考察链接 BODIPY 和取代基的 C(3) --C(33) 键的电荷分布 3 种 BODIPYs 的 C(3) 带有的 Mulliken 电荷分别为 (PhBOD 0.462 874)、(NaBOD 0.132 158) 和 (EnBOD, -0.029 893)。PhBOD 分子中的 BODIPY 基团相对取代基带有较多的正电荷。观察3种 材料的取代基,很明显看到 PhBOD 的取代基苯 基有很好的电荷分布对称性,而 NaBOD 和 En-BOD中的萘基和蒽基中的电荷分布显得无规 律。PhBOD 分子拥有更好的化学稳定性,材料 分子结构的化学稳定性很可能与材料的 ASE 稳 定性相关。

### 4 结 论

本文研究了3种氟硼二吡咯衍生物Ph-BOD、NaBOD和EnBOD的光物理性质和ASE稳 定性。3种BODIPY薄膜的初始ASE阈值分别 为12.4 *A.55 3.4* kW/cm<sup>2</sup>。在稳定性实验中3种 BODIPY薄膜表现出良好的ASE光稳定性、ASE 环境稳定性和 ASE 热稳定性。样品在高频率、 高强度光泵浦下的输出强度衰减较慢,在大气 环境下存放3个月仍然能够有比较低的 ASE 阈 值,在加温到 100 ℃时仍然具有 ASE 性能。通 过比较 PhBOD、NaBOD 和 EnBOD 的 ASE 稳定 性差异,发现 PhBOD 拥有较好的 ASE 稳定性。 进一步进行理论计算和分析,使用 Gaussian 09 软件计算出分子基态性质,发现材料的 ASE 稳 定性与其分子结构中各部分的共轭程度和分子 结构的化学稳定性有关。分子中各个基团的共 轭程度大、分子中 Mulliken 电荷分布对称性好, 则材料的 ASE 稳定性较好。

#### 参考文献:

- [1] HIDE F, SCHWARTZ B J, DÍAZ-GARCÍA M A, et al. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals [J]. Chem. Phys. Lett., 1996, 256(4-5):424-430.
- [2] TESSLER N, DENTON G J, FRIEND R H. Lasing from conjugated-polymer microcavities [J]. Nature, 1996, 382 (6593):695-697.
- [3] HIDE F, DÍAZ-GARCÍA M A, SCHWARTZ B J, et al. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials [J]. Science, 1996, 273(5283):1833-1836.
- [4] MCGEHEE M D, GUPTA R, VEENSTRA S, et al. Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer [J]. Phys. Rev. B, 1998, 58(11):7035-7039.
- [5] TURNBULL G A, KRAUSS T F, BARNES W L, et al.. Tuneable distributed feedback lasing in MEH-PPV films [J]. Synth. Met., 2001, 121(1-3): 1757-1758.
- [6] XIA R D, LAI W Y, LEVERMORE P A, et al. Low-threshold distributed-feedback lasers based on pyrene-cored starburst molecules with 1, 3, 6, 8-attached Oligo (9, 9-Dialkylfluorene) arms [J]. Adv. Funct. Mater., 2009, 19(17): 2844-2850.
- [7] XIA R, HELIOTIS G, CAMPOY-QUILES M, et al. Characterization of a high-thermal-stability spiroanthracenefluorenebased blue-light-emitting polymer optical gain medium [J]. J. Appl. Phys., 2005, 98(8):083101-1-7.
- [8] GUO K P, ZHANG Q, WANG F F, et al. . Deep-blue, low-threshold amplified spontaneous emitting and high thermal stability binaphthyl derivates [J]. Phys. Status Solidi A, 2014, 211(10):2372-2377.
- [9] BERGMANN A, HOLZER W, STARK R, et al. Photophysical characterization of pyrromethene dyes in solid matrices of acrylic copolymers [J]. Chem. Phys., 2001, 271(1-2): 201-213.
- [10] AMAT-GUERRI F, LIRAS M, CARRASCOSO M L, et al. Methacrylate-tethered analogs of the laser dye PM567-synthesis, copolymerization with methyl methacrylate and photostability of the copolymers [J]. Photochem. Photobiol., 2003, 77(6):577-584.
- [11] COSTELA A, GARCÍA-MORENO I, SASTRE R. Polymeric solid-state dye lasers: recent developments [J]. Phys. Chem. Chem. Phys. ,2003, 5(21):4745-4763.
- [12] 王尉谦,秦亮,林涛,等. F8BT: P3HT 共混薄膜放大自发辐射的温度效应 [J]. 发光学报, 2016, 37(8): 973-978.
   WANG W Q, QIN L, LIN T, et al.. Temperature dependence of amplified spontaneous emission from blend film of F8BT and P3HT [J]. Chin. J. Lumin., 2016, 37(8): 973-978. (in Chinese)
- [13] DUARTE F G. Tunable Laser Applications [M]. 2nd ed. England: Taylor & Francis Group , 2008.
- [14] ULRICH G , ZIESSEL R , HARRIMAN A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed [J]. Angew. Chem. Int. Ed. , 2008, 47(7): 1184–1201.
- [15] GUGGENHEIMER S C, BOYER G H, THANGARAJ K, et al. Efficient laser action from two cw laser-pumped pyrromethene-BF, complexes [J]. Appl. Opt., 1993, 32(21): 3942-3943.
- [16] SUNAHARA H, URANO Y, KOJIMA H, et al. Design and synthesis of a library of BODIPY-based environmental polarity sensors utilizing photoinduced electron-transfer-controlled fluorescence ON/OFF switching [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(17): 5597-5604.
- [17] LOUDET A, BURGESS K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties [J]. Chem. Rev., 2007, 107(11): 4891-4932.

- [18] 张镭,杨杨,高劼超,等. 有机材料 EnBOD 的放大自发发射性能研究 [J]. 发光学报,2015,36(6):661-665. ZHANG L,YANG Y,GAO J C, et al.. Study on amplified spontaneous emission properties of EnBOD material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015,36(6):661-665. (in Chinese)
- [19] BARTHOLOMEW J L, DEBARBER P A, HEEG B, et al. Development of an organic dye solution for laser cooling by anti-Stokes fluorescence [J]. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2001, 667: G1.7-I-6.
- [20] CLARK J L , RUMBLES G. Laser cooling in the condensed phase by frequency up-conversion [J]. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 76(12): 2037-2040.
- [21] COSTELA A, GARCÍA-MORENO I, AGUA D D, et al. . Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices [J]. J. Appl. Phys. , 2007, 101(7):073110-1-11.
- [22] YANG W T, PARR R G, LEE C. Various functionals for the kinetic energy density of an atom or molecule [J]. Phys. Rev. A, 1986, 34(6): 4586-4590.
- [23] HAY P J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms [J].
   J. Chem. Phys. , 1977, 66(10): 4377-4384.
- [24] WIDANY J, FRAUENHEIM T, KÖHLER T, et al. Density-functional-based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for B, N, BN, BH, and NH [J]. Phys. Rev. B, 1996, 53(8):4443-4452.
- [25] OXGAARD J, TENN W J, NIELSEN R J, et al. Mechanistic analysis of iridium heteroatom C—H activation: evidence for an internal electrophilic substitution mechanism [J]. Organometallics, 2007, 26(7): 1565–1567.



吕晨曦(1985 -),男,吉林长春人, 硕士研究生 2008 年于吉林大学获 得学士学位,主要从事有机光电子 学方面的研究。 E-mail: iori\_abc @163.com

林杰(1981 -) ,男 ,河南新野人, 博士, 副研究员,2011 年于中国科学院长春 光学精密机械与物理研究所获得博士 学位,主要从事有机半导体激光方面 的研究。

E-nail: linj@ ciomp. ac. cn



杨杨(1981 -),男,河北保定人,博 士,讲师,2013年于中国科学院长 春光学精密机械与物理研究所获得 博士学位,主要从事有机荧光染料 和荧光探针的研究。

E-mail: yangyang-000@163.com