

萤火虫酮式氧化荧光素衍生物电子传输性质的理论研究

闵春刚¹ 冷艳² 杨喜昆¹ 黄绍军¹ 王绍华¹ 任爱民³

(¹ 昆明理工大学分析测试研究中心, 云南 昆明 650093; ² 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650093;)

³ 吉林大学理论化学研究所理论化学计算国家重点实验室, 吉林 长春 130023

摘要 通过密度泛函理论(DFT)MPW3PBE 泛函,对甲基、甲氧基、氰基、氟原子、氨基及硝基取代的萤火虫生物发光底物酮式氧化荧光素进行了全优化。计算了它们的电离能(IP)、电子亲和势(EA)、空穴抽取能(HEP)、电子抽取能(EEP)、空穴和电子重组能(λ),评估了它们的空穴和电子传输能力。用含时密度泛函理论(TDDFT)MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算了吸收光谱,优化了最低单重激发态 S_1 ,最终研究了它们的荧光光谱。理论计算结果表明,KNH₂ 可以作为空穴传输材料,KNO₂、KCN、KF、KOCH₃、KNH₂ 和 KCH₃ 可以作为电子传输材料。此外,通过空穴和电子重组能及发射光谱的计算发现,所有化合物的发射跃迁都是禁阻的,因此这些化合物不能作为发光层材料。

关键词 光谱学;空穴和电子传输;密度泛函理论;萤火虫酮式氧化荧光素;重组能;发射光谱

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.1230002

Theoretical Investigation of Electron Transport Properties for Firefly Keto-Form Oxyluciferin Derivatives

Min Chungang¹ Leng Yan² Yang Xikun¹ Huang Shaojun¹ Wang Shaohua¹ Ren Aimin³

¹ Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology,

Kunming, Yunnan 650093, China

² Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming, Yunnan 650093, China

³ State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,

Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China

Abstract The density functional theory (DFT) with the MPW3PBE functionality is used to optimize the firefly keto-form oxyluciferin with the substitution of methyl, methoxy, cyano, fluoride, amino and nitro groups. Based on the optimized molecular structures, the ionization potentials (IP), electron affinities (EA), hole extraction potentials (HEP), electron extraction potentials (EEP), as well as the hole and electron reorganization energy (λ) are calculated to investigate the hole and electron transport properties. The electronic absorption spectra, the lowest excited singlet state S_1 and the fluorescence spectra of firefly keto-form oxyluciferin derivatives are calculated by the time dependent density functional theory (TDDFT) MPW3PBE/6-31+G(d) method. The results show that KNH₂ can be used as hole-transport materials, KNO₂, KCN, KF, KOCH₃, KNH₂ and KCH₃ can be used as electron transport materials.

Key words spectroscopy; hole and electron transport; density functional theory; firefly keto-form oxyluciferin; reorganization energies; emission spectrum

OCIS codes 300.1030; 300.2140; 300.6210

收稿日期: 2014-06-25; 收到修改稿日期: 2014-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(21473071, 21173099, 21363012, 51363012, 51374117)、国家 973 计划(2013CB834801)、高校基础科学研究专项、云南省教育厅科学研究基金(2012Y545)、昆明理工大学人才培养基金(KKSY201232040)、吉林大学理论化学计算国家重点实验室开放课题

作者简介: 闵春刚(1980—),男,博士,副教授,主要从事量子化学方面的研究。E-mail: minchungang@163.com

1 引 言

近年来,多层有机电致发光器件(OLED)在新一代彩色平板显示设备,如数码相机、移动电话、摄像机等领域展现出良好的性能^[1-7]。小分子有机电致发光器件通常由电子传输层、发光层和空穴传输层组成,它们的光电性质取决于材料的最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)能级、合适的电子和空穴迁移率等因素^[8-10]。尽管通过使用多层器件及掺杂等手段,已经得到了发光效率很高的有机电致发光材料,但到目前为止人们仍在寻找新材料,希望最终实现控制发光颜色、调节电子和空穴传输能力的目的^[11]。而在新材料的寻找过程中,往往忽略了发光效率很高的生物发光分子,如萤火虫的发光效率为 $41.0\% \pm 7.4\%$ ^[12]。但到目前为止生物发光体的形式还不确定,早期人们认为激发态酮式氧化荧光素(KET)发出红光,烯醇式氧化荧光素(ENO)发出黄绿光^[13]。近年的研究表明,只存在KET时也能发出多种颜色的光^[14-16]。以前对KET和ENO及羟基被氟原子和甲氧基取代的衍生物的光电性质进行了研究,发现除氟原子取代的酮式氧化荧光素相似物外都具有电子传输层和发光层材料的双重功能^[17]。同时也发现,其空穴传输能力比较差,不适合作为空穴传输材料。这些不利因素成为进一步设计研究此类型的萤火虫氧化荧光素衍生物的动力。本文研究中保留KET的羰基,对羟基和氢原子分别采用甲基(CH₃)、甲氧基(OCH₃)、

氰基(CN)、氟原子(F)、氨基(NH₂)、硝基(NO₂)进行取代,希望通过对这些衍生物的研究提升此类化合物的电子和空穴传输能力,最终发现具有电子和空穴传输双重功能的材料。

2 计算方法

酮式氧化荧光素和烯醇式氧化荧光素的结构如图1所示。在萤火虫酮式氧化荧光素的基础上,保持苯并噻唑环和噻唑环的主体结构不变,用不同的取代基取代图2中R位置的氢原子和羟基,设计了6种酮式氧化荧光素衍生物 KCH₃、KOCH₃、KCN、KF、KNH₂ 和 KNO₂。采用 Gaussian 09 程序包^[18]中的 MPW3PBE/6-31+G(d)方法对所研究化合物的基态、阳离子态和阴离子态几何结构进行优化,以便获得稳定点结构及单点能。以这些数据为基础,通过文献[8, 11]中介绍的方法计算得到所研究化合物的电离能(IP)、电子亲和势(EA)、空穴抽取能(HEP)、电子抽取能(EEP)、重组能(λ)、最高占据轨道、最低非占据轨道和能隙(ΔE_{H-L})。采用含时密度泛函(TDDFT)MPW3PBE/6-31+G(d)方法优化了这些化合物的激发态几何结构。在优化基态和激发态几何结构的基础上,采用相同的泛函和基组计算了所研究化合物的吸收和发射光谱。这种方法和基组被证实适用于此类分子^[17, 19]。

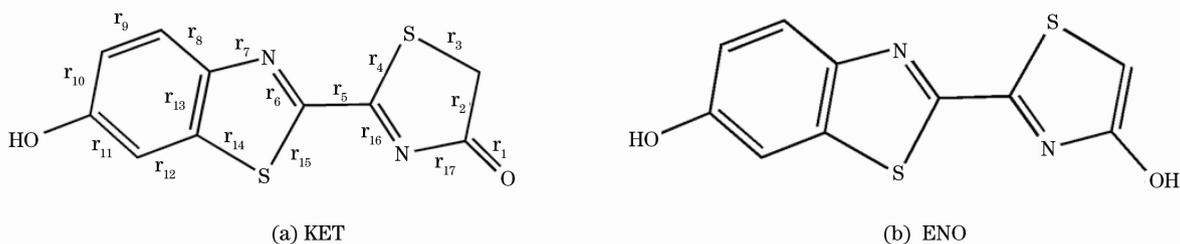


图1 (a)酮式氧化荧光素 KET 和(b)烯醇式氧化荧光素 ENO 的结构

Fig.1 Structures of (a) keto-form oxyluciferin KET and (b) enol-form oxyluciferin ENO

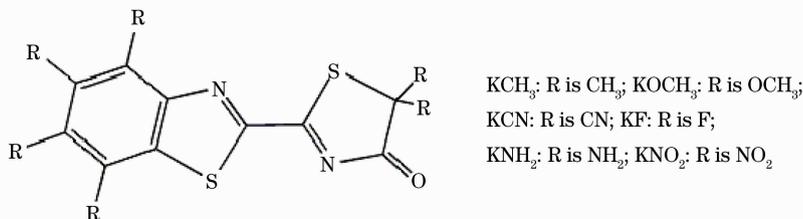


图2 体系的化学结构

Fig.2 Chemical structures of the studied systems

3 结构与讨论

3.1 基态几何结构

表 1 所示为 MPW3PBE/6-31+G(d) 方法得到的 6 种取代基取代的酮式氧化荧光素衍生物的重要几何参数。由表 1 可知,取代基不同,各化合物中的键长相对于母体 KET 明显不同,如 KNO_2 中的 r_2 伸长了 0.005 nm, KOCH_3 、 KCN 和 KF 中的 r_2 键长分别伸长了 0.003、0.008 和 0.003 nm, KCH_3 、 KOCH_3 、 KCN 和 KNH_2 中的 r_3 键长则分别伸长了

表 1 MPW3PBE/6-31+G(d) 方法得到的研究体系的重要键长(nm)和二面角(°)

Table 1 Selected important bond lengths (nm) and dihedral angles (°) of the studied systems obtained by MPW3PBE /6-31+G(d) method

Parameter	KET ^[17]	KCH_3	KOCH_3	KCN	KF	KNH_2	KNO_2
r_1	0.121	0.121	0.121	0.119	0.120	0.122	0.120
r_2	0.154	0.155	0.157	0.162	0.157	0.156	0.159
r_3	0.181	0.184	0.187	0.184	0.183	0.184	0.179
r_4	0.176	0.175	0.175	0.176	0.177	0.176	0.177
r_5	0.145	0.145	0.145	0.146	0.145	0.144	0.146
r_6	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.131	0.130
r_7	0.137	0.137	0.137	0.136	0.136	0.136	0.136
r_8	0.140	0.141	0.142	0.141	0.141	0.142	0.140
r_9	0.138	0.140	0.140	0.140	0.138	0.140	0.138
r_{10}	0.141	0.143	0.141	0.142	0.141	0.142	0.140
r_{11}	0.139	0.140	0.140	0.141	0.139	0.141	0.139
r_{12}	0.139	0.140	0.139	0.140	0.139	0.139	0.140
r_{13}	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142	0.142
r_{14}	0.174	0.174	0.173	0.173	0.173	0.173	0.173
r_{15}	0.176	0.175	0.175	0.175	0.176	0.176	0.176
r_{16}	0.129	0.130	0.130	0.129	0.129	0.130	0.129
r_{17}	0.140	0.140	0.139	0.139	0.139	0.138	0.140
RMS		0.0012	0.0019	0.0023	0.0011	0.0015	0.0015
Dihedral angle	179.99	179.90	179.06	179.99	179.99	179.95	179.77

3.2 前线分子轨道

图 3 和表 2 给出了研究化合物的 HOMO 和 LUMO 轨道的电子密度三维透视图及不同片段对 HOMO、LUMO 轨道贡献的局部态密度分析。如图 3 和表 2 所示,除 KNO_2 外,化合物的 HOMO 轨道电子云主要位于苯并噻唑环上,羰基氧对轨道的贡献很小,几乎为零。 KNO_2 的 HOMO 轨道电子云主要位于噻唑环上,羰基氧对轨道的贡献达到 3.4%,这可能是因为硝基的吸电子效应较强。LUMO 轨道与 HOMO 轨道比较发现,除 KNO_2 外,苯并噻唑环对电子云的贡献减小,相应的噻唑环和羰基氧对 LUMO 轨道的贡献增大。在 KNO_2 中情况正好相反,噻唑环和羰基氧对 LUMO 轨道的贡献减小,而苯并噻唑环的贡献增大。

0.003、0.006、0.003 和 0.003 nm。这些键长的明显变化,最终导致所研究化合物和母体 KET 间的均方根(RMS)偏离很大, KCH_3 、 KOCH_3 、 KCN 、 KF 、 KNH_2 和 KNO_2 与 KET 间的 RMS 分别为 0.0012、0.0019、0.0023、0.0011、0.0015 和 0.0015 nm。此外,所研究化合物与 KET 相同,主体结构基本保持同一平面上(二面角为 $179.06^\circ \sim 179.99^\circ$)。以上结果表明,所研究化合物主体结构的平面性很好,但各键键长与 KET 相比变化较大。

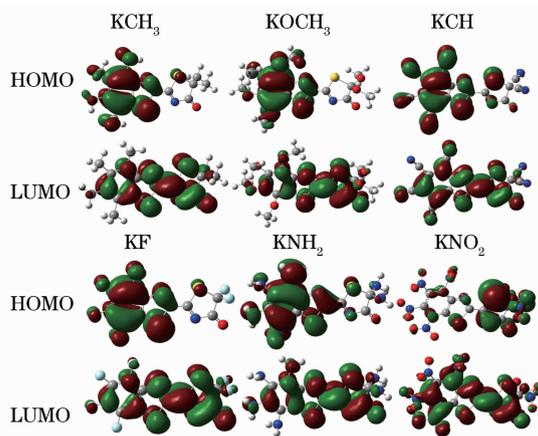


图 3 HOMO 和 LUMO 轨道电子云密度分布图
Fig. 3 Electron density distributions of HOMO and LUMO orbitals of the studied systems

表 2 化合物中不同片段对 HOMO 和 LUMO 轨道的贡献(%)

Table 2 Contribution of electron density for the studied compounds (%)

Compound	Benzothiazole ring		Thiazoline ring		O		R group	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
KCH ₃	86.94	23.67	1.84	26.11	0.00	2.22	11.21	47.99
KOCH ₃	91.97	72.76	0.53	19.41	0.01	2.53	7.49	5.30
KCN	61.37	45.59	11.04	24.81	0.59	3.16	27.00	26.44
KF	79.11	47.12	1.66	38.50	0.00	9.03	19.23	5.35
KNH ₂	85.32	89.13	2.51	8.16	0.13	1.11	12.04	1.60
KNO ₂	21.78	41.11	54.40	39.77	3.40	1.82	20.42	17.30

化合物的 HOMO 和 LUMO 轨道能量值及能隙(ΔE_{H-L})如表 3 所示, HOMO 和 LUMO 能量值的顺序分别为 $KNH_2 > KOCH_3 > KCH_3 > KET > KF > KCN > KNO_2$, $KNO_2 < KCN < KF < KOCH_3 < KET < KCH_3 < KNH_2$ 。化合物 KNH_2 和 KCH_3 中氨基和甲基的取代使 HOMO 和 LUMO 轨道能量相对于母体 KET 增加, 由此推断 KNH_2 和 KCH_3 的 IP 和 EA 值低于 KET。 $KOCH_3$ 中甲氧基的取代使 HOMO 和 LUMO 值分别增加和降低,

由此使能隙变小, 有利于阴、阳离子的形成。而对于硝基、氰基及氟原子这些吸电子基团取代的化合物 KNO_2 、 KCN 、 KF , 结果恰好相反, 其 HOMO 和 LUMO 轨道能量值均减小。因此可以通过调节 R 位置的取代基获得具有不同性质的有机电致发光材料。此外, 所有化合物的 LUMO 轨道能量均小于具有多重功能的二均三甲苯硼[对-4,4'-联苯-氮苯(1-萘)](BNPB)的 LUMO 轨道能量(-2.03 eV)^[20], 说明这些化合物都具有良好的电子传输能力。

表 3 HOMO、LUMO 轨道能量及能隙(eV)

Table 3 HOMO and LUMO energies and HOMO-LUMO gaps of the studied compounds (eV)

Compound	KET ^[17]	KCH ₃	KOCH ₃	KCN	KF	KNH ₂	KNO ₂
E_{HOMO}	-6.73	-6.44	-6.08	-9.05	-7.75	-5.57	-9.13
E_{LUMO}	-3.07	-2.88	-3.16	-5.35	-4.19	-2.65	-5.40
ΔE_{H-L}	3.66	3.56	2.92	3.70	3.56	2.92	3.73

3.3 电离能、电子亲和势和重组能

电离能和电子亲和势是衡量有机电致发光材料空穴和电子传输能力的重要指标。如表 4 所示, 其绝热电离能和绝热电子亲和势的顺序分别为 $KNH_2 < KOCH_3 < KCH_3 < KET < KF < KNO_2 < KCN$ 和 $KNO_2 > KCN > KF > KOCH_3 > KET > KNH_2 > KCH_3$ 。化合物 KNH_2 和 KCH_3 的电离能小于 KET, 说明氨基和甲基的取代可以微调空穴传输能力。特别是 KNH_2 , 其 IP(a) 值仅为 6.27 eV, 小于出色的多功能材料 BNPB 的电离能(6.37 eV)^[20]。化合物

KNO_2 、 KCN 及 KF 中吸电子基团的引入使其电离能和电子亲和势都大于 KET, 说明这些吸电子基团的引入增强了这些化合物接受电子的能力。此外, 与已经实验证实的出色的多功能材料 BNPB 比较(EA: 1.16 eV)^[20]发现, 它们的电子传输性能均优于 BNPB, 即可作为电子传输材料使用。为了定性地表示空穴和电子迁移速率的大小, 计算了空穴重组能(λ_{hole})和电子重组能($\lambda_{electron}$)^[21-22]。如表 4 所示, 化合物 KCH_3 和 KCN 中 R 基团的取代改善了空穴和电子传输速率, 但同时使空穴和电子

表 4 化合物的电离能、电子亲和势、抽取能和重组能(eV)

Table 4 Ionization potentials, electron affinities, extraction potentials and reorganization energies for the studied compounds (eV)

	IP(v)	IP(a)	HEP	EA(v)	EA(a)	EEP	λ_{hole}	$\lambda_{electron}$
KET ^[17]	8.36	8.20	8.02	1.55	1.79	2.02	0.34	0.47
KCH ₃	7.91	7.80	7.66	1.46	1.69	1.90	0.25	0.44
KOCH ₃	7.54	7.05	6.63	1.76	2.06	2.32	0.91	0.56
KCN	10.37	10.32	10.28	4.03	4.22	4.41	0.09	0.38
KF	9.42	9.24	9.04	2.63	2.88	3.12	0.38	0.49
KNH ₂	7.04	6.27	6.03	1.24	1.75	1.99	1.01	0.75
KNO ₂	10.49	10.29	9.83	4.09	4.34	4.61	0.66	0.52

传输的平衡性减弱(差值为 0.19 eV 和 0.29 eV)。以上结果表明,与 KET 相比,KOCH₃、KF、KNH₂、KNO₂ 的空穴和电子传输速率减慢,KCH₃ 和 KCN 的空穴和电子传输平衡性减弱,因此这些化合物都

不适合作为发光层材料。

3.4 吸收和发射光谱

TDDFT MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算得到的吸收光谱、振子强度及主要跃迁组成如表 5

表 5 TDDFT MPW3PBE/6-31+G(d)方法计算得到的吸收光谱、振子强度及主要跃迁组成
Table 5 Absorption spectra, oscillator strengths and main configuration obtained by TDDFT MPW3PBE/6-31+G(d) method

Compound	Electronic transition	Wavelength /nm	Oscillator strength f	Main configuration
KCH ₃	S ₀ →S ₁	406.17	0.0293	HOMO-1→LUMO(-0.11839) HOMO→LUMO(0.69294)
	S ₀ →S ₂	373.20	0.0004	HOMO-3→LUMO(0.69525)
	S ₀ →S ₃	352.24	0.5412	HOMO-2→LUMO(0.18725) HOMO-1→LUMO(0.66573) HOMO→LUMO(0.11357)
KOCH ₃	S ₀ →S ₁	509.76	0.0500	HOMO→LUMO(0.70126)
	S ₀ →S ₂	450.68	0.0050	HOMO-2→LUMO(0.66707) HOMO-1→LUMO(-0.20296)
	S ₀ →S ₃	372.77	0.4576	HOMO-3→LUMO(-0.10172) HOMO-2→LUMO(0.19794) HOMO-1→LUMO(0.65977)
KCN	S ₀ →S ₁	401.00	0.0003	HOMO-3→LUMO(0.68311) HOMO-3→LUMO+1(0.10536) HOMO-3→LUMO+2(0.11544)
	S ₀ →S ₂	381.49	0.0185	HOMO-1→LUMO(0.15717) HOMO→LUMO(0.67010)
	S ₀ →S ₃	362.97	0.0891	HOMO-2→LUMO(0.58852) HOMO-1→LUMO(0.36700)
	S ₀ →S ₄	344.76	0.4741	HOMO-2→LUMO(-0.34097) HOMO-1→LUMO(0.56761) HOMO→LUMO(-0.17794) HOMO→LUMO+2(-0.13062)
KF	S ₀ →S ₁	404.73	0.0002	HOMO-2→LUMO(0.69537) HOMO-2→LUMO+1(-0.10812)
	S ₀ →S ₂	404.01	0.0240	HOMO-1→LUMO(0.10533) HOMO→LUMO(0.69522)
	S ₀ →S ₃	342.46	0.1234	HOMO-3→LUMO(0.65532) HOMO-1→LUMO(-0.24349)
KNH ₂	S ₀ →S ₁	498.20	0.1306	HOMO-1→LUMO(-0.16345) HOMO→LUMO(0.68530)
	S ₀ →S ₂	394.80	0.3383	HOMO-2→LUMO(-0.34297) HOMO-1→LUMO(0.59929) HOMO→LUMO(0.12760)
	S ₀ →S ₃	372.38	0.1508	HOMO-2→LUMO(0.60551) HOMO-1→LUMO(0.32457) HOMO→LUMO(0.10790)
KNO ₂	S ₀ →S ₁	404.98	0.0021	HOMO-2→LUMO(0.61770) HOMO-2→LUMO+1(-0.18948) HOMO→LUMO(-0.21906)
	S ₀ →S ₂	389.57	0.0149	HOMO-2→LUMO(0.21195) HOMO→LUMO(0.65747)
	S ₀ →S ₃	360.34	0.0987	HOMO-3→LUMO(0.66014) HOMO-1→LUMO(0.14944) HOMO-1→LUMO+1(-0.11695)
	S ₀ →S ₄	355.63	0.2432	HOMO-5→LUMO(0.18769) HOMO-3→LUMO(-0.14178) HOMO-1→LUMO(0.61121) HOMO-1→LUMO+1(0.11588)

所示。除 KNH_2 外,其他化合物的 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_2$ 所对应的振子强度都很小,也就是说它们的 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_2$ 跃迁是禁阻的。 KCH_3 、 KOCH_3 和 KF 的最大吸收峰分别为 352.24、372.77 和 342.46 nm,所对应的跃迁是 $S_0 \rightarrow S_3$ 。 KCN 和 KNO_2 的最大吸收峰分别为 344.76 nm 和 355.63 nm,所对应的跃迁为 $S_0 \rightarrow S_1$,与 KET 相比分别蓝移了 26.13 nm 和

15.26 nm。化合物的最大吸收峰顺序为 $\text{KF} < \text{KCN} < \text{KCH}_3 < \text{KNO}_2 < \text{KOCH}_3 < \text{KNH}_2$ 。

为了验证 3.3 节得到的结论,在激发态优化几何的基础上,用 TDDFT MPW3PBE/6-31+G(d) 方法计算了发射光谱。如表 6 所示,所有化合物发射光谱所对应的振子强度都很小,即对应的跃迁是禁阻的,进一步证实了重组能的结论。

表 6 化合物的发射波长、振子强度、主要跃迁轨道及跃迁系数

Table 6 Emission wavelengths, oscillator strengths, dominant transition orbitals and coefficients calculated for the studied compounds

Compound	Wavelength /nm	Oscillator strength f	Main configuration
KCH_3	496.59	0.0144	HOMO \rightarrow LUMO(-0.70400)
KOCH_3	766.94	0.0189	HOMO \rightarrow LUMO(0.70620)
KCN	-	-	-
KF	631.69	0.0002	HOMO \rightarrow LUMO(0.70121)
KNH_2	1133.61	0.0042	HOMO \rightarrow LUMO(0.70529)
KNO_2	684.18	0.0054	HOMO \rightarrow LUMO(0.68099)
			HOMO \rightarrow LUMO+1(-0.13361)

4 结 论

研究了甲基、甲氧基、氰基、氟原子、氨基和硝基取代的萤火虫酮式氧化荧光素的结构和光电性质。理论计算结果表明, KNH_2 等具有给电子基的化合物与 KNO_2 、 KCN 等具有吸电子基的化合物相比,IP、EA、 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 值更小。 KNH_2 的 IP(a) 值小于常用作多功能材料的 BNPB 分子,说明 KNH_2 可以作为空穴传输材料。而 KNO_2 、 KCN 、 KF 、 KOCH_3 、 KNH_2 和 KCH_3 的 EA(a) 和 E_{LUMO} 值都大于 BNPB 分子,说明这些物质可以作为电子传输材料,即 KNH_2 既可以作为空穴传输材料又可以作为电子传输材料。此外,通过空穴和电子重组能及发射光谱的计算发现, KOCH_3 、 KF 、 KNH_2 、 KNO_2 的空穴和电子传输速率较低, KCH_3 和 KCN 的空穴和电子传输的平衡性较差,且所有化合物的发射跃迁都是禁阻的,因此这些化合物不能作为发光层材料。

参 考 文 献

- 1 P Peumans, A Yakimov, S R Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(7): 3693-3723.
- 2 C D Dimitrakopoulos, P R L Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics [J]. Advanced Materials, 2002, 14(2): 99-117.
- 3 Chen Yingcong, Wen Shangsheng, Wu Yuxiang. Thermal analysis for LED chip on board package based on plastic radiator without substrate [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(8): 0823005.

- 陈颖聪, 文尚胜, 吴玉香. 基于塑料散热器无基板上芯片封装的 LED 热分析[J]. 光学学报, 2013, 33(8): 0823005.
- 4 Yang Huishan. Fabrications of white organic light-emitting device based on fluorescent sub-monolayer combine with phosphorescent doping layer [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0323005.
- 杨惠山. 荧光亚单层结合磷光掺杂层制备白色有机发光器件 [J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0323005.
- 5 Lu Haiping, Liu Weiqi, Kang Yusi, *et al.*. Design of compact optical system in panoramic three-dimensional head mounted display [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0522002.
- 卢海平, 刘伟奇, 康玉思, 等. 全景三维立体头盔显示光学系统设计 [J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0522002.
- 6 Sun Xiangyang, Zhang Guoyu, Duan Jie, *et al.*. Design of star charts simulator for high-precision star simulator [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0523001.
- 孙向阳, 张国玉, 段洁, 等. 高精度星模拟器目标标准源设计 [J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0523001.
- 7 Shen Su, Pu Donglin, Hu Jin, *et al.*. Fabrication of microlens arrays based on spatial light modulator [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(3): 0316003.
- 申溯, 浦东林, 胡进, 等. 一种基于空间光调制器的微透镜阵列制备技术 [J]. 中国激光, 2012, 39(3): 0316003.
- 8 L Y Zou, A M Ren, J K Feng, *et al.*. Structural, electronic and optical properties of phenol-pyridyl boron complexes for light-emitting diodes [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109(7): 1419-1429.
- 9 Z R Chen, W H Yu, Q Li. Charge transport properties of tetrabenz[a,c,h,j]-anthracene derivatives [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2012, 31(6): 851-856.
- 10 Jian Lei, Tan Yingxiong, Li Quan, *et al.*. Charge transport properties of truxene derivatives molecules [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(18): 183101.
- 蹇磊, 谭英雄, 李权, 等. 吐昔烯衍生物分子的电荷传输性质 [J]. 物理学报, 2013, 62(18): 183101.
- 11 Z L Zhang, L Y Zou, A M Ren, *et al.*. Theoretical studies on the electronic structures and optical properties of star-shaped triazatruxene/heterofluorene co-polymers [J]. Dyes and

- Pigments, 2013, 96(2): 349–363.
- 12 Y Ando, K Niwa, N Yamada, *et al.*. Firefly bioluminescence quantum yield and colour change by pH-sensitive green emission [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(1): 44–47.
 - 13 E H White, E Rapaport, H H Seliger, *et al.*. The chemi- and bioluminescence of firefly luciferin: An efficient chemical production of electronically excited states [J]. *Bioorganic Chemistry*, 1971, 1(s1-2): 92–122.
 - 14 B R Branchini, M H Murtiashaw, R A Magyar, *et al.*. Yellow-green and red firefly bioluminescence from 5, 5-dimethyloxyluciferin [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(10): 2112–2113.
 - 15 T Hirano, Y Hasumi, K Ohtsuka, *et al.*. Spectroscopic studies of the light-color modulation mechanism of firefly (beetle) bioluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2385–2396.
 - 16 Y J Liu, L DeVico, R Lindh. *Ab initio* investigation on the chemical origin of the firefly bioluminescence [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2008, 194(2-3): 261–267.
 - 17 Min Chungang, Leng Yan, Yang Xikun, *et al.*. Electronic structures and photophysical properties of firefly oxyluciferin and derivatives [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(3): 564–569.
 - 闵春刚, 冷艳, 杨喜昆, 等. 萤火虫氧化荧光素及其衍生物的电子结构和光物理性质[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(3): 564–569.
 - 18 M J Frisch, G W Trucks, H B Schlegel, *et al.*. Gaussian 09, Revision A.02 [M]. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
 - 19 C G Min, Y Leng, X K Yang, *et al.*. TD-DFT accuracy in determining excited-state structures and fluorescence spectra of firefly emitter [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(5): 982–985.
 - 20 X Li, X Wang, J Gao, *et al.*. Theoretical study on a multifunctional electroluminescent molecule Mes₂B [p-4, 4'-biphenyl-Nph(1-naphthyl)] [J]. *Chemical Physics*, 2006, 326(2-3): 390–394.
 - 21 S F Nelson, F J Blomgren. Estimation of electron transfer parameters from AM1 calculations [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(20): 6551–6559.
 - 22 G R Huthison, M A Ratner, T I Marks. Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effect [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2339–2350.

栏目编辑：吴秀娟