arXiv:2301.01927v1 [physics.optics] 5 Jan 2023

利用掺杂分子晶体实现可见光波段与微波波段的同时相干辐射

吴浩,[†,‡,§] 李彤,[†,‡,§] 尹章齐,[†] Jiyang Ma,[*,†,‡] 姚旭日,[†,‡] 张波,[†,‡] Mark Oxborrow 和赵青[†,‡]

†量子技术研究中心与先进光电子量子架构与测量重点实验室（教育部），北京理工大学物理学院，中国北京 *100081*

‡北京量子信息科学研究院，中国北京 *100193*

¶伦敦帝国理工学院材料系，英国伦敦南肯辛顿 *SW7 2AZ*

§这些作者贡献相同：吴浩、李彤

电子邮箱：mjy@bit.edu.cn

摘要

利用非平衡量子系统（即增益介质）的受激发射实现的相干光源，已被证明对于推动基础研究和工程发展不可或缺。随着需求不断增长，这类相干光源的工作电磁波段也日益丰富。然而，单台台式相干光源要借助单一增益介质同时产生多个波段的辐射，尤其是这些波段相距甚远时，仍面临巨大挑战。在此，我们提出一种机制，可同时实现受激

辐射在可见光和微波波段的发射，即在环境条件下实现激光发射和微波激射；该机制利用掺杂于*p*-三联苯中的并五苯分子的光激发单重态和三重态。通过观测用于实现1.45吉赫兹微波激射的并五苯掺杂*p*-三联苯晶体在645纳米处的放大自发辐射（ASE），验证了这一可能性；其线宽窄至约1纳米，且放大自发辐射的阈值比已报道的微波激射阈值低20倍，进一步印证了这一点。通过适当调整泵浦光偏振与并五苯跃迁偶极矩的相对取向，可以优化基于并五苯的多波段相干光源的整体阈值。我们的工作不仅展现了立即实现多波段相干光源的巨大前景，也为多个频域中的量子光学基础研究建立了一个引人入胜的固态平台。

引言

能够产生相干电磁辐射的相干光源，是推动物理、环境和生物科学领域诸多突破的关键要素。实现相干电磁辐射的一种成熟方法，是利用电磁场与物质相互作用[1]所诱导的受激发射过程。自受激发射现象被发现以来，覆盖紫外线至近红外区域的光学激光器，以及它们的先驱和微波对应物——脉泽，已成为电信、[2]计量学、[3,4]传感、[5–7]加工[8]和量子信息[9,10]等应用中不可或缺的相干光源。此外，近期太赫兹[11]和X射线[12]激光器的发展，也为天文观测、光谱学和结构生物学带来了令人期待的前景。丰富多样的应用需要能够在从微波到X射线这一极宽电磁波谱范围内工作的不同相干光源。尽管这些相干光源的基本机制相同（即受激发射），

但它们在实际实现时所采用的组件、结构和尺度截然不同，因此迄今为止，在实验台上用单一光源同时产生分属相距甚远的波段的相干辐射，仍无法实现。

由具有非简并能级的量子系统构成的增益介质，是决定受激发射辐射波长的核心，因此对实现多波段相干光源至关重要。量子系统凭借其内禀性质（例如较大的量子数[13]）和/或通过电场/磁场进行外部调控，具备跨越不同光谱波段的多种跃迁并不罕见。[14] 红宝石（掺铬离子的氧化铝）是一种代表性的增益介质，可用于固态微波激射器[15] 和激光器[16]，即能够在微波和可见光区产生相干辐射。然而，实验装置差异巨大，尤其是红宝石微波激射器对低温和磁场的要求，导致迄今尚未实现红宝石中微波激射与激光作用同时发生的演示。近来，研究表明，金刚石中的带负电氮-空位缺陷（NV^-）是有望在环境条件下工作的固态微波激射器[17]和激光器[18]增益介质。然而，用于微波激射和激光应用的 NV^- 金刚石，其制备方法和材料性质差异颇大。用于 NV^- 激光器和微波激射器的金刚石分别通过高温高压（HPHT）和化学气相沉积（CVD）制备，因此掺杂氮原子和 NV^-的浓度有所不同。激光作用所需的增益介质浓度，即 NV^-浓度，为 1.4 p.p.m.，约为 NV^- 微波激射器所用浓度（0.36 p.p.m.）的四倍。就 NV^- 金刚石相干光源的性能而言，NV^- 微波激射器[17] 相对较弱的输出（$\sim$1 pW）和 NV^- 激光器[18] 较宽的光谱线宽（20 nm），仍需大幅改进，才能满足实际应用需求。除固态系统外，由于能级结构丰富，已在里德伯原子[19,20] 蒸气中观察到从微波到红外（IR）波段的受激辐射，但其同时产生多种波长域相干辐射的能力

尚未得到明确证实。此外，原子数量有限也限制了此类相干光源的功率。据报道，里德堡脉泽的输出功率最高可达 10 pW[21]，而里德堡红外激光器的脉冲能量约为 1 μJ。[20]

与上述增益介质相比，掺杂分子晶体兼具无机固态系统的关键优势（如坚固耐用、易于集成），同时还提供了丰富的调控量子系统（如里德伯原子）能级的机会，这可通过对客体和主体基质进行自下而上工程来实现。[22,23] 在保持令人满意的光学、磁学和电子性质的同时，分子晶体的掺杂浓度可调至数万 ppm。[24] 这意味着此类增益介质在实现高功率相干光源方面潜力巨大。在众多掺杂分子晶体中，并五苯掺杂的p-三联苯（Pc:Ptp）尤其在过去十年间广受关注。Pc:Ptp是一种低成本、易于制备的单有机晶体，可批量生产且品质优良。[25] 得益于其掺杂结构，功能性掺杂剂即并五苯分子受到p-三联苯基质的良好保护；该基质不仅具有出色的稳定性和耐久性，还呈现出极具吸引力的光物理性质（纯并五苯所不具备），适用于光伏、[24] 动态核极化（DNP）[26] 和量子信息处理[10,27,28] 等多学科领域。特别值得一提的是，Pc:Ptp是首个、迄今也是唯一一种能够在室温和地磁场下实现微波激射的掺杂分子晶体，[29] 其卓越的微波激射输出功率可达毫瓦级（即比NV^- 微波激射器高 10^9 倍），这一表现至今仍未被其他室温微波激射器增益介质超越。微波激射应用以及上述近期应用，主要利用了并五苯在p-三联苯中的光激发三重态。值得注意的是，并五苯的单重态也颇具吸引力，因为其光致发光性质使得可见光区的受激辐射表现为放大自发辐射（ASE），相关现象已被观测到[30,31]，这表明并五苯分子有望成为适用于激光发射的增益介质。

此外，由于此前观察到的ASE现象分别出现在并五苯掺杂于反式-1,4-二苯乙烯基苯（反式-DSB）[30] 和1,4-双(2-氰基苯乙烯基)苯（2-CSB）[31] 中的体系，而非p-三联苯中，且主体效应能够调控并五苯的三重态自旋动力学，[32] 因此，这两种主体基质是否适用于并五苯的微波激射作用仍不明确。

在本研究中，我们考察了此前微波激射研究中使用的Pc:Ptp晶体的光发射特性[6,27,33]，并首次证明，在与微波激射作用所需条件相同的实验条件下，Pc:Ptp可在645纳米处产生放大自发辐射，而分子晶体在这一波长处鲜有报道。通过结合光谱分析与纳秒时间分辨表征，我们系统研究了室温下Pc:Ptp的放大自发辐射特性。所得放大自发辐射光谱的线宽极窄，约为1纳米，是已报道具有放大自发辐射行为的分子晶体中最窄的线宽。由于放大自发辐射是激光发射的先决条件，我们的结果有力地证明，Pc:Ptp可在环境条件下用作固态多波段增益介质，同时发射相干微波和可见光。

结果

Pc:Ptp的结构和光学特性

在整个研究中，我们使用了图中所示的粉色Pc:Ptp单晶。1a，其掺杂浓度为1000 p.p.m.，与室温微波激射器所用的浓度相同。[6,27,33] 较高的掺杂浓度可提供足量的并五苯分子，从而实现微波和光学增益；这得益于并五苯与p-三联苯的分子堆积系数相近，有利于这两种有机物质形成固溶体。[34,35] 分子堆积系数 k 可表示为 $k = (z \times V_0)/V$，其中 z 为晶胞中的分子数， V_0 而 V 分别为分子和晶胞的体积。并五苯和 k 的数值已由相关研究确定，p-三联苯的数值也已确定

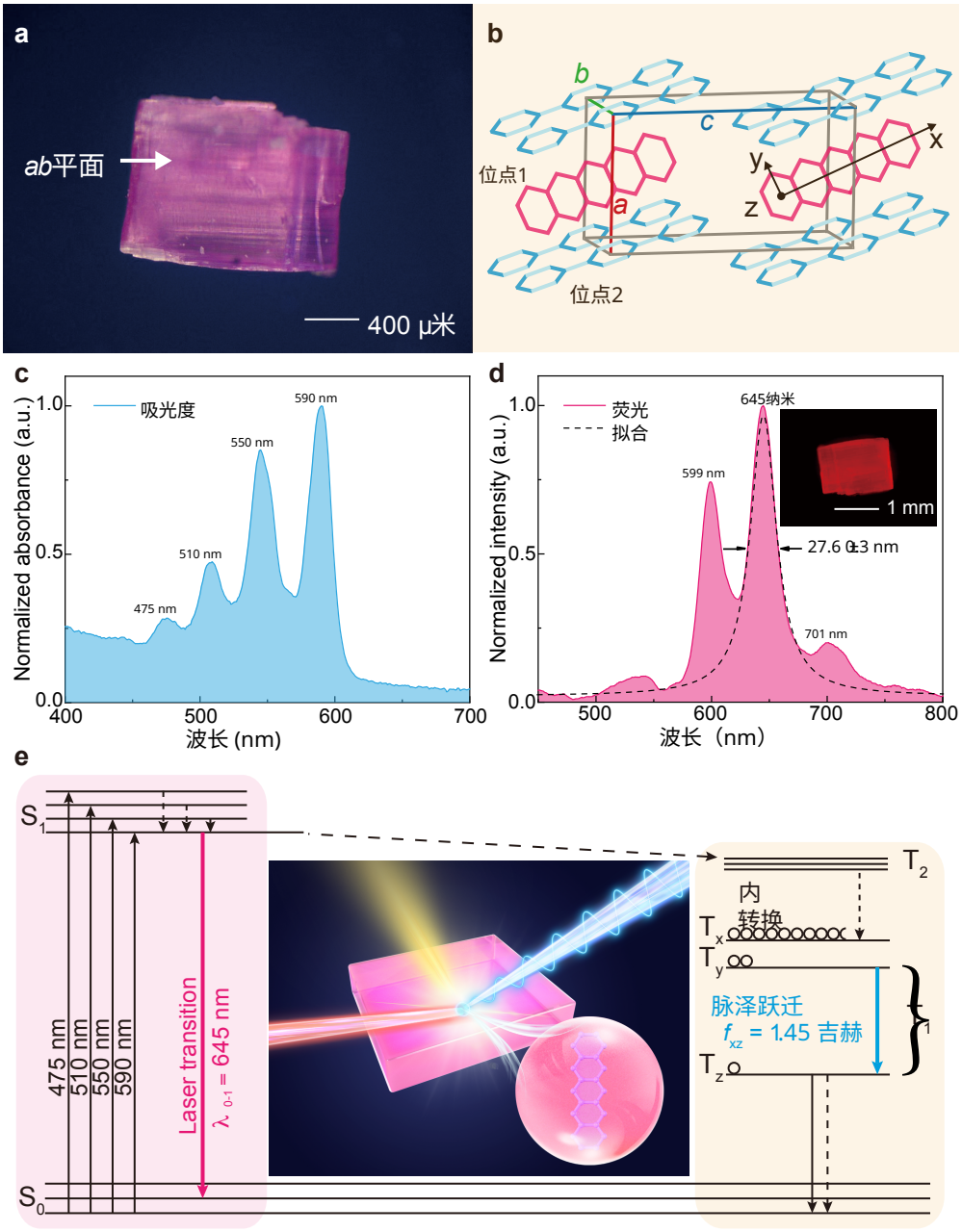


图1：Pc:Ptp的材料表征及同步相干辐射机制。a 白光照明下Pc:Ptp晶体的光学显微图像。图中标出了晶体的解理面，即ab 面。**b** 主体基质p-三联苯（蓝色）的晶体结构，其中取代掺杂了并五苯分子（粉色）。图中标出了两个不等价的掺杂位点以及并五苯的分子轴。**c** Pc:Ptp的紫外-可见吸收光谱和**d** 荧光光谱，并标出了所有特征峰。最强荧光峰的线宽，即半峰全宽，通过洛伦兹拟合确定。插图：过滤掉激发光后的荧光Pc:Ptp光学显微图像。**e** Pc:Ptp中同步激光与微波激射作用的拟议机制，其利用并五苯单重态（粉色）和三重态（橙色）能级流形中突出显示的受激发射跃迁。

分别为 0.743 和 0.751，使其接近最密堆积条件 k=0.74。[34] 如图 1b 所示，在室温下，并五苯分子以取代方式掺杂在 p-三联苯的单斜晶胞中，存在两个不等价的掺杂位点。[36] Pc:Ptp晶体的结构特性主要由主体基质决定，即 p-三联苯。因此，Pc:Ptp 也具有固有的层状结构，并可沿 (001)（即 ab）面解理[25] ，分子竖立于该面上（见图 1b）。相较于 $\pi-\pi$ 沿分子 xy 平面的相互作用（其中 x 和 y 分别表示分子的长轴和短轴），分子以“头对头”的方式堆积在 ab 面上，导致分子间相互作用较弱。解理特性便于制备具有清晰可辨晶面的 Pc:Ptp晶体。如图 1a 所示，由于边缘处有明显的剥离现象，可直接确定大面积晶体晶面为 (001) 面。

通过测量其吸收光谱和荧光光谱，研究了Pc:Ptp的光学性质，如图所示。1c和1d。可以发现，掺杂晶体在475、510、550和590纳米波长处呈现明显的吸收，这些吸收对应并五苯激发单重态和基态单重态之间的特征跃迁[25,37] ，如图所示。1e。根据吸收光谱，590纳米处的吸光度最高，因此在后续测量中将其确定为光泵浦Pc:Ptp的最佳波长。关于Pc:Ptp的光致发光性质，图1d显示，该晶体在599和645纳米波长处可产生强烈荧光，分别对应0-0和0-1跃迁，[30] 此外，在绿色发光二极管（LED）照射下，晶体还会产生以701纳米为中心的弱发射带。550纳米附近的小峰归因于LED自身的发射，该发射在荧光测量过程中未能被完全滤除。测得645纳米处最强荧光峰的半峰全宽（FWHM）为27。6 ± 0.3纳米。

Pc:Ptp 中同步激光与微波激射的作用机制

结合上述获得的光学性质与已报道的Pc:Ptp微波激射器性质，[29,38] 我们提出一种利用Pc:Ptp晶体的光激发单重态和三重态实现同步激光与微波激射的机制。如图1e示意所示，通过590纳米光泵浦，并五苯分子可从基态单重态高效跃迁至激发单重态，由此在单重态流形中实现粒子数反转，产生可见光区的受激辐射，例如在观察到强荧光的599或645纳米处。与此同时，由于自旋轨道耦合，并五苯分子还可经由系间窜越跃迁至激发三重态（T_2），其在室温下的产率为62.5%，[39] 并通过内转换迅速衰变至最低三重态（T_1）。由于三重态具有亚稳性，并五苯分子最终将通过辐射或非辐射$T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁衰变回基态单重态。[40,41] 在地磁场中，因并五苯三重态电子自旋间的偶极相互作用，T_1 不简并，由三个子能级T_x、T_y 和T_z 构成。通过电子顺磁共振（EPR）测量[42,43] 确定，受零场分裂（ZFS）参数支配的三重态子能级共振频率分别为1.45吉赫兹、1.344吉赫兹和106.5兆赫兹，对应$T_x \leftrightarrow T_z$、$T_y \leftrightarrow T_z$ 和$T_x \leftrightarrow T_y$ 跃迁。并五苯最低三重态的一个引人注目的性质是，该态生成后，三重态电子在三个子能级上的粒子数呈非玻尔兹曼分布，其比例为 $P_x : P_y : P_z = 0.76:0.16:0.08$[44]，且处于室温下。$T_x$ 和T_z 子能级之间强烈的粒子数反转及相对缓慢的自旋-晶格弛豫[43] 可用于实现微波区域的受激辐射，即微波激射。因此，在环境条件下对Pc:Ptp进行光泵浦，可同时在单重态和三重态能级流形中引入粒子数反转，满足激光发射和微波激射的先决条件。

Pc:Ptp的放大自发辐射光谱分析

由于已成功在Pc:Ptp晶体中实现受激微波放大作用，[27,33] 我们通过研究在与微波激射研究相似的实验条件下，并五苯单重态受激发射的可行性，验证了上述提出的多频带相干辐射机制。我们测量了在纳秒脉冲激光器光泵浦下Pc:Ptp的发射光谱；此前已证明，该激光器具有足够的功率，可达到Pc:Ptp微波激射器的阈值。[38] 泵浦激光器聚焦在晶体的解理面上，光束直径约为5毫米（详细实验装置见补充图2）。在不同泵浦强度下，通过收集样品边缘发射的光（见图2a中的插图），记录了图2a所示的发射光谱。可以看出，在Pc:Ptp发射光谱的峰值波长（即645纳米）处，随着泵浦能量增加，强度逐渐增大，而等于半峰全宽的光谱线宽则不断变窄，这表明发生了放大自发辐射过程。波长为600纳米处不完整的发射峰，是由于使用了截止波长为600纳米的长通滤光片，以滤除590纳米的泵浦光。相比之下，荧光测量所用滤光片的截止波长为550纳米，因此600纳米处的峰完整显示，如图2a所示。

为表征 Pc:Ptp 的放大自发辐射过程，我们绘制了 645纳米 处最强发射峰的强度和半峰全宽随泵浦强度变化的关系，如图 2b 所示。图 2b 中有两个明显的区域，分别用线性方程拟合，呈现出类激光阈值的拐点行为。放大自发辐射与激射过程的区别在于，激光器通常包含光学腔，而放大自发辐射是在没有腔的情况下发生的受激发射。[74] 我们将拐点强度定义为 Pc:Ptp 的放大自发辐射阈值，其值为 1.47 mJ cm^{-2}。从两条拟合直线的斜率可以明显看出，在阈值以下，随着泵浦强度增加，发射强度略有上升，而半峰全宽迅速变窄；阈值以上则恰好相反。这是因为一旦泵浦强度

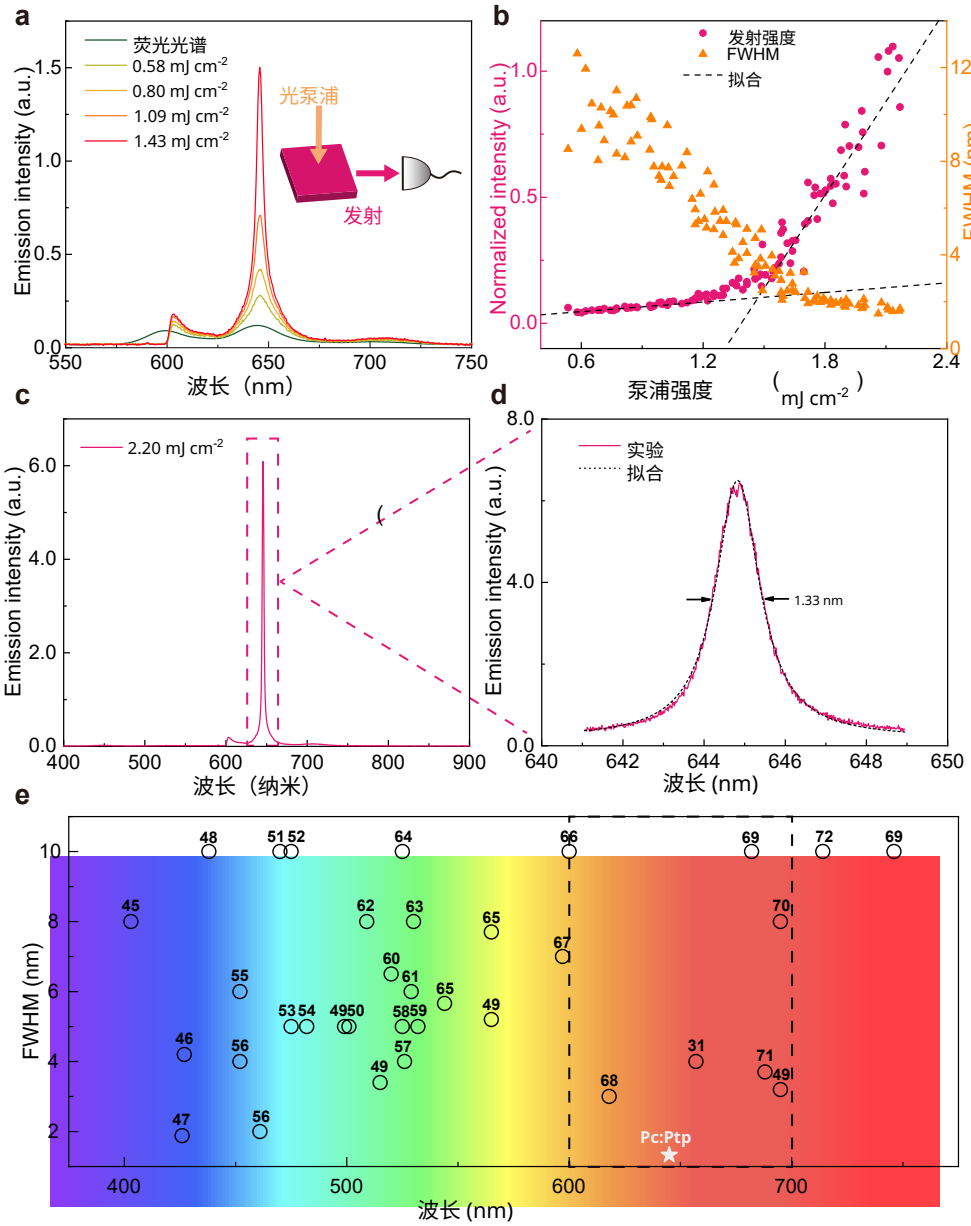


图2：Pc:Ptp 的放大自发辐射过程的光谱分析。a 泵浦强度对 Pc:Ptp 发射光谱的影响。插图：实验装置示意图。**b** 645纳米处发射峰的强度（粉色圆点）和半峰全宽（橙色三角形）随泵浦强度的变化关系。该关系的拐点行为揭示了放大自发辐射过程，其阈值由两条线性拟合线（黑色虚线）的交点确定。**c** 高于放大自发辐射阈值时测得的 Pc:Ptp 发射光谱。**d**645纳米放大自发辐射峰的放大视图（在**c**中以粉色虚线框标出），其半峰全宽通过洛伦兹拟合（黑色虚线）确定。**e** 比较 Pc:Ptp 最窄放大自发辐射峰的波长和半峰全宽与已报道有机单晶的对应数据[31, 45–72]，相关研究见参考文献[73]。已报道有机单晶的详细信息汇总于补充信息中。黑色虚线框标出了有机单晶很少达到的放大自发辐射波长范围。

超过阈值后，645纳米波长附近的受激辐射显著增强，使645纳米附近的发射强度迅速上升，表现为整个发射光谱变窄；然而，半峰全宽的减小受到并五苯分子的光学非均匀展宽限制。在图2c和2d中，Pc:Ptp的ASE过程产生的最窄发射光谱是在泵浦强度为2.2 mJ cm^{-2}时获得的。与图2a中Pc:Ptp晶体的常规荧光光谱相比，图2c和2d中的放大自发辐射光谱显示，线宽从25纳米显著缩窄至1.33纳米，清楚地表明Pc:Ptp有望实现可见光区的受激辐射。最重要的是，此处测得的放大自发辐射阈值，即1.47 mJ cm^{-2}，远低于使用类似光泵浦源测得的Pc:Ptp微波激射阈值[38]（26.3 mJ cm^{-2}），这表明一旦达到微波激射阈值，即可实现同步激光与微波激射。

此外，我们还从放大自发辐射波长和线宽方面，将 Pc:Ptp 的放大自发辐射性能与多种有机单晶进行了比较。[73] 在图 2e 中，我们汇总了已报道的具有明显 ASE行为且测得的发射线宽低于 10 纳米的有机单晶。所涉及晶体的类型见补充信息。如图 2e 所示，这些有机单晶的 ASE波长分布于多个可见光波段，尤其集中在 400-600 纳米范围内，而 600 至 700 纳米之间的区域（即红光区域）则鲜有涉及。因此，Pc:Ptp 在 645纳米处的放大自发辐射波长很好地填补了这一区域几乎空白的空缺。此外，据我们所知，在所列晶体中，Pc:Ptp 的放大自发辐射线宽最窄，为 1.33 纳米，甚至可与某些有机晶体激光器媲美。[75–79] 出色的单色性展现了 Pc:Ptp 作为一种新型有机固态激光增益介质的潜力。

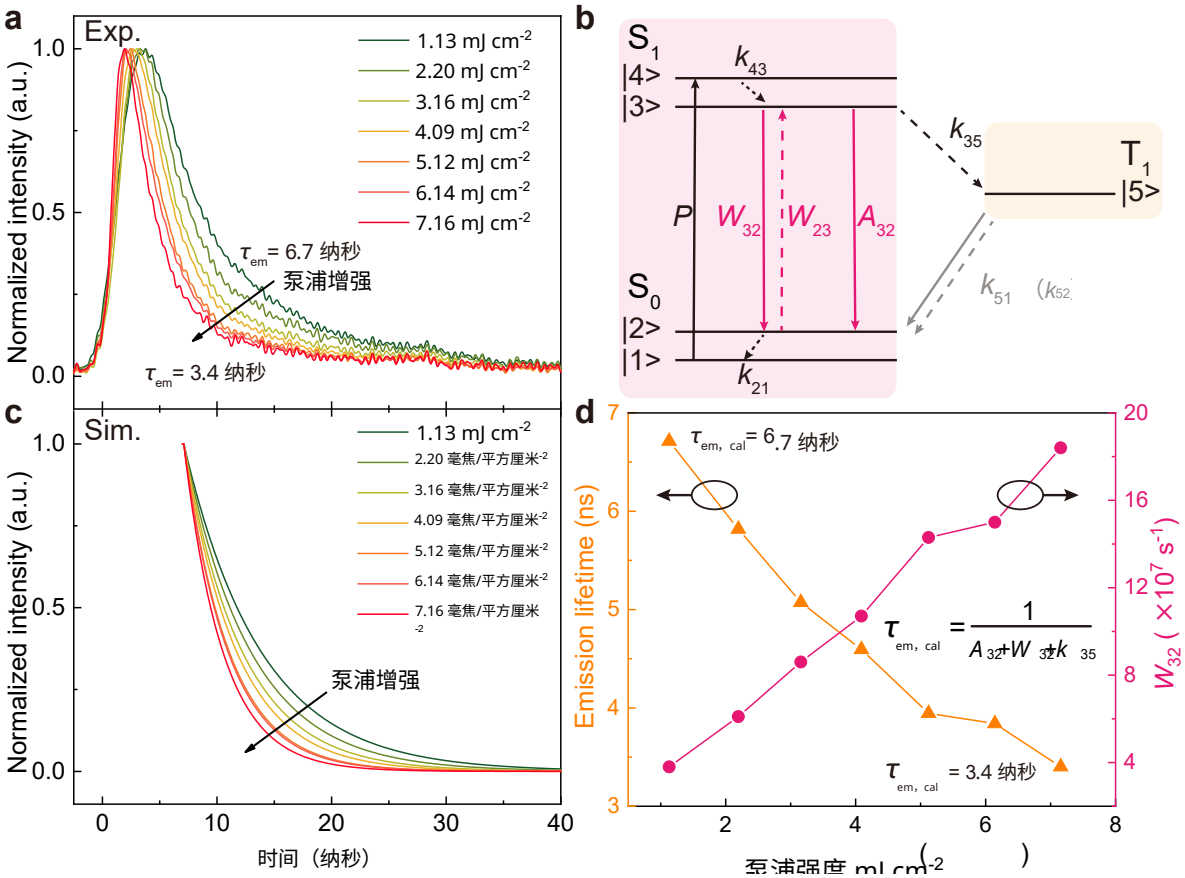


图 3：Pc:Ptp 的 ASE过程动力学分析。a Pc:Ptp 在 645纳米处测得的泵浦强度依赖性发射衰减。发射寿命通过指数拟合获得。**b** 用于描述 Pc:Ptp 泵浦强度依赖性发射衰减的五能级动力学模型。**c** 基于**b**中的五能级模型，对 Pc:Ptp 泵浦强度依赖性发射衰减进行的模拟结果。**d** 受激发射速率 W_{32}（粉色）随泵浦强度的变化。泵浦强度依赖性发射寿命（橙色）根据嵌入的方程计算得出。

Pc:Ptp 的放大自发辐射动力学分析

发射寿命是重要参数，可用于解释光激发后电子态中涉及的动力学过程。因此，我们进一步基于发射寿命测量，分析 Pc:Ptp 的 ASE过程动力学行为。相关实验装置见补充信息图3。由于 Pc:Ptp 的荧光寿命估计约为 9 纳秒[39]，在室温下，我们在实验装置中使用时间分辨率为 1 纳秒的光电探测器，以准确捕捉动力学过程。图3a显示了不同泵浦强度下测得的发射衰减。通过对衰减曲线进行指数拟合，我们发现随着光泵浦增强，发射寿命从 6.7 纳秒缩短至 3.4 纳秒（如图3a中的黑色箭头所示）。在相对较弱的泵浦下测得的 6.7 纳秒发射寿命，与已报道的 9 纳秒数值接近。[39] 在更强光泵浦下观察到的更快衰减，表明发射过程中存在一种依赖于泵浦强度的动力学过程。这种行为符合 ASE过程的特征：更高的泵浦强度会使自发辐射产生的光子增加，从而增强受激辐射。为了全面表征观察到的依赖于泵浦强度的发射衰减，我们建立了一个五能级动力学模型，其中包括并五苯分子的单重态和三重态，如图3b所示。光激发单重态和三重态的来源与图1c所示相似。为降低动力学模型的复杂性，我们将基态（S_0）和第一激发单重态（S_1）中包含的振动态数量减少至两个，如图3b中 $S_{0,}$ 的 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$，以及 S_1的 $|3\rangle$ 和 $|4\rangle$ 所示。此外，由于 T_2 与 T_1 之间的内转换极快，时间尺度为飞秒至皮秒，[80] 模型进一步简化，假设从 S_1 直接发生系间窜越至 $T_{1,}$，即从 S_1¦$3\rangle$ 的最低振动态跃迁至图3b所示的 $|5\rangle$。因此，五能级模型涉及的动力学过程包括光泵浦（$|1\rangle \rightarrow |4\rangle$）、单重态流形中振动态之间的弛豫

（$|4\rangle \rightarrow |3\rangle$ 和 $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$）、自发辐射（$|3\rangle \rightarrow |2\rangle$）、受激辐射（$|3\rangle \rightarrow |2\rangle$）和吸收（$|2\rangle \rightarrow |3\rangle$），以及系间窜越（$|3\rangle \rightarrow |5\rangle$ 和$|5\rangle \rightarrow |1\rangle$（$|2\rangle$））。

基于这些动力学过程，我们推导出一组耦合速率方程，用于模拟观测到的发射衰减随泵浦强度的变化（见补充信息）。我们发现，通过一组受激跃迁速率，和，图3c所示的模拟衰减曲线能够很好地再现实测发射衰减，以及发射寿命对泵浦强度的依赖关系（见图3b和3d）。模拟得出的受激发射速率 W_{32}随泵浦强度增强而近乎线性地从 4×10^{7}增至 $1.8\times10^{8}\,\mathrm{s}^{-1}$（超过自发辐射速率[39] $A_{32}=4.2\times10^{7}\,\mathrm{s}^{-1}$），这揭示了发射衰减过程中主导动力学过程从自发辐射向受激发射的转变，即发生了放大自发辐射。图3d中的发射寿命 $\tau_{\mathrm{em,\ cal}}$ 根据$\tau_{\mathrm{em,\ cal}}=\frac{1}{A_{32}+W_{32}+k_{35}}$计算得出，其中 $k_{35}=6.9\times10^{7}\,\mathrm{s}^{-1}$ 为系间窜越速率。[39]

放大自发辐射效率优化

众所周知，将泵浦光的偏振方向与分子的跃迁偶极矩对齐，可以使基态单重态分子跃迁至激发单重态的效率达到最大。[81] 对于掺杂在 p-三联苯中的并五苯分子，并五苯的短轴（即图 1b 中的 y 轴）几乎平行于晶体的 ab 解理面，[25] 且与并五苯最低自旋允许跃迁的跃迁偶极矩重合。[82] 因此，我们进一步尝试通过提高并五苯分子的单重态跃迁概率来优化放大自发辐射效率，这将有助于未来实现低阈值 Pc:Ptp 激光器。

图 4a 示意了实验装置（更多详情请参见方法和补充信息）：一束水平偏振激光束经由反向放置的扩束器与凸透镜组合聚焦，并沿垂直方向传播—

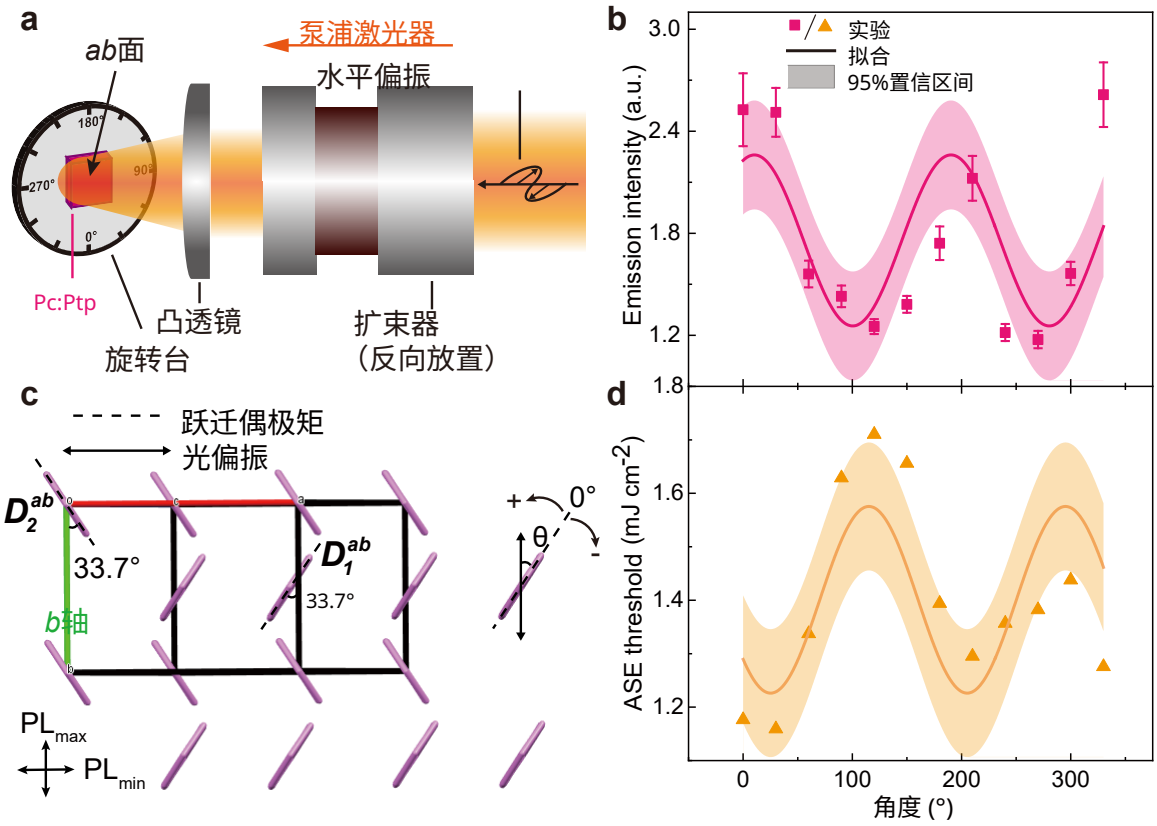


图4：放大自发辐射性能随晶体取向与泵浦光偏振对齐程度的变化。a 实验装置示意图。**b** Pc:Ptp在645纳米处的放大自发辐射峰的发射强度（上图）和放大自发辐射阈值（下图）随晶体旋转角度的变化。采用正弦函数（实线）拟合测量数据（方块和三角形），周期为 $180°$，并以阴影区域表示95%置信区间带。误差棒表示数据的标准误。**c** 示意图展示了并五苯短分子轴（紫色线段）的取向，即跃迁偶极矩（虚线）在Pc:Ptp晶体ab 面上的投影。并五苯短轴与光偏振（带箭头的实线）之间的夹角定义为 θ。左下角标出了分别在 $\theta = 33.7°$ 和 $-56.3°$ 条件下获得的最大发射强度和最小发射强度。

直于固定在旋转样品盘上的 Pc:Ptp晶体的解理面（即 ab 面）。在超过放大自发辐射阈值的固定泵浦强度激发下，当晶体在解理面所在平面内旋转时，测量到图 4b 所示由 ASE过程产生的强发射强度。可以看出，发射强度随角度变化，其周期性变化可用周期为 180° 的正弦函数拟合，即最大和最小发射强度之间的角度间隔为 90° 。这种正交关联可用偏振与掺杂在两个不等价位点上的并五苯分子的跃迁偶极矩取向之间的卷积效应来解释。如图 4c 所示，并五苯跃迁偶极矩在 ab 面上的投影 $\boldsymbol{D}_i^{ab}$(i $= 1$ and 2) 与两组并五苯分子的短分子轴平行，因此，根据对三联苯的室温晶体结构，它们关于晶体 b轴对称。[83] 两个跃迁偶极矩与 b轴的夹角均为 33.7°。假设两组并五苯分子的跃迁偶极矩仅在取向上有所不同，则所得发射强度正比于 $|\boldsymbol{D}_1^{ab}\cdot\ \boldsymbol{E}|^2 + |\boldsymbol{D}_2^{ab}\cdot\ \boldsymbol{E}|^2$ 其中 $\boldsymbol{E}$ 为激光在 ab 面内的电场矢量。[84] 令光偏振与其中一个跃迁偶极矩之间的夹角为 θ ($-90^\circ < \theta \leq 90^\circ$)，可得发射强度正比于 $1+\cos[(\frac{2\theta}{180}\pi) - \frac{67.4}{180}\pi]\cos(\frac{67.4}{180}\pi)$，这意味着发射强度以 180° 为周期调制，与我们的测量结果相符。还可以发现，当 $\theta = 33.7^\circ$ 和 -56.3° 时，发射强度分别达到最大值和最小值；这对应于光偏振分别平行于和垂直于 b轴的情形。

此外，我们测量了放大自发辐射阈值随旋转角度的变化，结果显示出相似的周期性趋势和正交关系，但极值点相对于图 $\sim 90^\circ$ 中的极值点存在偏移4d。这种偏移是因为图 4d 中由最强发射强度所表明的最高单重态跃迁概率促进了

单重态流形中粒子数反转的建立，从而降低了实现放大自发辐射过程的阈值，反之亦然。

因此，通过调节光偏振相对于并五苯跃迁偶极矩的角度，可以实现最高的单重态跃迁概率，从而使发射强度提高一倍，并将放大自发辐射阈值降低约 30%（见图 4b 和 4d），与在正交位置测得的结果相比。这一策略不仅有助于降低 Pc:Ptp 的激光阈值，也有助于降低其微波激射阈值，因为促进向激发单重态的跃迁，还能通过系间窜越更高效地生成并五苯的三重态。

讨论

总之，我们的研究揭示了 Pc:Ptp 晶体作为室温激光增益介质的潜力，而这一潜力在此前关于 Pc:Ptp 光激发自旋态的荧光和磁共振光谱研究中一直未受关注[44,81,85] 。即使没有光学腔，在 645纳米处观察到的受激发射线宽窄至约 1 纳米，这表明 Pc:Ptp激光器极有希望填补现有有机固态激光器的波长空缺。最重要的是，鉴于采用相同晶体和光泵浦条件已实现 Pc:Ptp微波激射器，[38] 我们的发现证明，在室温下利用 Pc:Ptp 晶体实现同步激光与微波激射是可行的。

下一步将通过将 Pc:Ptp晶体与混合腔架构结合，制造一种多频段相干器件，使其同时支持645纳米和1.45吉赫兹处的共振。考虑到用于 Pc:Ptp微波激射器的三维介质微波腔[29,86] 和 Pc:Ptp晶体的体积，法布里-珀罗光学腔可能是合适的选择，可在促进激光发射的同时不扰动三维介质微波腔中的微波电磁模式。多频段

相干辐射的泵浦阈值可通过适当调整并五苯短分子轴与光泵浦偏振方向的相对取向，以及该电磁模式在微波腔中的磁场方向来降低。[86] 我们设想，对所提出的多波段相干光源同时产生的光学和微波光子进行关联与操控，值得开展研究；这对于量子光学的基础检验、探索相位锁定在开发自参照频率梳方面的可能性，以及优化利用微波[6] 或可见光[5] 波段受激发射非线性行为的固态量子传感器，均具有意义。

方法

样品制备

按照文献[29] 所述，采用布里奇曼法生长掺杂浓度为 1000 p.p.m. 的 Pc:Ptp单晶。将生长完成的 Pc:Ptp晶体切割，制备出解理面，并依次用砂纸、0.1-μm 氧化铈粉末和 0.05-μm 氧化铝粉末进行抛光。与抛光后的解理面平行的表面也按照上述步骤重复抛光。

光学表征

使用紫外-可见-近红外分光光度计（Lambda 1050+，PerkinElmer）采集 Pc:Ptp 的紫外/可见吸收光谱。Pc:Ptp 的荧光光谱通过自主搭建的装置采集，其框图见补充信息图 1。使用绿色 LED 光源照射样品，并通过光谱分析仪（Maya 2000 Pro，Ocean Optics，分辨率为 1 nm）采集荧光光谱。光学显微图像由互补金属氧化物半导体晶体管（CMOS）相机（AP-MV-UH1080，Apico）拍摄。

ASE测量

通过自主搭建的装置测定 Pc:Ptp 的 ASE特性，装置示意图见补充信息图 2。使用 Nd:YAG调Q激光器（Nimma-900，Beamtech，重复频率为 10 Hz）泵浦光学参量振荡器（OPO）（BBOPO-Vis，德阳科技有限公司，脉冲持续时间为 7 纳秒），其输出为水平偏振的 590 nm 激光，用于 ASE测量。OPO 输出光束经反向放置的扩束器（2 倍）和焦距为 20 cm 的凸透镜聚焦至样品表面。光束直径为 5 mm，完全覆盖样品表面。使用 50/50 分束器将部分泵浦光分出，以便使用能量计（BGS6321，北京光电技术研究所）测量泵浦能量。使用截止波长为 600 nm 的长通滤光片滤除泵浦光。ASE 信号通过光纤收集，并传输至高分辨率光谱仪（SpectraPro HRS-750，Pro EM 512B，Teledyne Princeton Instruments）。

发射寿命测量

实验装置与 ASE 测量所用装置相似，不同之处在于用光电探测器（DET10A2，Thorlabs，分辨率为 1 纳秒）替代了光谱仪。使用示波器（WAVERUNNER 6KA，LeCroy）采集了不同泵浦能量下的时域发射信号。

取向依赖发射测量

装置与 ASE测量 相同。Pc:Ptp晶体 固定在旋转盘（HRSP40-L，衡阳光学， 0.1° 分辨率）的中心，使入射光能够垂直于解理面传播。每次测量之间，晶体以 30° 为间隔旋转。在相同的 1.53 mJ cm^{-2} 泵浦强度下，测量了 Pc:Ptp 在不同旋转角度下的发射光谱。该

通过改变不同旋转角度下的泵浦强度，测量了放大自发辐射阈值，各旋转角度之间的间隔为 30°。

致谢

作者衷心感谢 Shamil Mirkhanov 富有启发性的讨论，并感谢 Tan Wang 和 FORTEC Technology (HK) Co.Ltd. 为我们提供 SpectraPro HRS-750 单色仪。H.W. 感谢中国国家自然科学基金（NSFC）（12204040）和中国博士后科学基金（YJ20210035 和 2021M700439）的资助。Jiyang Ma 感谢中国博士后创新人才支持计划（BX20200057）的资助。

参考文献

(1) Einstein, A. 辐射量子理论。首次发表于**1916**，121–128。

(2) Nagourney, W.原子物理学与电信领域的量子电子学；牛津大学出版社，2014。

(3) Hall, J. L.; Ye, J.; Diddams, S. A.; Ma, L.-S.; Cundiff, S. T.; Jones, D. J. 超灵敏光谱学、超稳激光器、超快激光器和强非线性光纤：物理学与计量学的新联盟。《*IEEE*量子电子学期刊》**2001**，*37*，1482–1492。

(4) Arias, E. F. 时间计量学。《皇家学会哲学汇刊 *A* 辑：数学、物理与工程科学》**2005**，*363*，2289–2305。

(5) Hahl, F. A.; Lindner, L.; Vidal, X.; Luo, T.; Ohshima, T.; Onoda, S.; Ishii, S.; Zait- sev, A. M.; Capelli, M.; Gibson, B. C. 等. 金刚石中氮-空位中心的磁场依赖受激发射。《科学进展》**2022**，*8*，eabn7192。

(6) Wu, H.; Yang, S.; Oxborrow, M.; Zhao, Q.; Zhang, B.; Du, J. 利用室温固态脉泽增强量子传感。*arXiv* 预印本 *arXiv:2201.04298***2022**,

(7) Jiang, M.; Su, H.; Wu, Z.; Peng, X.; Budker, D. Floquet微波激射器。《科学进展》**2017年**,*7*, eabe0719。

(8) Dubey, A. K.; Yadava, V. 激光束加工——综述。《国际机床与制造》**2008**, *48*, 609–628。

(9) Lamas-Linares, A.; Howell, J. C.; Bouwmeester, D. 偏振纠缠光子的受激发射。《自然》**2001**, *412*, 887–890。

(10) Breeze, J. D.; Salvadori, E.; Sathian, J.; Alford, N. M.; Kay, C. W. 室温下与强耦合Dicke态的腔量子电动力学。*npj* 量子信息**2017年**, *3*, 1–5。

(11) Chevalier, P.; Amirzhan, A.; Wang, F.; Piccardo, M.; Johnson, S. G.; Capasso, F.; Everitt, H. O. 可广泛调谐的紧凑型太赫兹气体激光器。《科学》**2019**, *366*, 856–860。

(12) Bostedt, C.; Boutet, S.; Fritz, D. M.; Huang, Z.; Lee, H. J.; Lemke, H. T.; Robert, A.; Schlotter, W. F.; Turner, J. J.; Williams, G. J. 直线加速器相干光源：前五年。《现代物理学评论》**2016**, *88*, 015007。

(13) Gallagher, T.《*Springer*原子、分子与光学物理手册》; Springer纽约：纽约，NY, 2006；第235–245页。

(14) Condon, E. GH Shortley《原子光谱理论》。1935。

(15) Strayer, D.; Dick, G.; Mercereau, J. 超导腔稳定的红宝石微波激射振荡器的性能。《IEEE磁学汇刊》《*IEEE*磁学汇刊》**1987**，*23*，1624–1628。

(16) MAIMAN, T. 红宝石中的受激光辐射。《自然》**1960**，*187*，493–494。

(17) Breeze, J. D.; Salvadori, E.; Sathian, J.; Alford, N. M.; Kay, C. W. 连续波室温金刚石微波激射器。《自然》**2018**，*555*，493–496。

(18) Savvin, A.; Dormidonov, A.; Smetanina, E.; Mitrokhin, V.; Lipatov, E.; Genin, D.; Potanin,S.; Yelisseyev,A.; Vins, V. NV–金刚石激光器。《自然·通讯》**2021**，*12*，1–8。

(19) Moi, L.; Goy, P.; Gross, M.; Raimond, J.; Fabre, C.; Haroche, S. 里德伯原子微波激射器。I. 毫米波领域超辐射系统的理论与实验研究。《物理评论*A*》**1983**，*27*，2043。

(20) Grischkowsky, D.; Lankard, J.; Sorokin, P. 一种原子里德伯态 16-μ 激光器。《*IEEE*量子电子学期刊》**1977**，*13*，392–396。

(21) Moi, L.; Fabre, C.; Goy, P.; Gross, M.; Haroche, S.; Encrenaz, P.; Beaudin, G.; Lazareff, B. 里德伯原子微波激射器发射的外差探测。《光学通信》**1980**，*33*，47–50。

(22) Bayliss, S.; Laorenza, D.; Mintun, P.; Kovos, B.; Freedman, D.; Awschalom, D. 用于量子信息处理的光学可寻址分子自旋。《科学》**2020**，*370*，1309–1312。

(23) Bayliss, S. L.; Deb, P.; Laorenza, D. W.; Onizhuk, M.; Galli, G.; Freedman, D. E.; Awschalom, D. D. 通过主体基质调控增强光学可寻址分子量子比特的自旋相干性。《物理评论 *X*》**2022**，*12*，031028。

(24) Lubert-Perquel, D.; Salvadori, E.; Dyson, M.; Stavrinou, P. N.; Montis, R.; Nagashima, H.; Kobori, Y.; Heutz, S.; Kay, C. W. 确定稀释并五苯薄膜中的三重态通道。《自然·通讯》 **2018**，*9*，1–10。

(25) Cui, S.; Liu, Y.; Li, G.; Han, Q.; Ge, C.; Zhang, L.; Guo, Q.; Ye, X.; Tao, X. 生长调控对并五苯掺杂 *p*-三联苯晶体物理性质的影响：有望用于脉泽增益介质。《晶体生长与设计》 **2020**，*20*，783–792。

(26) Takeda, K. 利用光激发三重态电子自旋进行动态核极化的研究。博士论文，京都大学，2003年。

(27) Wu, H.; Mirkhanov, S.; Ng, W.; Oxborrow, M. 利用光泵浦自旋制冷器对微波模式进行台式冷却。《物理评论快报》**2021年**，*127*，053604。

(28) Kothe, G.; Lukaschek, M.; Yago, T.; Link, G.; Ivanov, K. L.; Lin, T.-S. 在超极化分子固体中初始化 214 个纯 14 量子比特纠缠核自旋态。《物理化学快报》**2021年**，*12*，3647–3654。

(29) Oxborrow, M.; Breeze, J. D.; Alford, N. M. 室温固态脉泽。《自然》**2012年**，*488*，353–356。

(30) Wang, H.; Li, F.; Gao, B.; Xie, Z.; Liu, S.; Wang, C.; Hu, D.; Shen, F.; Xu, Y.; Shang, H., 等. 面向激光应用的高效率、颜色可调发射掺杂有机晶体。《晶体生长与设计》**2009**，*9*，4945–4950。

(31) Zhao, Y.; Wang, L.; Chen, X.; Zhang, B.; Shen, F.; Song, H.; Wang, H. 一种并五苯掺杂的氰基取代二苯乙烯晶体，具有高迁移率、高发光性和低阈值。《材料化学杂志*C*》**2019**，*7*，13447–13453。

(32) Ong, J.-L.; Sloop, D.; Lin, T.-S. 苯甲酸晶体中并五苯光激发三重态的特殊自旋动力学：电子自旋回波研究。《应用磁共振》**1994**，*6*，359–371。

(33) Wu, H.; Xie, X.; Ng, W.; Mehanna, S.; Li, Y.; Attwood, M.; Oxborrow, M. 室

温准连续波并五苯微波激射器，由侵入式Ce:YAG发光聚光器泵浦。《*Physical Review Applied*》**2020**，*14*，064017。

(34) Yu, H.-L. 多并苯混合晶体中光激发三重态的电子自旋回波研究。博士论文，圣路易斯华盛顿大学，1982年。

(35) Kit aigorodsky, A. 分子晶体与分子；爱思唯尔，2012年；第29卷。

(36) Lang, J.; Sloop, D. J.; Lin, T.-S. *p*-对三联苯晶体在相变温度下的动力学：对三联苯晶体中并五苯光激发三重态的零场电子顺磁共振研究。《*The Journal of Physical Chemistry A*》**2007年**，*111*，4731–4736。

(37) Bogatko, S.; Haynes, P. D.; Sathian, J.; Wade, J.; Kim, J.-S.; Tan, K.-J.; Breeze, J.; Salvadori, E.; Horsfield, A.; Oxborrow. 室温脉泽的分子设计。《物理化学杂志*C*辑》**2016**，*120*，8251–8260。

(38) Salvadori, E.; Breeze, J. D.; Tan, K.-J.; Sathian, J.; Richards, B.; Fung, M. W.; Wol- fowicz, G.; Oxborrow, M.; Alford, N. M.; Kay, C. W. 基于并五苯的室温微波激射器的纳秒时间分辨表征。《*Scientific Reports*》**2017年**,*7*, 1–8.

(39) Takeda, K.; Takegoshi, K.; Terao, T. 经由系间窜越使分子光激发至三重态的掺杂单晶和多晶材料中光穿透的零场电子自旋共振及理论研究。《化学物理学杂志》**2002**, *117*, 4940–4946.

(40) Siebrand, W. 芳香烃中系间窜越的机制。《*Chemical Physics Letters*》**1970**, *6*, 192–194.

(41) Henry, B. R.; Siebrand, W. 芳香烃中的自旋轨道耦合。苯和萘中单重态与三重态之间非辐射跃迁的分析。《化学物理学杂志》**1971**, *54*, 1072–1085.

(42) Yang, T.-C.; Sloop, D. J.; Weissman, S.; Lin, T.-S. 室温下并五苯光激发三重态的零场磁共振。《化学物理学杂志》**2000**, *113*, 11194–11201.

(43) Wu, H.; Ng, W.; Mirkhanov, S.; Amirzhan, A.; Nitnara, S.; Oxborrow, M. 揭示零场下光激发并五苯在最低三重态中的室温自旋动力学。《物理化学杂志*C*辑》**2019年**, *123*, 24275–24279。

(44) Sloop, D. J.; Yu, H.-L.; Lin, T.-S.; Weissman, S. 光激发三重态的电子自旋回波： *p*-三联苯晶体中的并五苯。《化学物理学杂志》**1981**, *75*, 3746–3757。

(45) Qu, S.; Lu, Q.; Wu, S.; Wang, L.; Liu, X. 线形双-1,3,4-噁二唑衍生物中的二维定向 π–π 相互作用，实现具有高度偏振荧光和放大的自发辐射的有机单晶。《材料化学杂志》**2012年**, *22*, 24605–24609。

(46) Losio, P. A.; Hunziker, C.; G¨unter, P. 对位六联苯块体单晶中的放大自发辐射。《应用物理快报》**2007年**, *90*, 241103.

(47) Hibino, R.; Nagawa, M.; Hotta, S.; Ichikawa, M.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. 熔融再结晶有机半导体的发射增益窄化。《先进材料》**2002**, *14*, 119–122.

(48) Baronas, P.; Kreiza, G.; Adom˙enas, P.; Adom˙enien˙e, O.; Kazlauskas, K.; Ribierre,J.-C.; Adachi, C.; Jurˇs˙enas, S. 联芴单晶中的低阈值光放大：陷阱态的作用。《*ACS*应用材料与界面》**2018**, *10*, 2768–2775.

(49) Ichikawa, M.; Hibino, R.; Inoue, M.; Haritani, T.; Hotta, S.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. 噻吩/苯撑共低聚物的晶体生长改进及发射增益窄化。《先进材料》**2003年**, *15*, 213–217。

(50) Xu, Z.; Liao, Q.; Shi, Q.; Zhang, H.; Yao, J.; Fu, H. 基于H聚集有机半导体薄片纳米晶体的低阈值纳米激光器。《先进材料》**2012年**，*24*，OP216–OP220。

(51) Xie, W.; Li, Y.; Li, F.; Shen, F.; Ma, Y. 氰基取代的寡聚（*p*-亚苯基乙烯撑）单晶的放大自发辐射及其极高的光致发光效率。《应用物理快报》**2007年**, *5*, 141110.

(52) Park, S.; Kwon, J. E.; Park, S.-Y.; Kwon, O.-H.; Kim, J. K.; Yoon, S.-J.; Chung, J. W.; Whang, D. R.; Park, S. K.; Lee, D. K., 等. 含CF_3的激发态分子内质子转移分子的结晶诱导发射增强及放大自发辐射。先进光学材料**2017年**, *5*, 1700353.

(53) Wu, C.; DeLong, M.; Vardeny, Z.; Ferraris, J. 二苯乙烯基苯单晶的结构与光学研究。合成金属**2003年**, *137*, 939–941.

(54) Xu, Y.; Zhang, H.; Li, F.; Shen, F.; Wang, H.; Li, X.; Yu, Y.; Ma, Y. 超分子相互作用诱导有机分子自组装成具有波导和放大自发辐射特性的超长管状晶体。《材料化学杂志》2012年, 22, 1592–1597。

(55) Xie, W.; Li, F.; Wang, H.; Xie, Z.; Shen, F.; Ma, Y.; Lu, W.; Zhang, D.; Ma, D. 气相沉积生长的双苯乙烯基苯衍生物晶体的受激发射。《应用光学》2007年, 46, 4431–4433。

(56) Kabe, R.; Nakanotani, H.; Sakanoue, T.; Yahiro, M.; Adachi, C. 分子形貌对双苯乙烯基苯衍生物放大自发辐射的影响。先进材料 2009年, 21, 4034–4038。

(57) Nakanotani, H.; Saito, M.; Nakamura, H.; Adachi, C. 有机场效应晶体管中基于单晶寡聚（{v1}-苯撑乙烯撑）衍生物的高平衡双极性迁移率

及强烈的电致发光。《应用物理快报》**2009**, *95*, 197.

(58) Mizuno, H.; Haku, U.; Marutani, Y.; Ishizumi, A.; Yanagi, H.; Sasaki, F.; Hotta, S. 用于有机激光介质的 5, 5'-双（4'-甲氧基联苯-4-基）-2, 2'-联噻吩单晶。《先进材料》2012年，24，5744–5749。

(59) Xia, H.; Yang, J.; Fang, H.-H.; Chen, Q.-D.; Wang, H.-Y.; Yu, X.-Q.; Ma, Y.-G.; Jiang, M.-H.; Sun, H.-B. 有机单晶中高效的双光子激发放大自发辐射。《ChemPhysChem》2010年，11，1871–1875。

(60) Chen, Q.-D.; Fang, H.-H.; Xu, B.; Yang, J.; Xia, H.; Chen, F.-P.; Tian, W.-J.; Sun, H.-B. 低阈值针状含三苯胺衍生物晶体中的双光子诱导放大自发辐射。《应用物理快报》2009年，94，201113。

(61) Gu, X.; Yao, J.; Zhang, G.; Yan, Y.; Zhang, C.; Peng, Q.; Liao, Q.; Wu, Y.; Xu, Z.; Zhao, Y. 等. 二（对甲氧基苯基）二苯并富烯及其类似物的多晶型依赖发射：光波导/放大自发辐射行为。《先进功能材料》2012年，22，4862–4872。

(62) Chen, J.; Ma, S.; Zhang, J.; Li, B.; Xu, B.; Tian, W. 基于9,10-二苯乙烯基蒽衍生物的单轴取向分子晶体中的低损耗光波导和高偏振发射。《美国化学学会光子学》2015年，2，313–318。

(63) Wang, K.; Zhang, H.; Chen, S.; Yang, G.; Zhang, J.; Tian, W.; Su, Z.; Wang, Y. 有机多晶型：具有分子构象和堆积依赖的发光性质的单一化合物基晶体。《先进材料》2014年，26，6168–6173。

(64) Xu, B.; Fang, H.; Dong, Y.; Chen, F.; Chen, Q.; Sun, H.; Tian, W. 固态发射增强——

9,10-二苯乙烯基蒽衍生物的固态发射增强及大尺寸单晶中的放大自发辐射。《新化学杂志》**2010**，*34*，1838–1842。

(65) Sakurai, Y.; Yamamoto,J.; Yamao, T.; Hotta, S. 噻吩端基噻吩/苯撑共低聚物晶体的发射和电荷传输特性。《显示器》**2013**,*34*, 406–412.

(66) Fang, H.-H.; Chen, Q.-D.; Yang, J.; Xia, H.; Gao, B.-R.; Feng, J.; Ma, Y.-G.; Sun, H.- B. 氰基取代的低聚(*p*-亚苯基亚乙烯基)晶体中具有聚集诱导发射增强的双光子泵浦放大自发发射。《物理化学杂志C辑》**2010**, *114*, 11958–11961.

(67) Varghese, S.; Yoon, S.-J.; Calzado, E. M.; Casado, S.; Boj, P. G.; D´ıaz-Garc´ıa, M. A.; Resel, R.; Fischer, R.; Mili´an-Medina, B.; Wannemacher, R., 等. 高发光二苯乙烯基苯分子晶体中的受激共振拉曼散射和激光振荡。《先进材料》**2012年**, *24*, 6473–6478.

(68) Ichikawa, M.; Nakamura, K.; Inoue, M.; Mishima, H.; Haritani, T.; Hibino, R.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. 噻吩/苯撑共低聚物有机半导体单晶的光泵浦激光振荡和电荷注入发光。《应用物理快报》**2005**，*87*，221113。

(69) Cheng, X.; Wang, K.; Huang, S.; Zhang, H.; Zhang, H.; Wang, Y. 基于2′-羟基查尔酮衍生物、具有近红外放大自发发射的有机晶体：结构的细微修饰带来显著的性质变化。《应用化学》**2015**，*127*，8489–8493。

(70) Fichou, D.; Delysse, S.; Nunzi, J.-M. 整体式有机单晶中受激发射的首个证据： α-Octithiophene. 《先进材料》**1997**, *9*, 1178– 1181.

(71) Ichikawa, M.; Hibino, R.; Inoue, M.; Haritani, T.; Hotta, S.; Araki, K.-i.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. 整体式分子单晶中的激光振荡。《先进材料》**2005**, *17*, 2073–2077.

(72) Wang, X.; Liao, Q.; Lu, X.; Li, H.; Xu, Z.; Fu, H. 自组装有机单微晶的形状工程及其作为激光应用光学微谐振腔的研究。《*Scientific Reports*》**2014**，*4*，1–8。

(73) Jiang, Y.; Liu, Y.-Y.; Liu, X.; Lin, H.; Gao, K.; Lai, W.-Y.; Huang, W. 有机固态激光器：材料视角与未来发展。《化学会评论》**2020**，*49*，5885–5944。

(74) Allen, L.; Peters, G. 超辐射、相干增强与放大自发辐射。《物理快报*A*辑》**1970**, *31*，95–96。

(75) Li, Y.; Wang, K.; Liao, Q.; Fu, L.; Gu, C.; Yu, Z.; Fu, H. 非掺杂有机热活化延迟荧光微晶中的可调谐三重态介导多色激光发射。《纳米快报》**2021**，*21*，3287–3294。

(76) Huang, H.; Yu, Z.; Zhou, D.; Li,S.; Fu, L.; Wu,Y.; Gu,C.; Liao, Q.; Fu,H. 热活化延迟荧光发射体实现波长可调的有机微环激光器阵列。《美国化学学会光子学》**2019**，*6*, 3208–3214。

(77) Zhou, Z.; Qiao, C.; Wang, K.; Wang, L.; Liang, J.; Peng, Q.; Wei, Z.; Dong, H.; Zhang, C.; Shuai, Z., 等。实验观察到反向系间窜越增强的激光发射。《德国应用化学国际版》**2020**，*59*，21677–21682。

(78) Zhang, T.; Zhou, Z.; Liu, X.; Wang, K.; Fan,Y.; Zhang,C.; Yao,J.; Yan,Y.; Zhao, Y.S. 面向激光显示器的有机微晶热活化激射。《美国化学会志》**2021**，*143*，20249–20255。

(79) Cai, Y.; Zhang, S.; Wu, C.; Wang, Z.; Xu, W.; Chen, X.; Wang, Y. 基于八角准晶缺陷模激光器的 PVK: Ir (ppy)$_3$ 聚合物的光泵浦驱动。《纳米材料》**2022**，*12*，1386。

(80) Iinuma, M. 高温下极化质子靶的动态核极化。博士论文，京都大学，1997。

(81) G¨uttler, F.; Croci, M.; Renn, A.; Wild, U. P. 单分子偏振光谱学： *p*-三联苯中的并五苯。《化学物理》**1996**, *211*, 421–430。

(82) Pariser, R. 多并苯与交替烃的电子光谱和结构理论。《化学物理学杂志》**1956**, *24*,250–268。

(83) Rietveld, H.; Maslen, E.; Clews, C. 对 *p*-三联苯结构进行的 X 射线和中子衍射精修。《晶体学报 *B* 辑：结构晶体学与晶体化学》**1970**, *26*, 693–706。

(84) G¨uttler, F.; Sepiol, J.; Plakhotnik, T.; Mitterdorfer, A.; Renn, A.; Wild, U. P. 单分子光谱学：偏振光激发荧光光谱。《发光学杂志》**1993**, *56*, 29–38。

(85) K¨ohler, J. 单个分子自旋的磁共振。《物理学报告》**1999**, *310*, 261–339.

(86) Breeze, J.; Tan,K.-J.; Richards,B.; Sathian,J.; Oxborrow,M.; Alford,N. 室温微波激射器中增强的磁普塞尔效应。《自然·通讯》**2015**, *6*, 1–6.