

配体工程增强金纳米团簇的聚集诱导发光

叶伟卿^{1,6}, 逯慧², 陈婉京¹, 李宁静¹, 张瑜³, 王丽华⁴, 李江⁴,
诸颖⁴, 李明强⁵, 樊春海⁵, 贾思思², 陈静⁴

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 张江实验室, 上海 201210;
3. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201210; 4. 上海大学理学院材料生物学研究所, 上海 201800;
5. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 6. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 金纳米团簇的聚集诱导发光特性在生物成像、化学传感和光电器件领域展现出重要的应用潜力。然而, 如何通过有效设计增强金纳米团簇的聚集诱导发光性能仍具有挑战性。本文报道了一种配体工程策略, 在 Au₈ 纳米团簇中实现了显著的聚集诱导发光增强。与溶液状态相比, 聚集态 Au₈ 纳米团簇的量子产率提升约 90 倍, 发射强度增强达 560 倍。通过结合光学表征和聚集体系中亚稳态组分的追踪, 阐明了其聚集诱导发光机制。由于该配体工程策略缩短了团簇间距(从 1.31 nm 压缩至 0.72 nm), 进而有效抑制了分子间旋转/振动弛豫, 使得金纳米团簇的聚集诱导发光和结晶诱导发光均得到增强。这种空间位阻缩减策略为精准调控金纳米团簇在聚集态和晶态的光致发光行为建立了新范式。

关键词 配体工程; 光致发光; 聚集诱导发光; 原子精确; 金团簇

中图分类号 O614; O641.4 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250100

Aggregation Induced Emission Enhancement of Ligand-Engineered Au Nanoclusters

YE Weiqing^{1,6}, LU Hui², CHEN Wanjing¹, LI Ningjing¹, ZHANG Yu³, WANG Lihua⁴,
LI Jiang⁴, ZHU Ying⁴, LI Mingqiang⁵, FAN Chunhai⁵, JIA Sisi^{2*}, CHEN Jing^{4*}

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Zhangjiang Lab, Shanghai 201210, China;

3. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China;

4. Institute of Materials Biology, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

5. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

6. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The aggregation-induced emission (AIE) properties of gold nanoclusters (Au NCs) exhibit significant potential for applications in bioimaging, chemical sensing, and optoelectronic devices. However, developing effective design strategies to achieve strong aggregation-induced emission enhancement (AIEE) in Au NCs remains a challenge. In this paper, we report a ligand engineering approach to achieve remarkable AIE enhancement in Au₈ nanoclusters. The quantum yield of aggregated Au₈ NCs showed a *ca.* 90-fold increase compared to their solution state, with corresponding emission intensity enhancement reaching *ca.* 560-fold. Through combined optical characterization and metastable component tracking in aggregated systems, we elucidate the underlying AIEE

收稿日期: 2025-04-03. 网络首发日期: 2025-04-21.

联系人简介: 贾思思, 女, 博士, 研究员, 主要从事 DNA-金属纳米超结构组装及其纳米光子学性质方面的研究. E-mail: jiass@zjlab.ac.cn

陈静, 女, 博士, 副研究员, 主要从事贵金属纳米团簇合成及其性质方面的研究. E-mail: chenjing929@shu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2023YFC3404200)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFC3404200).

mechanism. Both AIEE and crystallization-induced emission enhancement (CIEE) were activated through ligand engineering, which facilitated (1) shortened inter-cluster distances (from 1.31 nm to 0.72 nm) and (2) effective suppression of intermolecular rotational/vibrational relaxation. This steric-hindrance-reduction strategy establishes a new paradigm for precise modulation of photoluminescence in gold nanoclusters across both aggregated and crystalline states.

Keywords Ligand engineering; Photoluminescence; Aggregation induced emission; Atomically precise; Gold nanocluster

原子精确的金纳米团簇(Au NCs)具有量子化的电子能级,表现出有趣的光致发光(PL)特性,在成像、传感和光电子学领域具有应用潜力^[1-5]. 值得注意的是,虽然溶液状态下 Au NCs 的光致发光量子产率(PLQY)相对较低,但其聚集态下的 PLQY 却发生显著增强,使其在实际应用中更具吸引力^[6,7]. 聚集诱导发光(AIE)已被证明是一种通过限制分子振动和旋转来增强芳香发光团光致发光的有效策略^[8-10]. 这种 AIE 机制已扩展到单个金纳米团簇和团簇聚集体中^[11,12]. Xie 等^[13-16]在此方向进行了较多研究,通过表面工程方法率先开展了金纳米团簇的 AIE 特性研究. 通过金纳米团簇表面的刚性化,使得溶液相中金纳米团簇具有 90.3% 的高量子产率^[17]. Liu 等^[18]通过引入外源物质来增强簇内相互作用,从而增强了 Au₂₅ 团簇在溶液状态和聚集态下的光致发光. 此外,一些团簇在结晶状态下表现出更强的发光性能,被称为结晶诱导发光增强(CIEE),被认为是长程有序的 AIE 类型的纳米团簇^[19,20]. Zhu 等^[21]在硫醇配体和膦基配体保护的双金属 AuAg 团簇中观察到了 CIEE 现象. Au NCs 作为原子精确的一种纳米材料,为阐明聚集诱导发光和结晶诱导发光增强现象提供了理想的模型^[22-25]. 发射增强机制通常归因于分子间的弱相互作用(包括氢键、 $\pi\cdots\pi$ 和 C—H $\cdots\pi$ 相互作用)抑制了非辐射衰变途径. 这些相互作用限制了聚集体或晶体中的分子内/分子间旋转和振动,从而提高了光致发光量子产率^[11,26]. 然而,这种发射增强的根本原因仍不是很清楚. 本课题组^[27]曾系统地设计了一系列用多苯环配体功能化的 Au₈ 团簇(Au₈ NCs),以研究结构-性质关系. 值得注意的是,由于多苯环带来的 $\pi\cdots\pi$ 和 C—H $\cdots\pi$ 相互作用,4-炔基四苯乙烯(4-Ph)配体修饰的 Au₈ NCs 在聚集态下表现出优异的光稳定性;然而,与其它多苯环配体修饰的 Au₈ NCs 相比,4-Ph 配体修饰的 Au₈ NCs 却表现出最弱的发射强度. 这种现象归因于 4-Ph 配体带来的大的空间位阻效应,使得簇间距离变大,配体旋转自由度增大,进而减弱了 AIE 效应.

本文设计了 2 种空间位阻较小的新型配体,即 4-炔基三苯乙烯(3-Ph)和[(*E*)-4-二苯乙烯基]乙炔(2-Ph),并将它们和 4-Ph 分别修饰在 Au₈ 纳米团簇上. 将 3 种多苯环配体保护的 Au₈ NCs 分别命名为 Au₈-2-Ph, Au₈-3-Ph 和 Au₈-4-Ph. 这 3 种 Au₈ NCs 表现出显著的聚集诱导发光增强(AIEE)现象以及结晶诱导发光增强(CIEE)特性,并且随着 3 种配体空间位阻的减小,聚集态 Au₈ 纳米团簇的发光强度依次增强. 通过对聚集态下光学性质的全面分析和亚稳态组分的追踪,阐明了 AIEE 的潜在机制. 同时,单晶 X 射线衍射分析结果为 CIEE 机制提供了关键的见解. 这种配体工程策略为精确调控聚集态和结晶态下的光致发光强度建立了一个新的范式,为设计发光强度可调的纳米材料开辟了新的途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3-双(二苯基膦)丙烷(dppp, 纯度 97%)、甲醇钠溶液(纯度 95%)、硼氢化钠(纯度 \geq 99%)、氯化(三苯基膦)金(I)(纯度 $>$ 95%)、(*E*)-4-溴二苯乙烯(纯度 $>$ 95%)和 1-溴-4-(2,2-二苯基乙烯基)苯(纯度 $>$ 95%),上海 TCI 公司;硝酸银(纯度 \geq 99.8%)、二氯甲烷(CH₂Cl₂, 纯度 \geq 99.5%)、正己烷(Hexane, 纯度 \geq 99.5%)、乙醇(纯度 \geq 99.5%)、甲醇(纯度 \geq 99.5%)、乙醚(纯度 \geq 99.5%)、甲苯(纯度 \geq 99.5%)和石油醚(分析纯),国药集团上海公司.

UV-2600 型紫外-可见吸收光谱仪,日本岛津公司;FS5 或 FLS1000 型荧光光谱仪,英国爱丁堡仪器公司;Xevo-G3 型电喷雾电离质谱仪,美国沃特世公司;D8 Venture 型单晶 X 射线衍射仪,瑞士布鲁克公司;GeminiSEM 360 型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司;Nikon C2Si 倒置激光共聚焦显微镜,

日本尼康公司.

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8^{3+}$ 的合成 将硝酸银的甲醇溶液加入到氯化(三苯基膦)金(I)的二氯甲烷溶液中,在室温和避光条件下搅拌1 h,然后过滤.滤液经真空干燥得到白色粉末状的硝酸(三苯基膦)金(I),将硼氢化钠的乙醇溶液滴加入到硝酸(三苯基膦)金(I)的乙醇溶液中,在室温下搅拌2 h,然后过滤.将溶剂蒸发后,残余物溶解在二氯甲烷中,抽真空除去溶剂,然后用四氢呋喃和己烷洗涤.产物通过乙醚蒸汽扩散到二氯甲烷溶液中进行结晶.

1.2.2 $\text{Au}_8(\text{dppp})_4^{2+}$ 的合成 将 $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8$ 溶解于二氯甲烷中,然后加入dppp的二氯甲烷溶液,并在室温下搅拌1 h.向该溶液中加入甲苯,析出沉淀,通过离心收集紫色固体.将固体用甲苯和乙醚洗涤,然后通过乙醚蒸汽扩散到二氯甲烷溶液中进行结晶纯化.

1.2.3 $\text{Au}_8(\text{dppp})_4(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C})_2^{2+}$ 的合成 向 $\text{Au}_8(\text{dppp})_4^{2+}$ 的甲醇溶液中加入炔烃 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R}=2\text{-Ph}$, 3-Ph , 4-Ph)和甲醇钠,室温下搅拌10 h,然后加入水处理,并用二氯甲烷萃取.有机相用无水硫酸镁干燥,过滤并蒸发至干,得到粉红色固体.产物通过乙醚蒸汽扩散到二氯甲烷/甲醇(体积比约1:1)混合溶液中进行结晶纯化.

2 结果与讨论

2.1 金纳米团簇的基本特性

参照文献[24]方法,合成了由具有不同空间位阻特性的配体修饰的 Au_8 纳米团簇[图1(A)].使用正离子模式的电喷雾电离质谱(ESI-MS)对其进行了表征[图1(B)~(D)和本文支持信息图S1~S3].质谱

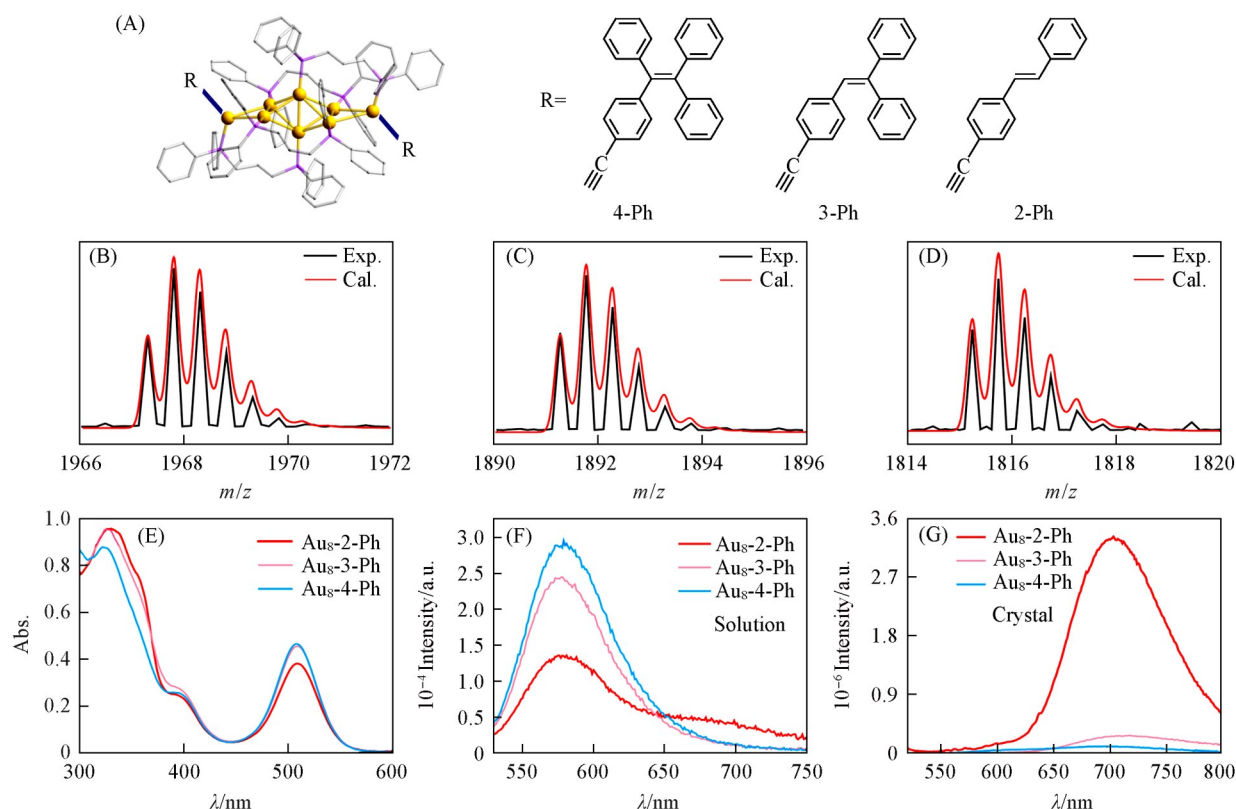


Fig. 1 Structures of Au_8 nanoclusters modified by alkyne ligands with different steric hindrance(A), ESI-MS mass spectra and structure diagrams of Au_8 -2-Ph(B), Au_8 -3-Ph(C) and Au_8 -4-Ph(D), absorption spectra of Au_8 nanoclusters in CH_2Cl_2 solution(E), luminescence spectra of Au_8 nanoclusters in CH_2Cl_2 solution(F) and in crystallization(G)

(B)–(D) Red line: simulation result, black line: experimental result; (A) yellow: Au, blue and pink: P, gray: C, H atoms omitted for clarity.

图显示了二价阳离子物种 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4(4\text{-Ph})_2]^{2+}$, $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4(3\text{-Ph})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4(2\text{-Ph})_2]^{2+}$, 其对应的质荷比(m/z)分别为1967.81, 1891.78和1815.75. 通过表征得到的二价阳离子团簇的同位素分布模式与模拟结果一致. Au_8 纳米团簇的结构通过单晶X射线衍射分析确定, 如本文支持信息图S4~图S6所示. 实验结果表明, 2-Ph, 3-Ph和4-Ph配体已修饰在 Au_8 纳米团簇上.

对3种二炔基化 Au_8 纳米团簇的光学性质进行了研究. 所有样品均在510 nm附近显示出一个尖锐的吸收峰[图1(E)], 且没有明显的位移, 这表明修饰配体对 Au_8 纳米团簇电子结构的影响很小. 在二氯甲烷溶液中, Au_8 -2-Ph, Au_8 -3-Ph和 Au_8 -4-Ph均具有微弱的光致发光特性, 其最大发射波长约为577 nm[图1(F)]. 晶体状态下的 Au_8 纳米团簇则发生了红移, 发射峰在约700 nm处[图1(G)]. Au_8 纳米团簇的光学性质列于表S1中(见本文支持信息). 在溶液状态下, 这些 Au_8 纳米团簇显示出接近的量子产率, 尽管 Au_8 -4-Ph表现出轻微的光致发光增强现象, 这可能源于多苯环的4-Ph配体具有更强的给电子能力. 同时, 与溶液状态相比, 晶体状态下的 Au_8 纳米团簇表现出显著增强的光致发光[图1(G)], 这种增强现象被称为结晶诱导发光增强. 其晶体状态下量子产率范围从0.22%到3.09%, 并遵循以下顺序: Au_8 -4-Ph < Au_8 -3-Ph < Au_8 -2-Ph.

2.2 聚集诱导发光增强特性研究

Au_8 纳米团簇的CIEE现象促使我们进一步研究了其AIEE性质. 在二氯甲烷/正己烷混合溶剂体系中研究了 Au_8 团簇的AIEE特性. 通过调节正己烷与二氯甲烷的体积比, 研究了相同摩尔量的 Au_8 纳米团簇在不同体积分数(f)下的发射强度(图2), 其中体积分数(f)=正己烷体积/(正己烷体积+二氯甲烷体积). 在纯二氯甲烷溶液中, 所有 Au_8 纳米团簇均在580 nm处有微弱的光致发光特性. 对于 Au_8 -4-Ph团簇溶液, 当 f 从0增大到60%时, 其在约580 nm处的荧光发射强度略有增加; 当 f 增大到80%时, 表现出明显的AIEE特性, 聚集状态下的发射强度比(I/I_0)达到了4.5倍[图2(A)和(D)]. 对于 Au_8 -3-Ph和 Au_8 -2-Ph团簇溶液, 加入不良溶剂正己烷后, 其聚集态在约710 nm处出现了新的发射[图2(B)和(C)], 并表现出明显的AIEE特性[图2(E)和(F)], 其 I/I_0 分别为280倍和560倍. 此结果表明, Au_8 纳米

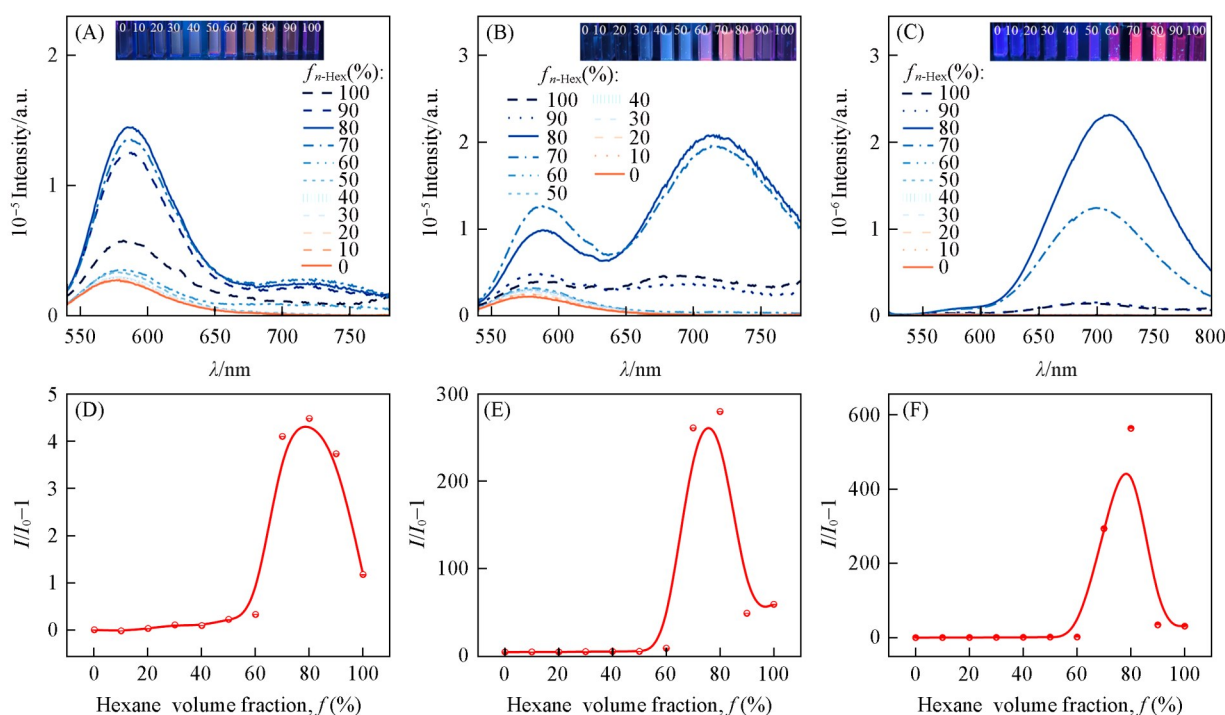


Fig. 2 PL spectra of Au_8 -4-Ph(A), Au_8 -3-Ph(B), Au_8 -2-Ph(C) in solution and aggregate states excited at 510 nm, plots of $I/I_0 - 1$ vs. hexane volume fractions of Au_8 -4-Ph(D), Au_8 -3-Ph(E) and Au_8 -2-Ph(F)

Insets of (A—C): photographs of Au_8 NCs taken under 365 nm UV irradiation in different states; (D—F) I_0 is the PL intensity in pure DCM solution.

团簇的AIEE特性可以通过降低配体的空间位阻来调控.

此外, 聚集态 Au_8 纳米团簇的近红外发射波长与其晶态对应物的发射波长非常接近(见本文支持信息表S1). 比较了3种 Au_8 纳米团簇在580 nm处溶液态与聚集态之间的寿命衰减曲线, 以及在700 nm处聚集态与晶态之间的寿命衰减曲线(图3). 所有聚集态的 Au_8 纳米团簇在580 nm的寿命衰减曲线与其溶液态下的曲线符合良好[图3(A)~(C)]. 聚集态的 Au_8 -2-Ph和 Au_8 -3-Ph纳米团簇在700 nm的寿命衰减曲线与晶体的相似, 而聚集态的 Au_8 -4-Ph则保持了其在溶液中的寿命衰减特性[图3(D)~(F)]. 对 Au_8 纳米团簇寿命衰减曲线的拟合以及相应的平均寿命分析结果(本文支持信息表S2)支持了以上观察结果. 对3种团簇的光谱数据和寿命数据进行对比分析可知, Au_8 -4-Ph在聚集状态下主要表现为荧光发射, 而 Au_8 -2-Ph和 Au_8 -3-Ph在聚集状态下主要表现为在约700 nm处的强磷光发射.

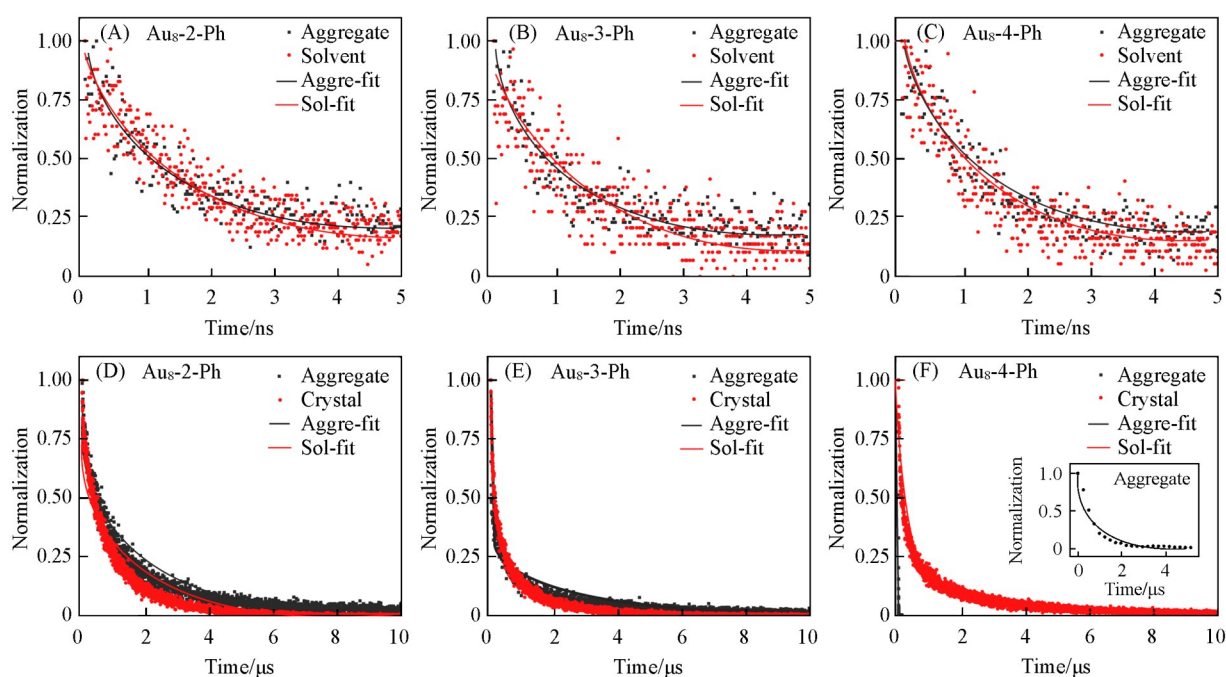


Fig. 3 Comparison of PL decays for Au_8 NCs at 580 nm between solution and aggregated state(A—C) and comparison of PL decays for Au_8 NCs at 700 nm between aggregated and crystalline state(D—F)

Inset of (F): PL decay for Au_8 -4-Ph in aggregated state.

据文献[24]报道, Au_8 纳米团簇在聚集态下的近红外发射(710 nm)源于聚集诱导的荧光到磷光的转换. 当团簇在聚集状态下形成具有特定取向的有序团簇组装体时, 通过团簇间相互作用产生独特的电子结构, 进而产生磷光型发射; 而溶液中分散的团簇仅表现出弱的荧光发射. 因此可推测, 对于 Au_8 -2-Ph和 Au_8 -3-Ph 纳米团簇, 在聚集态下形成了有序团簇组装体, 产生了强磷光发射, 并伴随着聚集诱导发光增强现象^[28,29]; 对于 Au_8 -4-Ph 纳米团簇, 在聚集状态下, 由于配体的大的空间位阻, 未形成或形成很少的有序团簇组装体, 因此主要表现出分散团簇的荧光发射. 对体积分数为80%的样品的SEM表征结果证实了这些组装中间体(即纳米片)的存在[图4(D)~(F)]. 在纯二氯甲烷溶液中未观察到有序组装的纳米结构[图4(A)~(C)]. SEM表征结果表明, Au_8 -4-Ph样品中仅有少量的有序团簇组装体, 而另外的2个团簇样品中存在大量的有序团簇组装体, 并且配体的空间位阻效应对纳米片的尺寸有显著影响: Au_8 -4-Ph纳米片的尺寸约为500 nm, Au_8 -3-Ph的尺寸在1~2 μm 之间, 而 Au_8 -2-Ph的尺寸则大于2 μm . 这种尺寸变化趋势表明, 配体空间位阻的降低促进了表面能的最小化, 从而有利于形成热力学上更稳定的纳米片.

为了进一步阐明配体空间位阻效应调控聚集态下有序团簇组装体的机理, 通过晶体结构分析结合Hirshfeld表面计算研究了其分子内和分子间的相互作用^[30,31]. 如图5(A)~(C)所示, d_{norm} 表面上的红色

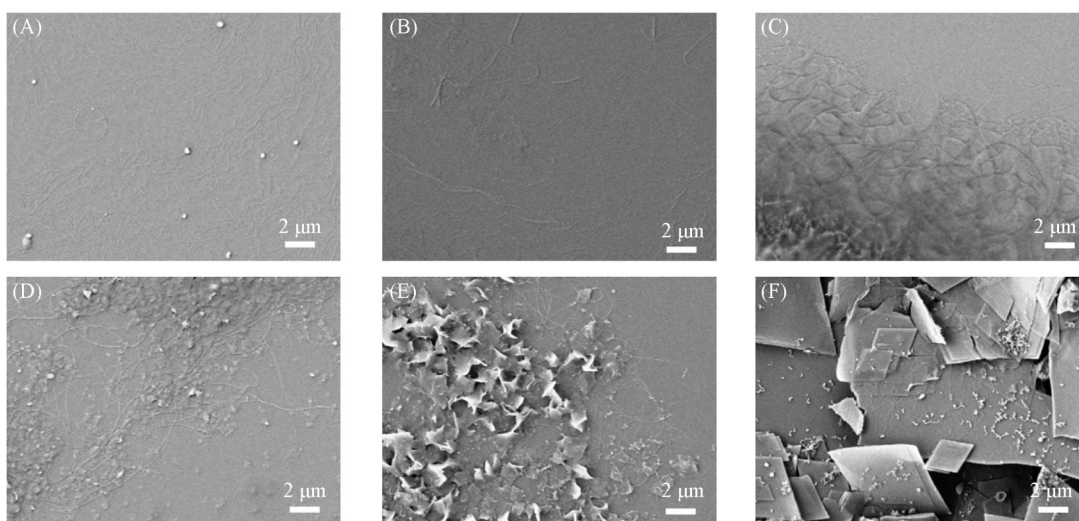


Fig. 4 SEM images of Au₈-4-Ph(A), Au₈-3-Ph(B) and Au₈-2-Ph(C) nanoclusters in pure CH₂Cl₂, and SEM images of the microstructure of Au₈-4-Ph(D), Au₈-3-Ph(E) and Au₈-2-Ph(F) nanoclusters in 80% hexane solvent

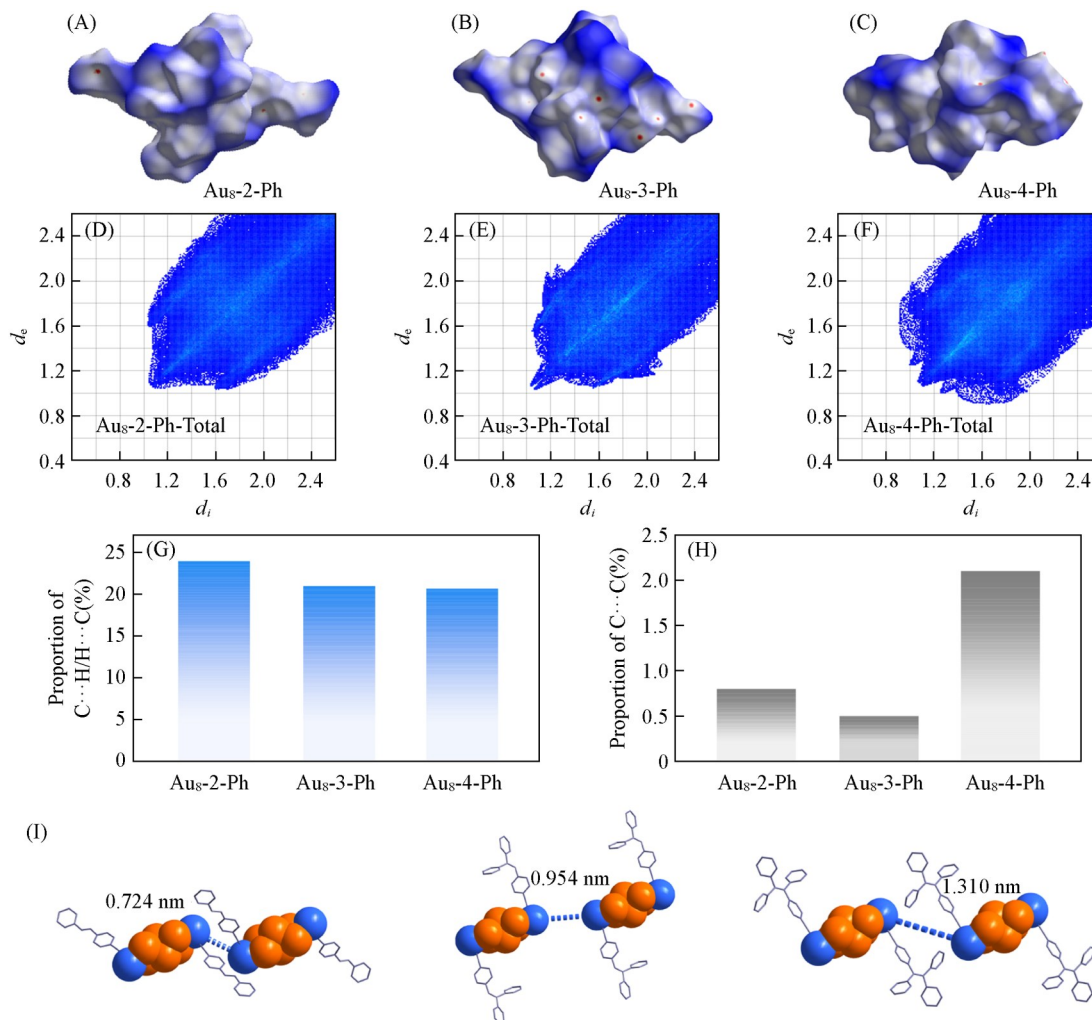


Fig. 5 Hirshfeld surface analysis of Au₈ NCs in d_{norm} (A—C), 2D fingerprinting plots of Au₈ NCs (D—F), comparison the proportion of C...H/H...C (G) and C...C (H) in the fingerprint and the distance of adjacent clusters in the lattice (I)

(I) Orange and blue: Au; gray: C; H, P and C atoms omitted for clarity.

斑点指示了 Au₈ 纳米团簇表面存在的紧密接触。形状指数(本文支持信息图 S7)和曲度(本文支持信息图 S8)上的红蓝三角形对证实了晶体堆积中存在 $\pi \cdots \pi$ 相互作用。团簇晶体的二维指纹图谱也证明了弱相互作用力的存在[图 5(D)~(F), 本文支持信息图 S9 和图 S10]。比较了具有不同炔基配体的 3 种 Au₈ 纳米团簇之间的 C—H $\cdots\pi$ 和 $\pi \cdots \pi$ 相互作用力[图 5(G)~(H)]。对于 Au₈-2-Ph, Au₈-3-Ph 和 Au₈-4-Ph, 测得的 C—H $\cdots\pi$ 相互作用比例分别为 24.0%, 21.0% 和 20.7%, 而按相同顺序, $\pi \cdots \pi$ 相互作用占比分别为 0.8%, 0.5% 和 2.1%。相邻团簇之间广泛的分子间相互作用在图 S11~图 S13(见本文支持信息)中被可视化地标示出来。值得注意的是, 尽管 Au₈-4-Ph 表现出最丰富的团簇间相互作用(2.1% 的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用), 但在聚集状态下并未形成大量的热力学上更稳定的纳米片。这种反常现象表明, 可能存在其它主导性调控机制。通过分析 3 种 Au₈ 纳米团簇的晶体结构, 发现在晶格中相邻团簇之间的距离遵循以下顺序: Au₈-4-Ph(1.31 nm) > Au₈-3-Ph(0.95 nm) > Au₈-2-Ph(0.72 nm)[图 5(I)]。Au₈-2-Ph 中显著减小的分子间距离源于其较小的配体空间位阻, 这促进了紧密相互作用网络的形成, 更有利于有序团簇组装体的形成, 进而导致了更强的 CIEE/AIEE 效应。

2.3 Au₈ 纳米簇在细胞成像中的适用性

测试了 Au₈ 纳米簇在细胞成像中的适用性。在开展细胞实验前, 必须考察聚集态金纳米簇的光稳定性, 因为成像剂的光稳定性对于基于共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)的生物成像质量至关重要。通过光漂白实验对 Au₈ 纳米团簇的光稳定性进行了量化(见本文支持信息图 S14), 3 种金纳米团簇的荧光衰减略有差异, 半衰期数据表明 3 种金纳米团簇的光稳定性顺序为 Au₈-4-Ph > Au₈-3-Ph > Au₈-2-Ph。将 HeLa 细胞与 100 $\mu\text{mol/L}$ 金纳米簇共孵育后, 用 514 nm 激光(20% 功率)进行激光共聚焦显微镜成像分析。结果表明, 经过 6 h 细胞孵育后, 大部分 Au₈ 纳米团簇定位于溶酶体中, 且以聚集态形式存在[见本文支持信息图 S15(A)~(C)]。对细胞中金纳米团簇聚集体发光强度的统计结果表明, 细胞中金纳米团簇成像剂的亮度顺序为 Au₈-2-Ph > Au₈-3-Ph > Au₈-4-Ph[见本文支持信息图 S15(D)]。实验结果表明, 通过配体工程增强了金纳米团簇的 AIE 特性, 进而改善了其作为细胞成像剂的成像效果。

3 结 论

设计了 3 种具有不同空间位阻的配体, 并用于构筑新的 Au₈ 纳米团簇, 通过单晶 X 射线衍射分析确定了其原子级精确结构。通过在配体中系统性地将苯环数目从 4 个减少到 3 个再到 2 个, 逐步降低空间位阻, 聚集状态下的 Au₈ 纳米团簇由弱荧光发射为主转变为强磷光发射为主, 并表现出 AIEE 和 CIEE 效应。光学、电子显微镜表征和结构分析结果揭示了 C—H $\cdots\pi$ 和 $\pi \cdots \pi$ 相互作用在限制聚集态/晶态下金团簇的分子振动和转动方面扮演着重要角色。重要的是, 对配体空间体积的精确控制实现了相邻团簇间的晶格收缩(表现为团簇间距离缩短), 形成了更密集分子间相互作用网络, 进而增强了 CIEE 和 AIEE 效应。本研究建立了一种空间位阻工程策略, 用于调控金属纳米团簇的聚集态发光。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250100>。

参 考 文 献

- [1] Chakraborty I., Pradeep T., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*(12), 8208—8271
- [2] Yang G., Pan X. X., Feng W. B., Yao Q. F., Jiang F. Y., Du F. L., Zhou X. F., Xie J. P., Yuan X., *ACS Nano*, **2023**, *17*(16), 15605—15614
- [3] Yang G., Wang Z. P., Du F. L., Jiang F. Y., Yuan X., Ying J. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(22), 11879—11898
- [4] Yan Q., Yuan Z. T., Wu Y. T., Zhou C. M., Dai Y. H., Wan X. Y., Yang D., Liu X., Xue N. H., Zhu Y., Yang Y. H., *Precis. Chem.*, **2023**, *1*(8), 468—479
- [5] Tang L., Zeng X. D., Zhou H., Gui C. H., Luo Q. L., Zhou W. Y., Wu J., Li Q. Q., Li Y., Xiao Y. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2021**, *37*(4), 934—942
- [6] Tang L., Kang X., Wang S. X., Zhu M. Z., *Langmuir*, **2019**, *35*(38), 12350—12355
- [7] Wang Z., Su H. F., Gong Y. W., Qu Q. P., Bi Y. F., Tung C. H., Sun D., Zheng L. S., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 308
- [8] Wang H. R., Li Q. Y., Alam P., Bai H. T., Bhalla V., Bryce M. R., Cao M. Y., Chen C., Chen S. Y., Chen X. R., Chen Y. C., Chen Z.

- J., Dang D. F., Ding D., Ding S. Y., Duo Y. H., Gao M., He W., He X. W., Hong X. C., Hong Y. N., Hu J. J., Hu R., Huang X. L., James T. D., Jiang X. Y., Konishi G., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Li C. B., Li H. D., Li K., Li N., Li W. J., Li Y., Liang X. J., Liang Y. Y., Liu B., Liu G. Z., Liu X. G., Lou X. D., Lou X. Y., Luo L., McGonigal P. R., Mao Z. W., Niu G. L., Owyong T. C., Pucci A., Qian J., Qin A. J., Qiu Z. J., Rogach A. L., Situ B., Tanaka K., Tang Y. H., Wang B. N., Wang D., Wang J. G., Wang W., Wang W. X., Wang W. J., Wang X. Y., Wang Y. F., Wu S. Z., Wu Y. F., Xiong Y. H., Xu R. H., Yan C. X., Yang S. S., Yang H. B., Yang L. L., Yang M. W., Yang Y. W., Yoon J. Y., Zang S. Q., Zhang J. J., Zhang P. F., Zhang T. F., Zhang X., Zhang X., Zhao N., Zhao Z., Zheng J., Zheng L., Zheng Z., Zhu M. Q., Zhu W. H., Zou H., Tang B. Z., *ACS Nano*, **2023**, *17*(15), 14347—14405
- [9] Alam P., He W., Leung N. L. C., Ma C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Sung H. H. Y., Williams I. D., Wong K. S., Tang B. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(10), 1909268
- [10] Li J., Wang J. X., Li H. X., Song N., Wang D., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(4), 1144—1172
- [11] Liu J. X., Feng J., Yu Y., Xu L. D., Liu Q., Zhang H., Shen J. L., Qi W., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*(43), 23844—23851
- [12] Wu Z. N., Yao Q. F., Zang S. Q., Xie J. P., *Natl. Sci. Rev.*, **2021**, *8*(6), nwa208
- [13] Wu Z. N., Yao Q. F., Chai O. J. H., Ding N., Xu W., Zang S. Q., Xie J. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(25), 9934—9939
- [14] Luo Z. T., Yuan X., Yu Y., Zhang Q. B., Leong D. T., Lee J. Y., Xie J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(40), 16662—16670
- [15] Srinivasulu Y. G., Goswami N., Yao Q. F., Xie J. P., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(7), 4066—4076
- [16] Wu Z. N., Du Y. H., Liu J., Yao Q. F., Chen T. K., Cao Y. T., Zhang H., Xie J. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(24), 8139—8144
- [17] Zhong Y., Zhang J. W., Li T. T., Xu W. W., Yao Q. F., Lu M., Bai X., Wu Z. N., Xie J. P., Zhang Y., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 658
- [18] Luo X. X., Kong J., Xiao H., Sang D. M., He K., Zhou M., Liu J. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(27), e202404129
- [19] Li H., Kang X., Zhu M. Z., *Acc. Chem. Res.*, **2024**, *57*(21), 3194—3205
- [20] Liu D., Gao G. Q., Zhang Y. Y., Li Q. Z., Yang S., Chai J. S., Yu H. Z., Zhu M. Z., *Chem. Commun.*, **2024**, *60*(10), 1337—1340
- [21] Chen T., Yang S., Chai J. S., Song Y. B., Fan J. Q., Rao B., Sheng H. T., Yu H. Z., Zhu M. Z., *Sci. Adv.*, **2017**, *3*(8), e1700956
- [22] Huang Y. Y., Han X. F., Wang L., Pei R. J., *Adv. Opt. Mater.*, **2024**, *12*(20), 2400078
- [23] Ai L., Jiang W. R., Liu Z. Y., Liu J. L., Gao Y., Zou H. Y., Wu Z. N., Wang Z. G., Liu Y., Zhang H., *Nanoscale*, **2017**, *9*(34), 12618—12627
- [24] Sugiuchi M., Maeba J., Okubo N., Iwamura M., Nozaki K., Konishi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(49), 17731—17734
- [25] Li H., Wang T., Han J. J., Xu Y., Kang X., Li X. S., Zhu M. Z., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 5351
- [26] Wang S. L., Li Q. Z., Yang S., Yu H. Z., Chai J. S., Zhu M. Z., *Nanoscale*, **2022**, *14*(44), 16647—16654
- [27] Lu H., Chen B., Li Y., Shi J. Y., Li J., Wang L. H., Luo S. H., Fan C. H., Shen J. L., Chen J., *Chem. Commun.*, **2022**, *58*(14), 2395—2398
- [28] Sun P. P., Han B. L., Li H. G., Zhang C. K., Xin X., Dou J. M., Gao Z. Y., Sun D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(20), e202200180
- [29] Shen J. L., Zhou F. J., Yu Y., Zhang E. S., Qi W., Zhang Y. J., *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*(50), e202401909
- [30] Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A., *J. Appl. Crystallogr.*, **2021**, *54*, 1006—1011
- [31] Wang G. Z., Lu H., Li J., Wang L. H., Zhu Y., Song S. P., Ge Z. L., Li Q., Chen J., Fan C. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(4), 670—674

(Ed.: L, V, K)