

限域环境诱导有机发光增强的理论研究进展

焦海丽^{1,2}, 郑小燕²

(1. 太原理工大学物理与光电工程学院, 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024;
2. 北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室,
临近空间环境特性及效应全国重点实验室, 智能分子材料与高通量制造北京市重点实验室, 北京 100081)

摘要 聚集诱导发光(AIE)分子为固态有机发光材料的应用与开发提供了新路径. 然而, 溶液态AIE体系的发光效率受限于其分子内运动导致的非辐射跃迁衰变, 通过构建“限域”环境能够有效抑制其非辐射衰减通道, 从而实现发光增强. 目前, 实验上调控发光的限域环境多样, 且发光调控机制不同, 但其微观机制尚不清楚. 本文综合评述了近年来多尺度理论模拟揭示不同限域环境中AIE发光增强机制的研究进展. 系统阐述了不同限域环境[如无定形聚集、(共)结晶、高压、主客体包含、细胞膜及光化学反应]对分子构象、分子堆积、电子结构及激发态动力学的调控规律, 阐明了分子结构、限域环境与发光性能之间的构效关系, 从理论上揭示了限域诱导发光增强的微观机制, 为高性能AIE材料的设计与性能调控提供了理论依据, 有助于推动其在光电、生物成像及传感等领域的应用.

关键词 聚集诱导发光; 限域环境; 多尺度理论模拟; 无辐射衰减; 光物理特性

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260060

Progress on Theoretical Study of Organic Luminescence Enhancement Induced by Confined Environments

JIAO Haili^{1,2}, ZHENG Xiaoyan^{2*}

(1. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education, State Key Laboratory of Environment Characteristics and Effects for Near-space, Beijing Key Laboratory of Intelligent Molecular Materials and High-throughput Manufacturing, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract Aggregation-induced emission (AIE) molecules provide a promising way for the application and development of solid-state organic luminescent materials. However, the luminescent quantum efficiency of AIE in dilute solution is often limited by non-radiative decay caused by intramolecular motions. Constructing “confined environments” can effectively suppress their non-radiative decay pathways, thereby achieving luminescent enhancement. Currently, a variety of experimental methods have been developed to regulate luminescence through confined environments, with different underlying mechanisms, yet the underlying mechanism at the microscopic level remain unclear. This paper summarizes recent advances in multiscale theoretical simulations that elucidate the mechanisms of AIE luminescence enhancement in different confined environments. It systematically discusses how various confined

收稿日期: 2026-01-30. 网络首发日期: 2026-03-25.

联系人简介: 郑小燕, 女, 博士, 教授, 主要从事分子组装体结构、动力学与发光机制的多尺度理论模拟方面的研究.

E-mail: xiaoyanzheng@bit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22522301, 22173006)和河北省自然科学基金(批准号: B2025105017)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22522301, 22173006) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (No. B2025105017).

environments, such as amorphous aggregation, (co-) crystallization, high pressure, host-guest inclusion, cell-membrane, and photochemical reactions, regulate molecular conformation, packing arrangements, electronic structures, and excited-state dynamics. The structure-property relationships among molecular structure, confined environment, and luminescent performance are clarified, providing a theoretical understanding of the microscopic origin of luminescence enhancement induced by confined environments. This work offers a theoretical foundation for the design and performance optimization of high-performance AIE materials, thereby promoting their applications in optoelectronics, bioimaging, and sensing.

Keywords Aggregation-induced emission; Confined environment; Multiscale simulation; Non-radiative decay; Photophysical property

传统有机发光材料多以平面共轭芳香环为核心结构,其分子骨架的高度平面性使其在稀溶液中具备优异的发光性能,但在聚集态下易发生 π - π 相互作用而产生聚集导致猝灭(ACQ)效应^[1],这一固有缺陷制约了其在固态光电器件及生物成像等领域的实际应用.具有扭曲结构的聚集诱导发光(AIE)材料在单分散状态下分子运动自由度较高,非辐射衰减过程占主导,发光微弱^[2-5];而在聚集态中,分子聚集弱相互作用有效抑制无辐射跃迁,促使激发态能量通过辐射跃迁释放,从而实现发光增强^[6-9].AIE发光体(AIEgens)这一独特的“聚集点亮”特性,使其在有机发光二极管(OLEDs)、生物成像、药物递送及治疗等领域展现出广阔的应用前景^[10-18].然而,AIE材料在实际应用中仍面临诸多挑战,其发光性能易受分子构象、堆积模式及微环境影响^[19-21].研究表明,多种物理或化学手段构建的限域环境可有效调控AIE分子的构象、堆积排列及激发态动力学,有效抑制其非辐射衰减过程,针对性地解决其在各应用领域的性能调控难题.四苯基乙烯(TPE)衍生物在结晶态与无定形态表现出差异化的发光颜色^[22].六苯基噻咯(HPS)及TPE等晶体在高压下表现出压力诱导发光增强(PIEE)现象^[2,23,24],二苯并噻吩砜(DBTS)则呈现荧光先增强后减弱的响应行为^[25].基于环糊精和葫芦脲等超分子大环的主客体相互作用可诱导发光显著增强^[26-28].光致变色分子(如*t*-FSBO)可通过固态光二聚反应实现从ACQ到AIE的转变^[29].这些研究共同表明构建限域环境是实现AIE发光调控的有效手段.由于现有实验监测技术在时空分辨率上的局限性,不同限域环境调控发光性能的微观机制仍不明确.多尺度模拟方法如分子动力学(MD)模拟、量子力学/分子力学(QM/MM)、密度泛函理论(DFT)能够从分子堆积、分子构象与电子结构等多尺度层面揭示不同限域环境下分子聚集结构与发光性质的关系,系统解析不同限域环境下分子构型、堆积模式、电子结构及激发态动力学的变化规律,为理解限域诱导发光增强的微观机制提供理论依据,弥补实验研究的不足.

基于此,本文系统梳理了近年来在揭示限域环境诱导AIE发光增强机制理论研究方面的进展.将从以下几个方面展开论述:(1)无定形聚集体尺寸与微环境对发光性质的调控;(2)(共)结晶体系中有堆积对分子运动及结构的影响;(3)高压环境下的分子晶体压力响应发光机制;(4)主客体包合体系中尺寸匹配与聚集作用对发光的调控机制;(5)细胞膜限域对发光性质的影响;(6)光化学反应诱导的ACQ到AIE的转变机制(图1).最后,对多尺度理论模拟处理复杂限域环境下AIE发光机制面临的问题进行了展望.本文旨在为AIE材料的理性设计与性能调控提供理论依据,推动其在光电、生物及传感等多领域的高效应用.

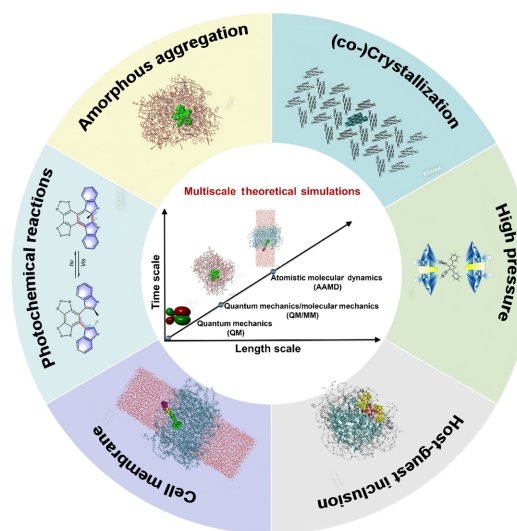


Fig. 1 Summary of AIE luminescence regulation under different confined environments

1 无定形聚集体发光

有机分子聚集体由非共价弱作用驱动形成. 即使分子结构相同或相似, 其聚集态的堆积方式、尺寸分布及发光性质也可能存在显著差异^[30-37]. 以典型的AIE体系HPS为例[图2(A)], 我们课题组^[20]通过MD模拟与QM/MM相结合, 系统考察了不同尺寸无定形聚集体及晶态的光物理性质. 大小为60, 40, 30, 20和10个HPS分子的聚集体分别表示为Agg-60, Agg-40, Agg-30, Agg-20和Agg-10. 计算结果表明, 不同尺寸HPS无定形聚集体的堆积密度相似且均小于晶态下的堆积密度, 说明无定形聚集体的分子堆积更为松散[图2(B)]. 由于无定形聚集体中心嵌入与表面暴露的HPS分子所处环境存在明显差异, 分别构建了嵌入态QM/MM与暴露态QM/MM模型. 计算结果表明, 无定形聚集态HPS的吸收与发射光谱对尺寸不敏感, 但与表面暴露的HPS分子相比, 嵌入态HPS分子的吸收光谱红移[图2(C)], 这归因于嵌入态HPS的2,5位苯环相对于中心硅环的扭转角更小, 平面共轭性更好, 能隙(ΔE_g)更窄. 而晶态HPS的吸收峰始终介于无定形聚集体的嵌入态与表面暴露分子之间. 对于发射光谱而言, 从晶

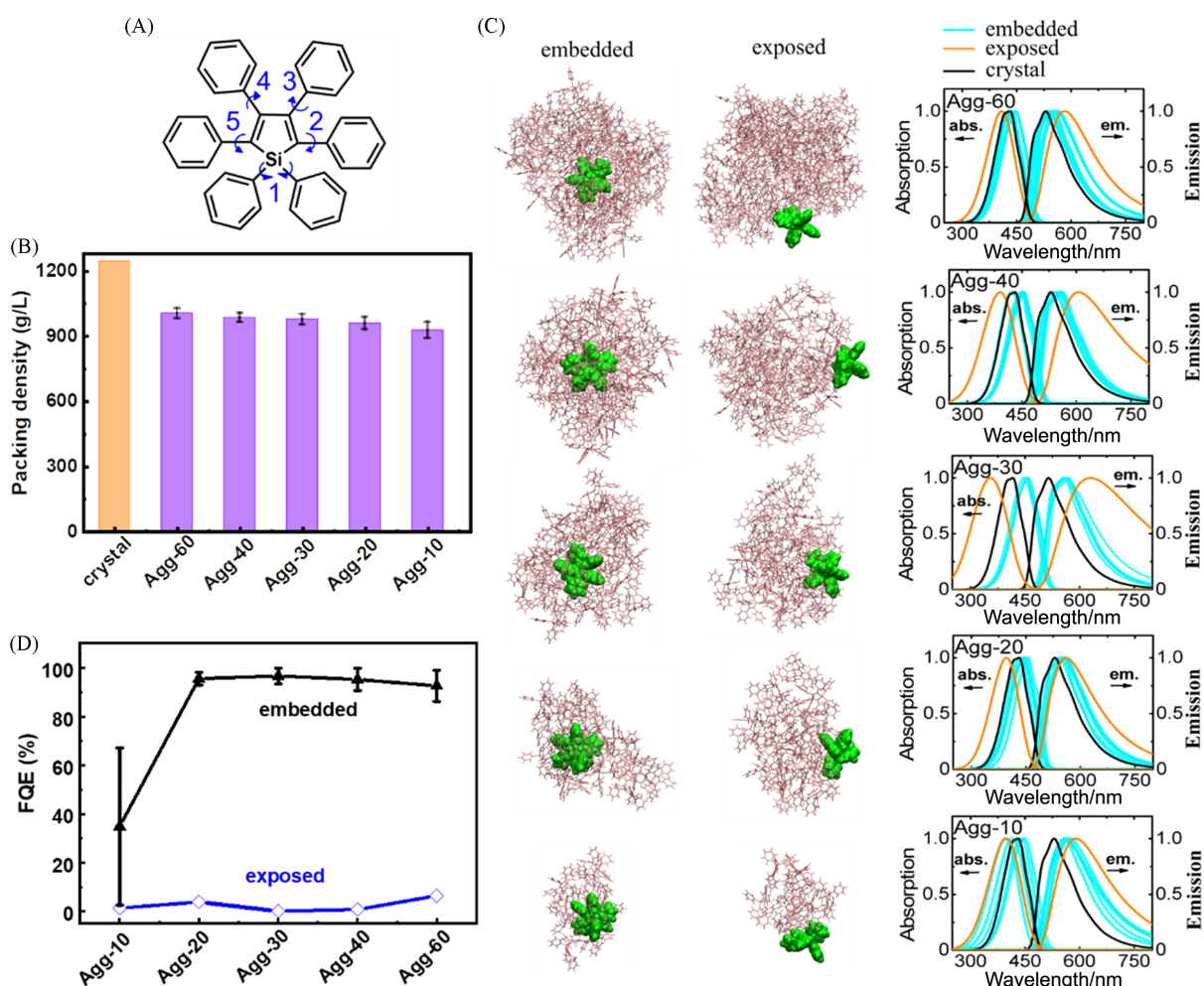


Fig. 2 Molecular structure of HPS with key dihedral angles between each phenyl group and the central silacycle highlighted by blue arrows(A), the average packing density of HPS aggregates with different sizes and crystals(B), the representative QM/MM models of the embedded and exposed HPS molecules in aggregates with different sizes, as well as the calculated vibrationally resolved normalized absorption(left) and emission(right) spectra for five embedded(cyan line) and one exposed HPS molecule(orange line) in aggregates, the corresponding spectra of the HPS crystal are shown(black line) for comparison(C) and the FQE of embedded and exposed HPS molecule in amorphous aggregates with different sizes(D)^[20]

Copyright 2016, the Royal Society of Chemistry.

体到中心嵌入态,再到表面暴露HPS分子,发射光谱依次红移,与实验观测结果高度吻合^[22,38,39].主要原因在于,无定形聚集态比晶态堆积密度低,重组能(λ)更大.通过公式 $\Phi_F \approx k_r / (k_r + k_{ic})$ 定量分析了荧光量子效率(FQE),其中 k_r 为辐射跃迁速率常数, k_{ic} 为内转换非辐射跃迁速率常数,发现嵌入态分子的FQE与聚集体尺寸无关且均高于92.7%,表面暴露分子的FQE则低于7.0%,二者相差1~2个数量级[图2(D)].由于HPS分子的电子跃迁性质对环境不敏感, k_r 几乎不受堆积环境与聚集体尺寸的影响,而 k_{ic} 对环境极为敏感.进一步对 λ 进行分析发现,嵌入态HPS的 λ 远低于表面暴露分子,是因为内嵌分子具有紧密堆积的环境,能够有效抑制内嵌HPS分子内苯环的低频转动,使 k_{ic} 降低2~4个数量级,从而显著提升FQE.随无定形聚集体尺寸不断增大到接近实验尺寸,其嵌入态HPS分子在聚集体中占主导,内嵌分子的FQE接近且不依赖于聚集尺寸,因此,每个内嵌分子对无定形聚集体荧光强度的贡献几乎完全一致,由此提出聚集体荧光强度与其尺寸呈线性关系的理论预测,并得到了实验证实^[40,41].此外,有机聚集体尺寸对其稳定性和发光特性的理论研究表明^[42],HPS存在临界聚集体尺寸及临界发光尺寸,其大小分别为2.62 nm(2分子)及2.99 nm(6分子).

分子组装是调控组装体形貌和性能的关键手段^[43-48],组装的层次性使得构筑基元在分子水平上的微小结构差异在自组装过程中放大,形成迥异的组装结构,从而实现对组装体功能的调控^[49-52].实验发现, *Z*-/*E*-异构的TPE衍生物的组装形貌与发光性质显著不同^[53,54].我们^[55]报道了2-脲基-4[1*H*]-嘧啶酮(UPy)功能化的四苯乙烯立体异构体(*Z*)-TPE-UPy和(*E*)-TPE-UPy的自组装行为, (*Z*)-TPE-UPy通过环链机制聚合, (*E*)-TPE-UPy则遵循等键聚合机制,二者表现出明显不同的组装形貌与荧光特性.为阐明(*Z*)-TPE-UPy和(*E*)-TPE-UPy的组装机制及其对发光性质的影响,我们课题组^[56]以(*Z*)-TPE-UPy和(*E*)-TPE-UPy为研究对象[图3(A)],结合MD、极化连续介质模型(PCM)和QM/MM相结合的多尺度

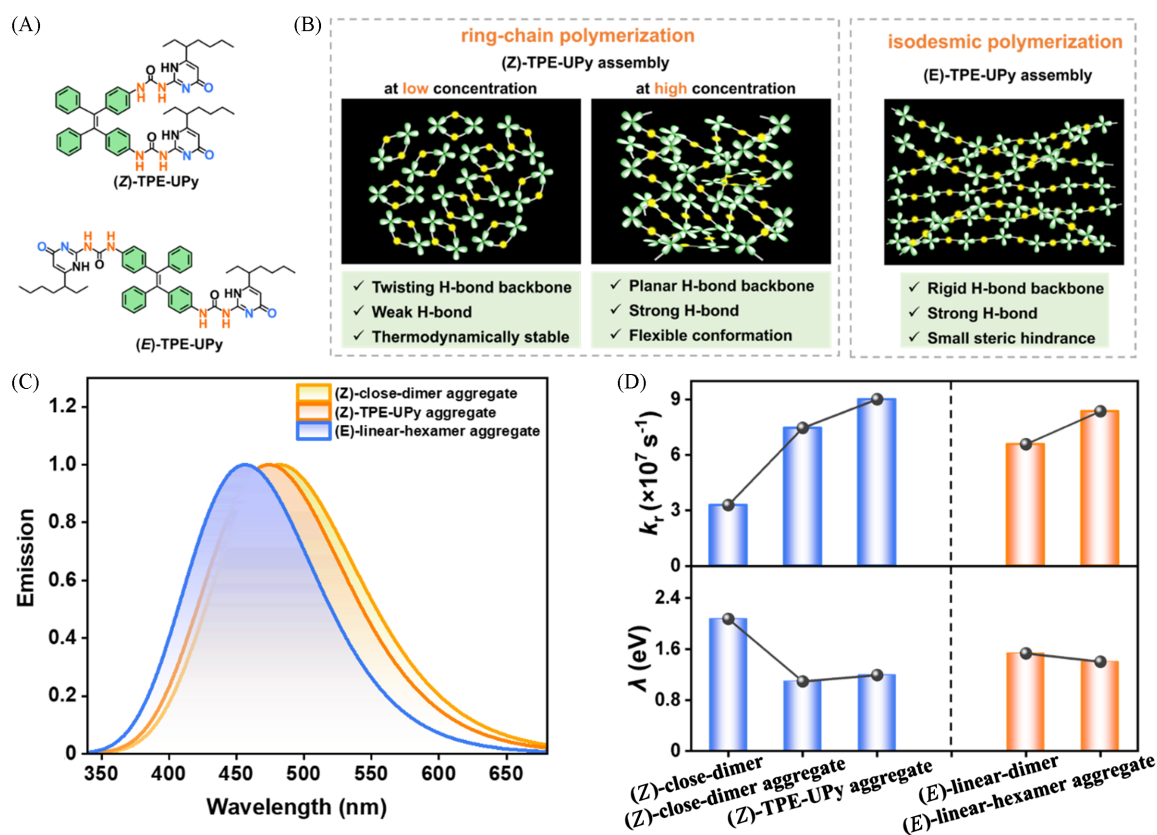


Fig. 3 Chemical structures of (*Z*)-/(*E*)-TPE-UPy(A), schematic diagrams of (*Z*)-TPE-UPy and (*E*)-TPE-UPy assemblies(B), the emission spectra of three representative aggregates(C) and the k_r and λ of five representative systems(D)^[56]

Copyright 2023, the Royal Society of Chemistry.

理论方法对构型异构自组装机制及其发光性质进行了系统的理论研究. 体系中UPy基团间的四重氢键为组装的主要驱动力. 模拟表明, (*Z*)-TPE-UPy和(*E*)-TPE-UPy的组装机制具有明显的构象依赖性和浓度依赖性. 在低浓度时, (*Z*)-TPE-UPy形成热力学稳定的环状二聚体, 在高浓度时倾向于形成锯齿状链式结构; (*E*)-TPE-UPy则表现出浓度无关的等键聚合机制, 形成有序的纤维状结构[图3(B)]. 进一步研究了两种异构体的聚集效应对光谱性质的影响. 基于所构建的(*Z*)-TPE-UPy组装体、(*Z*)-环状二聚体组装体和(*E*)-线性六聚体组装体的光谱计算表明, (*Z*)-/(*E*)-TPE-UPy的跃迁轨道主要分布在TPE片段, 其光谱性质受TPE中4个苯环与中心双键共轭程度的影响. (*E*)-TPE-UPy组装体中2个未取代苯环的扭转角明显大于(*Z*)-TPE-UPy的两种组装体对应的苯环扭转角, 导致其激发态结构更加扭曲, 发射光谱相对于(*Z*)-TPE-UPy发生蓝移, 表明组装体荧光光谱具有构象依赖性; 而(*Z*)-TPE-UPy的两种组装体具有相似的发射光谱[图3(C)]. 与环状二聚体组装体相比, 其它两种组装体的 k_r 均有所增加, 且聚集效应明显限制了其苯环低频转动及C=C双键平面的扭曲, λ 显著降低, 非辐射衰变通道受到抑制, 表现出AIE行为[图3(D)].

2 (共)结晶诱导发光

AIE分子的光物理性质与其在聚集态的分子构型及空间排列方式密切相关. 结晶与共结晶作为实现高度有序分子堆积的有效策略, 能够通过调控分子间相互作用和堆积模式, 显著影响AIE体系的发光行为. 实验表明, 硼氮掺杂多环芳烃(PAHs)具有AIE特性, 但其分子构型、分子堆积与发光性质间的关系尚不明确^[57-61]. 我们课题组^[62]采用MD结合QM/MM与热振动关联函数(TVCF)的方法, 系统研究了两种代表性PAHs分子(NBN-6和NBN-5)在稀溶液、无定形聚集体和晶态下的光物理性质[图4(A)]. 为准确描述无定形聚集态中分子所处微环境的差异, 分别构建了内嵌和表面暴露2种模型. 研究发现, NBN-6和NBN-5在无定形聚集体中的堆积密度均低于相应晶体[图4(B)], 表明晶态具有更为紧密的分子排列. 电子结构分析显示, NBN-6表现出分子内电荷转移(ICT)特性, 其中HOMO主要分布于氮原子和萘基部分, LUMO则定域在A环和B环; 相比之下, NBN-5的HOMO和LUMO在整个共轭骨架上呈离域分布[图4(C)]. 这一电子结构差异导致NBN-6在相同环境下具有更窄的 ΔE_g 和红移的荧光发射. 进一步的光谱分析表明, NBN-6在晶态和嵌入态的发射峰均位于约521 nm处, 而表面暴露分子的发射光谱则略微红移; NBN-5的发射光谱则从溶液态到无定形态, 再到晶态略有蓝移[图4(D)和(E)], 该计算结果与实验观测结果相符^[59]. FQE分析显示, NBN-6的FQE从晶态(计算值1.8%, 实验值2.6%)依次下降至嵌入态(约1.3%)、表面暴露态(0.02%), 并在溶液态时接近零[图4(F)和(G)], 从而证实其典型的AIE特性^[59]. 激发态动力学分析指出, NBN-6的 k_r 受环境影响较小, 而 k_{ic} 则高度依赖于聚集状态. 其聚集体中的 k_{ic} 比表面暴露态或溶液态低2~4个数量级. λ 与几何结构分析表明, 聚集后A环的面外旋转与扭曲运动受到显著抑制, 导致 λ 下降, 非辐射衰变通道受阻. 激发态前后A环和B环间二面角 D_1 的变化幅度从溶液态的27.0°和表面暴露态的16.0°, 显著减小至嵌入态约5.1°和晶态的3.9°. 相比之下, NBN-5的FQE基本不受环境影响, 相同环境下其跃迁偶极矩比NBN-6高出1个数量级, 有利于其辐射跃迁; 此外, NBN-5具有更刚性的骨架结构与更好的共轭平面性, 使其在不同环境中的 λ 基本不变, 且数值小于NBN-6, 因此其 k_{ic} 更小. 这些结构特性使得NBN-5无论在溶液还是固态均保持较高的荧光效率.

基于AIE单元构建的发光型氢键有机框架(HOFs)不仅能实现对小分子吸附过程的可视化监测, 还可通过框架结构的动态变化调控其发光性能. 目前, 一系列具有高效发光性能的AIE基HOFs已被制备, 且共结晶可有效增强HOFs的发光性能^[63-69]. 以顾星桂课题组^[65]报道的方碱染料(SQ)为例, 其能够与不同溶剂形成稳定的HOFs共晶, 其中在二氯甲烷溶液中形成的SQ-DCM共晶在溶剂去除后仍能保持晶态结构, 并能在DCM中实现结构的可逆恢复, 同时该HOFs对乙炔(C₂H₂)气体表现出特异性吸附及相应的荧光响应. 为从微观层面揭示溶剂化及气体吸附影响发光性能的机制, 我们课题组^[70]采用QM/MM结合TVCF的方法, 系统研究了SQ[图5(A)]与多种不同溶剂: 乙酸乙酯(EA)、乙

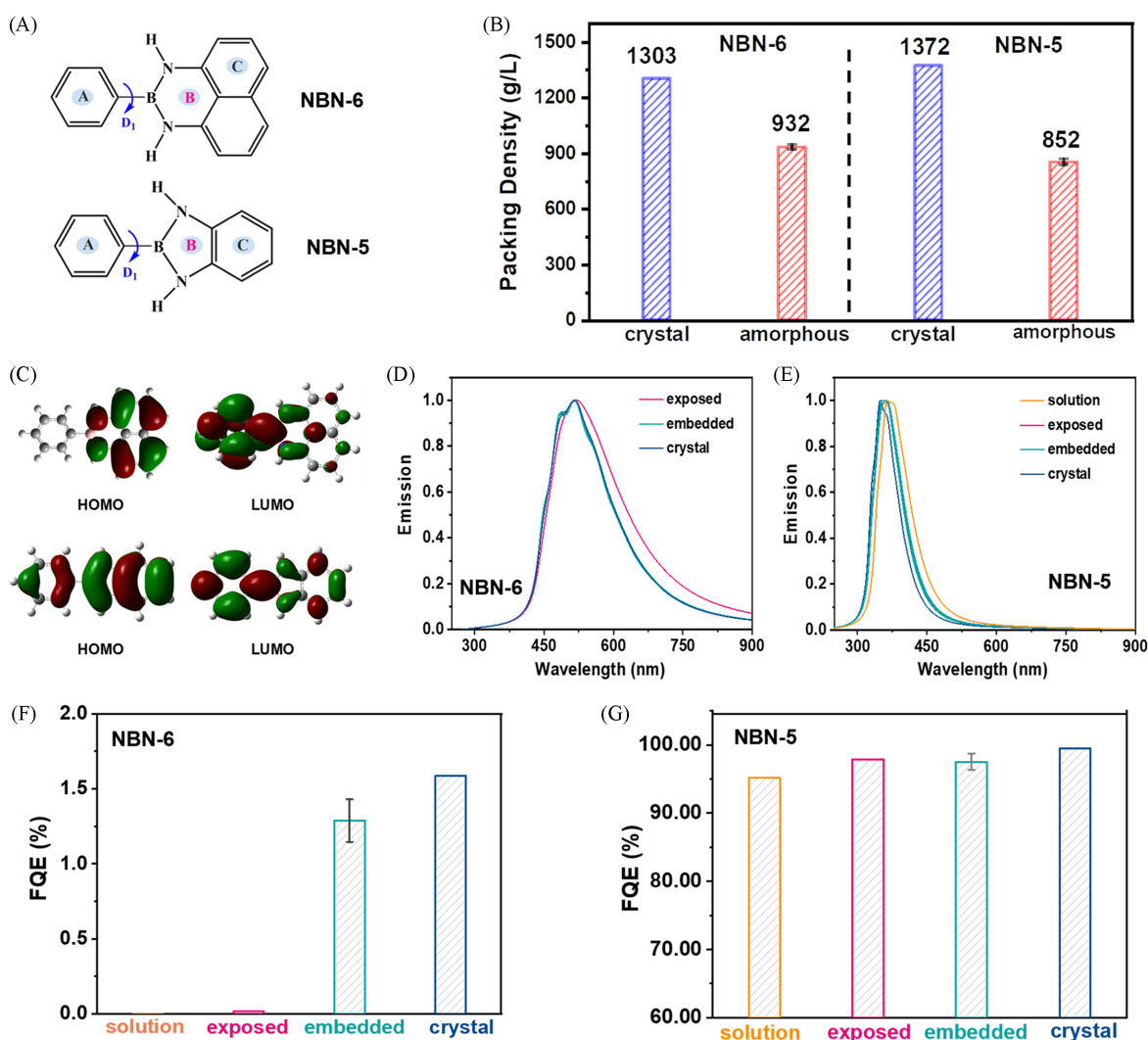


Fig. 4 Chemical structures of two representative NBN-doped PAH systems: six-membered NBN-6 and five-membered NBN-5(A), the packing density of NBN-6 and NBN-5 in amorphous aggregates and crystals(B), the electron density contours of HOMO and LUMO in S_0 geometry in methanol(C), the calculated emission spectra of NBN-6(D) and NBN-5(E) in different environments and the FQE of NBN-6(F) and NBN-5(G) in different environments^[62]

Copyright 2021, the Royal Society of Chemistry.

脞(ACN)、DCM和甲苯(TOL)形成的共晶体系(SQ-EA、SQ-ACN、SQ-DCM和SQ-TOL)及SQ-C₂H₂吸附体系的光物理性质. 结构分析表明,反映SQ分子对称性的结构参数 $\Delta\theta$ ($\Delta\theta = |\theta_1 - \theta_2|$)在形成共晶后显著减小. 尤其是,在SQ-DCM体系中 $\Delta\theta$ 趋近于零,表明其几何对称性达到最优[图5(B)]. 溶剂尺寸、形状及其与框架的相互作用对共晶性质具有关键影响:体积小且属于 C_{2v} 点群的DCM分子与SQ孔道匹配最佳,相互作用最强[图5(C)]. 共结晶后SQ的 ΔE_g 由2.09 eV逐渐增大到2.28 eV,导致发射光谱蓝移,与实验结果吻合[图5(D)]. 同时,共晶体系FQE显著提高,这归因于共晶体系的形成抑制了整个SQ骨架的面外摆动及氯苯环的面内摆动, λ 降低, k_{ic} 降低,而相互作用最强的SQ-DCM最有利于FQE的提升. 此外,SQ晶体对C₂H₂的特异性吸附源于气体体积和动力学直径与HOFs框架具有适配性. 另外,SQ-C₂H₂和SQ-DCM体系的伪球形孔径和晶胞参数都非常接近,气体吸附后(SQ-C₂H₂)同样引起发射光谱蓝移与荧光增强,其机制与溶剂化共晶类似,均源于对SQ分子面外摆动及氯苯环面内摆动的限制. 研究从分子层面阐明了溶剂共晶与气体吸附对HOFs发光的调控机理,为设计兼具高灵敏度和可调发光响应的多孔晶体材料提供了理论依据.

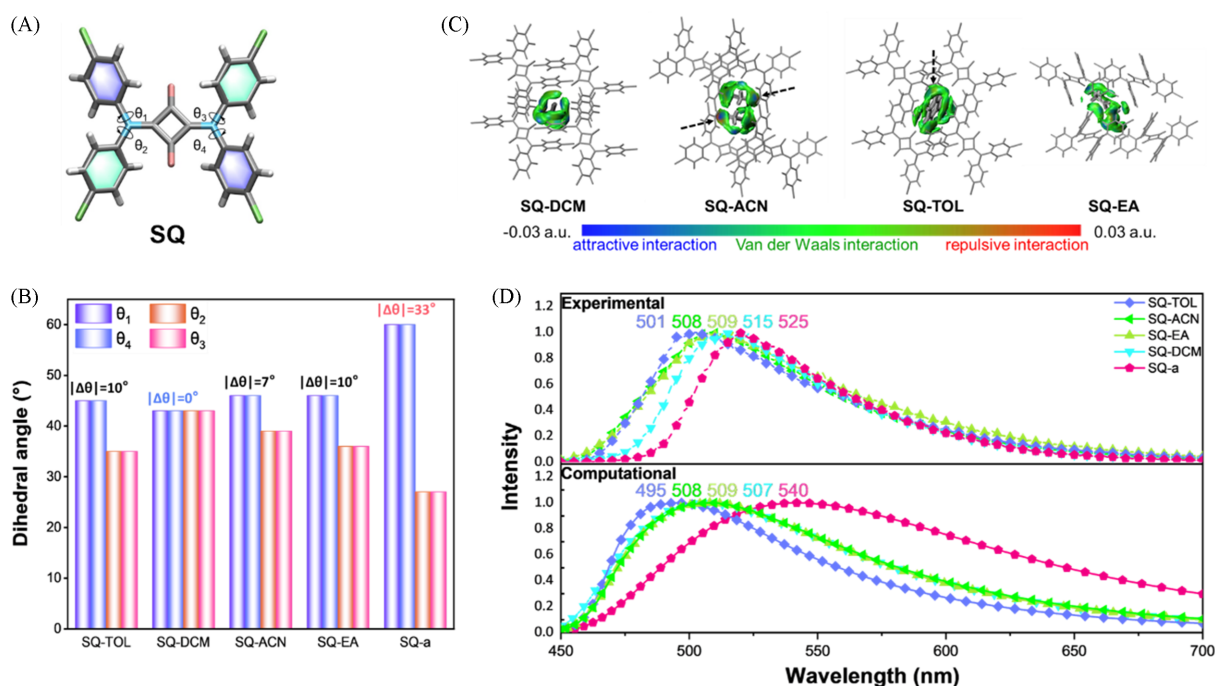


Fig. 5 Molecular structure of SQ with its four chlorobenzene rings and one central squaraine core(A, the key dihedral angle between four chlorobenzene ring and the central squaraine core are marked as θ_1 , θ_2 , θ_3 , and θ_4), key dihedral angles and their relative difference($\Delta\theta$, $\Delta\theta=|\theta_1-\theta_2|$) of all five SQ-based systems (B), the independent gradient model analysis of four solvated co-crystals(C) and experimental and calculated emission spectra of five different SQ-based crystals(D)^[70]

Copyright 2024, Elsevier B. V.

3 加压诱导发光增强

压力可有效抑制分子内运动,进而诱导发光增强,即PIEE现象^[2,23].然而,AIEgens的发光效率随压力变化呈现出多样的响应行为,包括单调增强^[2]、非单调变化(先增强后减弱)^[25]以及几乎不变^[71,72]等.由于高压条件下可用的结构与光物理表征手段相对有限,压力影响AIEgens的构效关系尚不明确.为深入理解并高效利用PIEE效应开发高性能有机发光材料,系统开展机理研究至关重要.帅志刚课题组^[73]以HPS为例,结合色散校正的密度泛函理论(DFT-D)、QM/MM和TVCF,揭示了高压下HPS晶体激发态衰减过程中PIEE效应的分子内和分子间作用机制.研究表明,随着压力增加,分子间相对距离减小,芳香族C—H $\cdots\pi$ 氢键、空间位阻及 π - π 堆积等相互作用逐步增强,从而显著限制了分子内苯环转动[图6(A)].在常压和高压条件下,HPS的电子跃迁均以HOMO \rightarrow LUMO主导,其中2,5位苯环取代基对其光物理性质起决定作用,当外压从常压升至10.86 GPa时,平衡几何结构下的 ΔE_g (HOMO-LUMO)减小,HPS的吸收光谱显著红移,发射光谱除5.06 GPa以上出现轻微红移外几乎不变[图6(B)],与实验结果一致^[2].相应的FQE在0~5.06 GPa范围内随压力快速上升,随后趋于恒定.FQE的变化主要受 k_{ic} 的调控,二者随压力呈现相似的趋势[图6(C)].进一步分析表明, k_{ic} 的变化源于电子振动耦合强度的改变, λ 可定量描述该耦合强度^[34,74,75].压力对 λ 的影响与其激发前后的分子几何结构变化一致:在0~5.06 GPa范围内, λ 下降主要归因于低频区域苯环扭转运动的受阻,导致 k_{ic} 减小;当压力超过5.06 GPa后,高频区域的键伸缩振动虽同样受到抑制,但对发光增强的贡献已不明显.这一结论与低频振动主导HPS聚集诱导发光过程的机理相吻合^[20,76].

对于DBTS晶体,实验表明,其荧光强度在初始加压阶段(0~6 GPa)逐渐增强,进一步加压荧光强度则减弱;在可逆压缩范围内(0~18 GPa),其发射光谱红移了约159 nm^[25].DBTS中的硫原子为 sp^3 杂化^[77],O=S=O基团几乎垂直于平面共轭骨架,从而呈现十字交叉构象[图7(A)].我们课题组^[78]采用

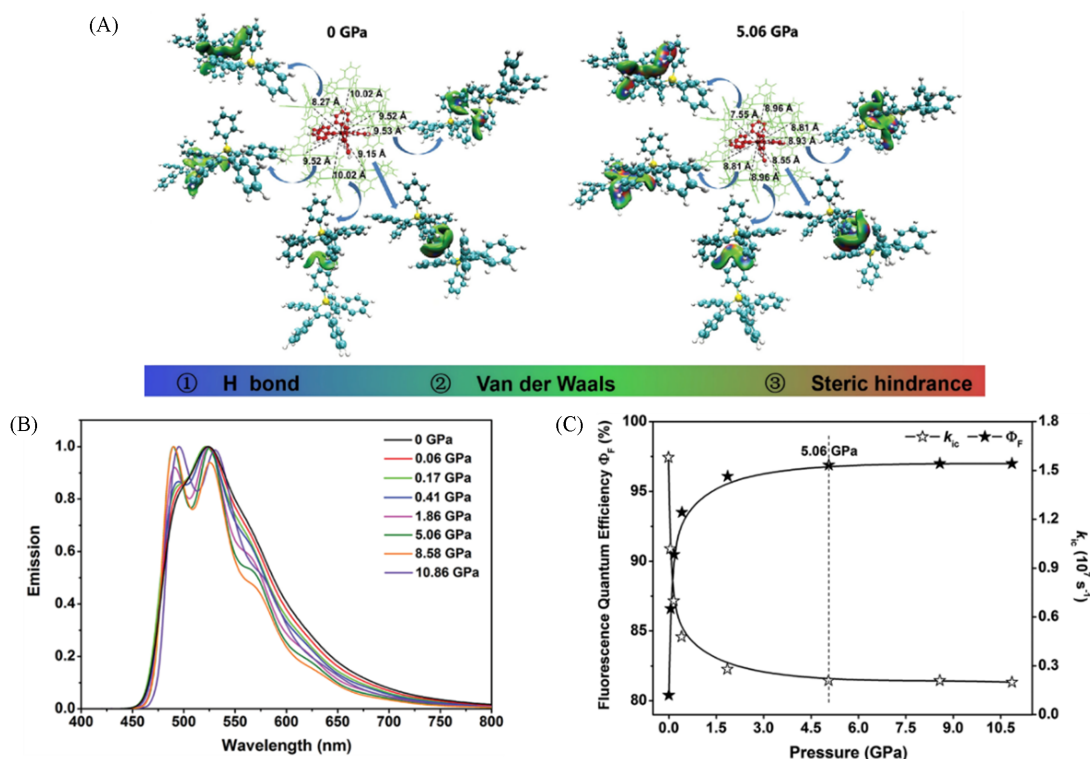


Fig. 6 Molecular packing structures within ~ 1 nm of the QM centroid and relevant intermolecular interactions in the HPS aggregates at 0 GPa and 5.06 GPa(A), calculated vibrationally resolved normalized emission spectra for HPS in aggregates at different pressures(B) and calculated k_{ic} and FQE of HPS in aggregates at different pressures(C)^[73]

Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry.

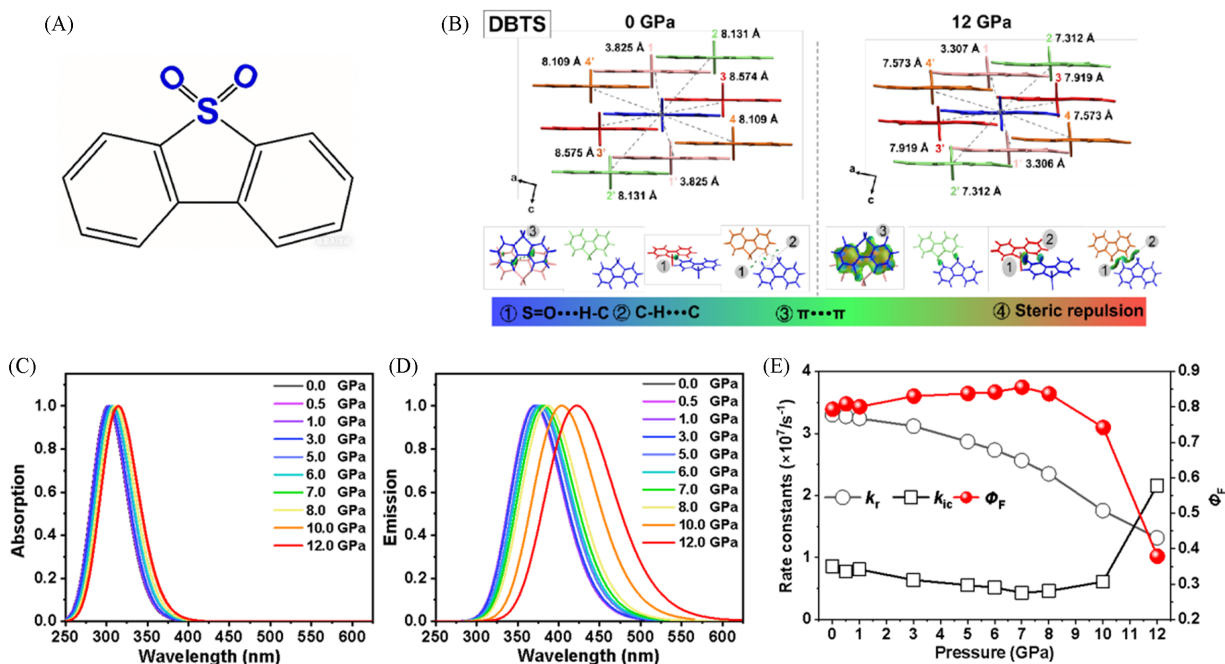


Fig. 7 Chemical structure of DBTS(A), molecular packing of DBTS and the IGM isosurfaces of the dimers between QM molecules and surrounding molecules(0.01 au) at pressures of 0 and 12 GPa(B), calculated normalized absorption(C) and emission(D) spectra of DBTS crystals at different pressures and calculated k_r , k_{ic} , and Φ_F of DBTS crystals at different pressures(E)^[78]

Copyright 2022, the American Chemical Society.

DFT-D、QM/MM及TVCF的方法,系统研究了压力对DBTS聚集体的影响.随着外压增加,堆积密度增大,分子间相互作用(S=O...H—C、N—H... π 、C—H...C等氢键作用、 π - π 作用和空间位阻)均显著增强[图7(B)],且压力效应表现出明显的各向异性.DBTS分子柔性较好,加压后O=S=O与分子骨架间的平面性增强,共轭改善,导致基态和激发态的 ΔE_g 分别从4.25 eV减小到4.16 eV,以及从3.47 eV减小到3.29 eV,所对应的吸收和发射峰分别红移约13 nm和52 nm[图7(C)和(D)].相应DBTS晶体的FQE在0~7 GPa范围内从79.36%持续增大至85.56%,而后随压力增加急剧下降至37.87%.其中, k_{ic} 在FQE非单调变化中起主导作用,在0~7 GPa区间,分子骨架的伸缩和弯曲振动被抑制,因此 k_{ic} 下降;而在7~12 GPa区间,O=S=O的弯曲振动和转动加剧,促使 k_{ic} 迅速上升[图7(E)].这表明柔性基团O=S=O的存在是DBTS发光性质呈现显著压力响应的关键.

与DBTS结构相似的咔唑(Cz)[图8(A)]则表现出截然不同的压力响应行为.Cz的PIEE效应仅在1.0 GPa内轻微出现;且在可逆压缩至10.0 GPa范围内发射光谱仅红移了约40 nm,且发光颜色基本不变^[72].Cz中氮原子属于 sp^2 杂化^[79],分子整体呈刚性平面构型.我们课题组理论计算表明^[78],随压力增加,Cz晶体中的N—H... π 、C—H... π 作用和 π - π 堆积协同增强,且压力效应呈现各向同性[图8(B)].刚性Cz的分子构象对外界压力不敏感,其 S_1 态电子结构在0和5 GPa基本相同,吸收和发射光谱基本不变[图8(C)和(D)].对应FQE仅在0~0.8 GPa范围内略有提升,整体变化幅度小于5%,这主要归因于Cz的刚性骨架使其 k_r 和 k_{ic} 对外界压力均不敏感[图8(E)].计算结果再次印证了分子中是否具有柔性基团是调控有机发光材料压力响应行为的关键因素.

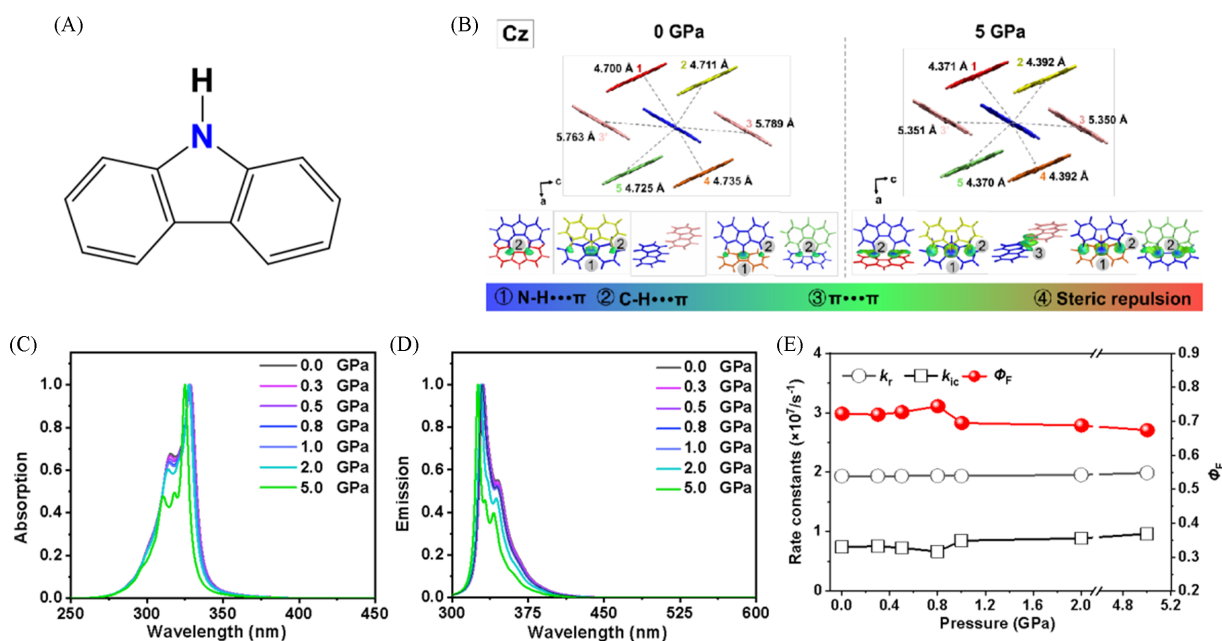


Fig. 8 Chemical structures of Cz(A), molecular packing of Cz and the IGM isosurfaces of the dimers between QM molecules and surrounding molecules(0.01 au) at pressures of 0 and 5 GPa(B), calculated normalized absorption(C) and emission(D) spectra of Cz crystals at different pressures and calculated k_r , k_{ic} and Φ_F of Cz crystals at different pressures(E)^[78]

Copyright 2022, American Chemical Society.

4 主客体诱导发光增强

超分子主体大环(如环糊精、葫芦脲等)可通过主客体相互作用封装 AIEgens,利用其限域空间有效抑制 AIEgens 的分子内振动,进而调控并增强体系的荧光或室温磷光性能^[80-82].研究表明,主体浓度和主客体尺寸匹配度等因素都直接影响主客体作用强度与空间堆积模式,进而调控体系的光物理性质.

以 α -环糊精(CD)为主体, G-3为客体[图9(A)], 我们课题组^[34]结合MD和QM/MM计算, 系统研究了主客体相互作用对G-3光物理性质的影响机制. 研究发现, 主客体结合涉及两方面相互作用: 一是CD空腔通过疏水作用包含TPE的一个苯环及部分PEG链; 二是CD外部亲水表面通过氢键和O—H $\cdots\pi$ 作用固定PEG链及邻近苯环. 在聚集体形成过程中, 主客体作用与TPE单元间的疏水堆积存在竞争关系, 且CD的刚性亲水外壳会削弱疏水核的堆积密度. 同时, 我们构建了单体G-3、主客体复合物2CD/G-3(D)、G-3聚集体、G-3聚集体+2CD和2CD/G-3(D)聚集体的模型以计算相应的光谱性质[图9(B)], 计算结果表明, 随着CD浓度增加, 聚集体的发射光谱逐渐蓝移, 荧光强度逐渐增强[图9(C)], 该趋势与实验结果一致^[81,83]. 激发态动力学计算表明, 聚集使G-3的 k_r 显著增大, 而低浓度CD的引入(G-3聚集体+2CD)可进一步提升 k_r 值. λ 分析显示, 与纯客体G-3比较, 2CD/G-3(D)的 λ 明显减小, 形成G-3聚集体后其 λ 进一步降低; 同时, G-3聚集体+2CD的 λ 低于G-3聚集体, 主客体作用与聚集效应能极大地抑制TPE单元中苯环的低频转动和C=C双键的扭曲振动^[84], 并有效抑制 k_{ic} . 但高浓度2CD/G-3(D)聚集体则由于CD刚性亲水外壳与TPE单元间的疏水堆积之间的竞争, 使 λ 反而上升, 不利于发光增强[图9(D)]. 该研究表明, 适度的主客体作用与聚集效应可协同增强体系发光, 而过量的主体分子则会破坏有利的聚集结构, 进而削弱荧光发射强度.

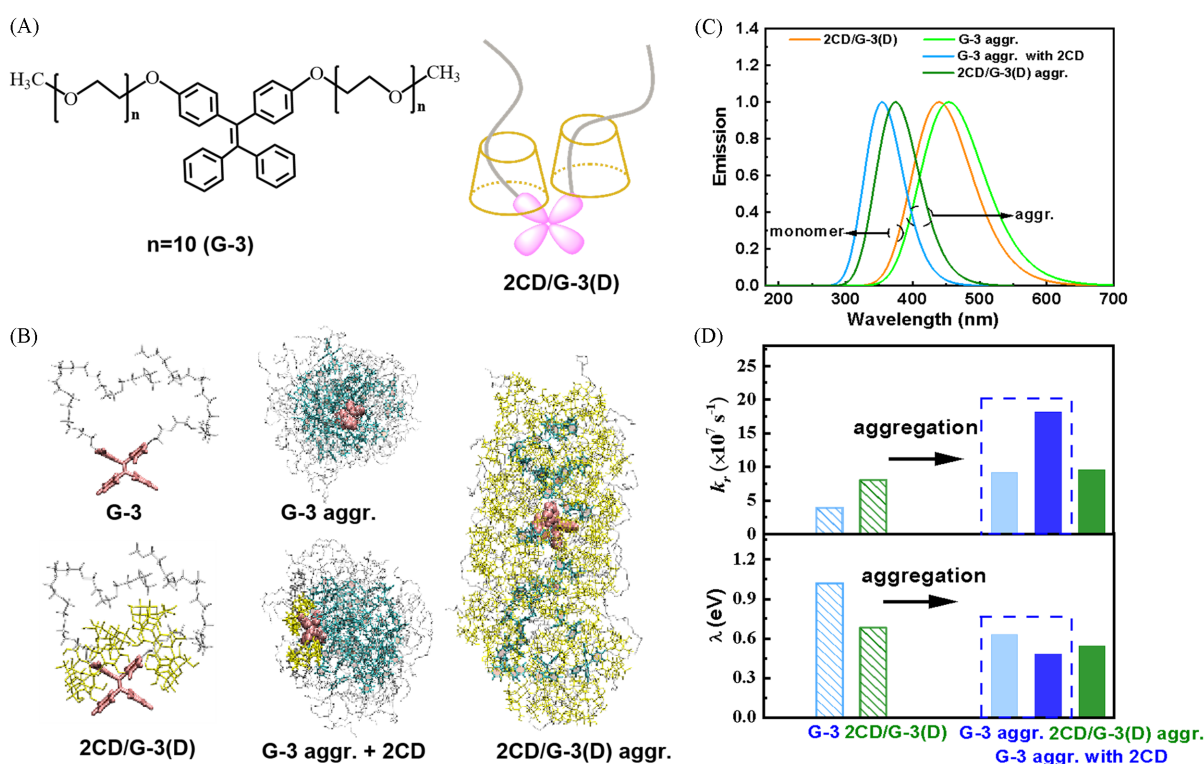


Fig. 9 Schematic diagrams of guest molecule G-3 and host-guest inclusion 2CD/G-3(D)(A), the QM/MM models of the representative systems: monomers[G-3, host-guest inclusion 2CD/G-3(D)] and aggregates[G-3, G-3 aggregate with 2CD and 2CD/G-3(D)](B), the emission spectra of monomer and aggregates(C) and the k_r and λ of the monomers and aggregates(D)^[34]

Copyright 2021, the Royal Society of Chemistry.

主客体尺寸匹配度是调控主客体复合物发光性质的另一关键因素. 刘育课题组^[27]研究发现, 葫芦[6]脲(CB[6])与客体分子(PYCl和PYBr)形成主客体复合物(PYCl/CB[6]、PYBr/CB[6])后, 其荧光量子效率及寿命均显著提升; 而与空腔更大的葫芦[7]脲(CB[7])形成复合物(PYCl/CB[7]、PYBr/CB[7])后, 其磷光性能改善甚微, 但是其微观机制仍不清楚. 基于这一策略, 我们课题组^[85]采用QM/MM方法对主体(CB[6]、CB[7])与客体分子(PYCl、PYBr)的主客体复合物PYCl/CB[6]、PYBr/CB[6]、PYCl/CB[7]和PYBr/CB[7]的主客体作用与光物理性质进行系统的理论模拟[图10(A)]. 研究表明, 尺寸较小

的CB[6]端口羰基与客体分子的C—H键可形成较强的C—H...O氢键及范德华作用,主客体结合紧密;而与较大空腔尺寸的CB[7]结合时则较为松散,相互作用较弱[图10(B)].形成主客体复合物后,所有体系的 S_1 态跃迁性质均由暗态(n, π^*)转为亮态(π, π^*), ΔE_g 减小,发射光谱红移[图10(C)].同时, CB[6]复合物的磷光辐射速率常数(k_p)提高了1个数量级,而CB[7]复合物则无明显促进[图10(D)].进一步对 λ 的分析表明,客体与CB[6]复合后 λ 明显降低,这主要源于主客体作用有效限制了苯环与吡啶环间的旋转受限,从而抑制 k_{ic} ;相反,与CB[7]复合后 λ 显著增大,表明其对分子运动的约束作用较弱[图10(E)].此外, CB[6]复合物 S_1 态振子强度的显著增加可有效增强三重态激子的积累,并打开更多有效系间窜越通道,从而显著促进系间窜越过程;而CB[7]复合物则未能有效促进该过程.同时, CB[6]复合物还能使得 $T_1 \rightarrow S_1$ 跃迁中 $^3(\pi, \pi^*)$ 成分大幅提高,有利于延长其磷光寿命.综上, CB[6]因其空腔尺寸与客体分子高度匹配,可通过主客体作用有效限制分子运动,并调节相应激发态性质,进而实现磷光强度与寿命的协同提升.

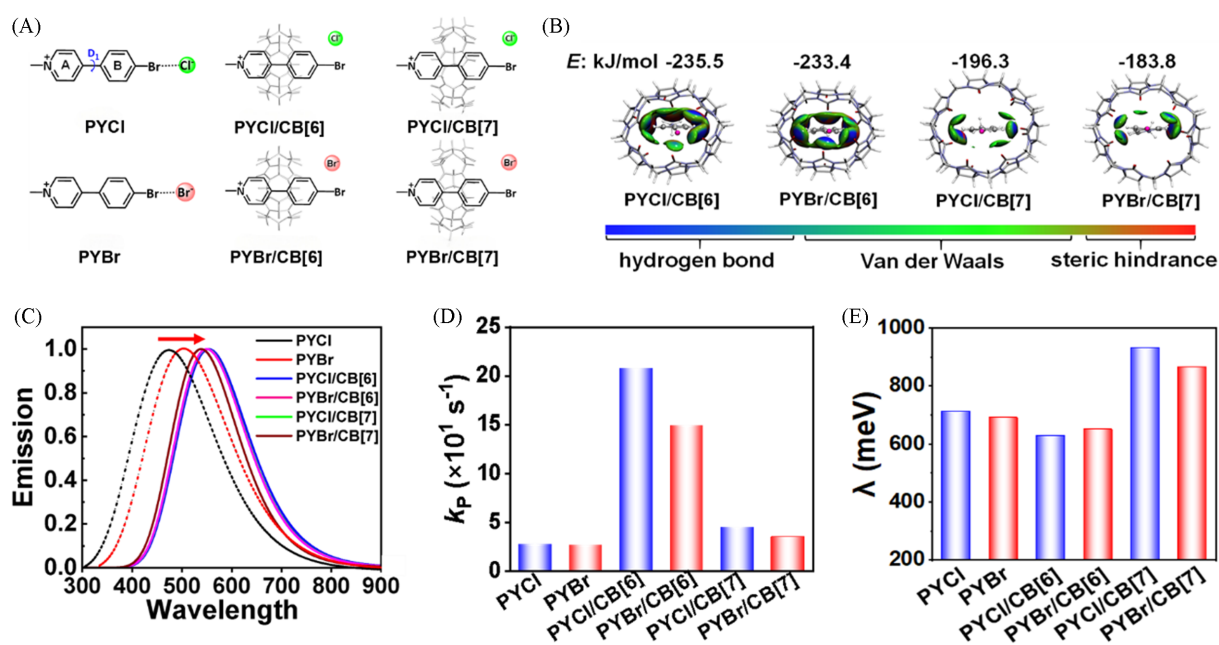


Fig. 10 Chemical structures of two guests (PYCl and PYBr) and four host-guest complexes (PYCl/CB[6], PYBr/CB[6], PYCl/CB[7] and PYBr/CB[7]) (A), the calculated binding energies between guests and hosts, and the intermolecular interactions of the host-guest complexes obtained *via* IGM analysis (B), the calculated phosphorescence spectra (C), phosphorescence radiative rate constant (k_p) (D) and λ (E) of the studied systems in crystalline state^[85]

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

5 细胞膜限域诱导发光

基于 AIEgens 开发细胞荧光探针,需综合考虑荧光发射波长、膜通透性、溶解度及稳定性等多个相互关联因素^[86-89].理论模拟可从分子与介观层面阐明 AIE 探针在生物环境中的工作机制,为其理性设计提供重要指导.以两亲性 AIE 分子 (TTPy 和 TTVP) 为例[图 11(A)],二者化学结构相似,但细胞成像行为却存在显著差异:TTPy 能够穿透细胞膜并靶向线粒体,而 TTVP 则特异性结合并“点亮”细胞膜^[90,91].为揭示其靶向机制差异,我们课题组^[74]采用 MD 结合 QM/MM 计算,系统研究了二者在细胞膜中的迁移与发光机制.自由能垒分析表明, TTPy 穿过脂质膜疏水核心所需克服的能垒为 19.04 kJ/mol,而 TTVP 则高达 30.44 kJ/mol,尤其在膜中心区域差异更为显著[图 11(B)].二者在膜中最稳定位置分别位于 $z=1.2$ nm 与 $z=1.4$ nm (其中 z 代表分子质心与膜疏水中心的距离)[图 11(C)],对应自由能最小值分别为 -28.73 kJ/mol 与 -15.63 kJ/mol [图 11(B)],均倾向于分布在膜的两亲性界面区

域. 进一步计算显示 TTPy 的膜渗透系数 (7.685 cm/s) 约为 TTVP 渗透系数 (3.612×10^{-2} cm/s) 的 213 倍 [图 11(D)], 说明其具备更强的跨膜转运能力. 机制研究表明, 两亲性 AIEgens 从水相进入膜的过程受静电与疏水作用协同驱动: 带正电的头基与细胞膜中带负电的磷酸基团形成静电吸引, 而疏水的 TTV 部分与细胞膜中疏水尾部存在疏水作用. 当嵌入脂质膜时, 两种 AIEgens 正电荷头基吸引脂质膜中负电性的磷酸基团, 导致脂质膜形变且厚度增加. TTVP 由于携带 2 个正电荷, 其嵌入时膜厚度增加 0.19 nm, 而 TTPy 仅增加 0.08 nm. 当分子迁移至膜中心时, 带正电荷的头基处于疏水环境的不利位置, 会吸引更多负电荷的磷酸基团以保持稳定, 这进一步加剧了膜的形变. TTVP 诱导膜厚度增加约 0.20 nm, TTPy 为 0.04 nm. 同时, 电荷补偿机制促使更多水分子进入膜中心, TTVP 周围水分子数量是 TTPy 的 2 倍, 这使得 TTVP 在膜中心的自由能垒远高于 TTPy, 使其膜渗透能力降低. 在发光机制方面, TTVP 嵌入脂质膜时, 膜的紧密堆积使其结构刚性增强, 导致其 λ 从溶液态的 633 meV 降低至约 116 meV [图 11(E)], 对应键长和关键二面角都明显减小 [图 11(F)]. 相应地, TTVP 在脂质膜中的发射光谱 (~630 nm) 较其在稀溶液中 (652 nm) 发生约 20 nm 的蓝移. 另外, 嵌入细胞膜 TTVP 的 k_f 为 $3.6 \sim 3.7 \times 10^8$ s⁻¹, 略高于溶液态的 3.3×10^8 s⁻¹, 而脂质膜态 TTVP 的 k_{ic} 由于 λ 大幅度降低必定非常小, 从而“点亮”细胞膜. 基于上述理论机制, 我们进一步提出了一种理性设计策略: 构建具有两亲性的 AIEgens, 其疏水共轭基团主要负责调控发光性质, 而带正电的亲水头基则决定其膜渗透性. 通过调控头基正电荷数量可实现对细胞膜或亚细胞器的靶向选择性. 基于此策略设计合成的 4 种 AIEgens 的细胞成像行为与理论预测高度一致, 验证了理论指导的可行性与有效性.

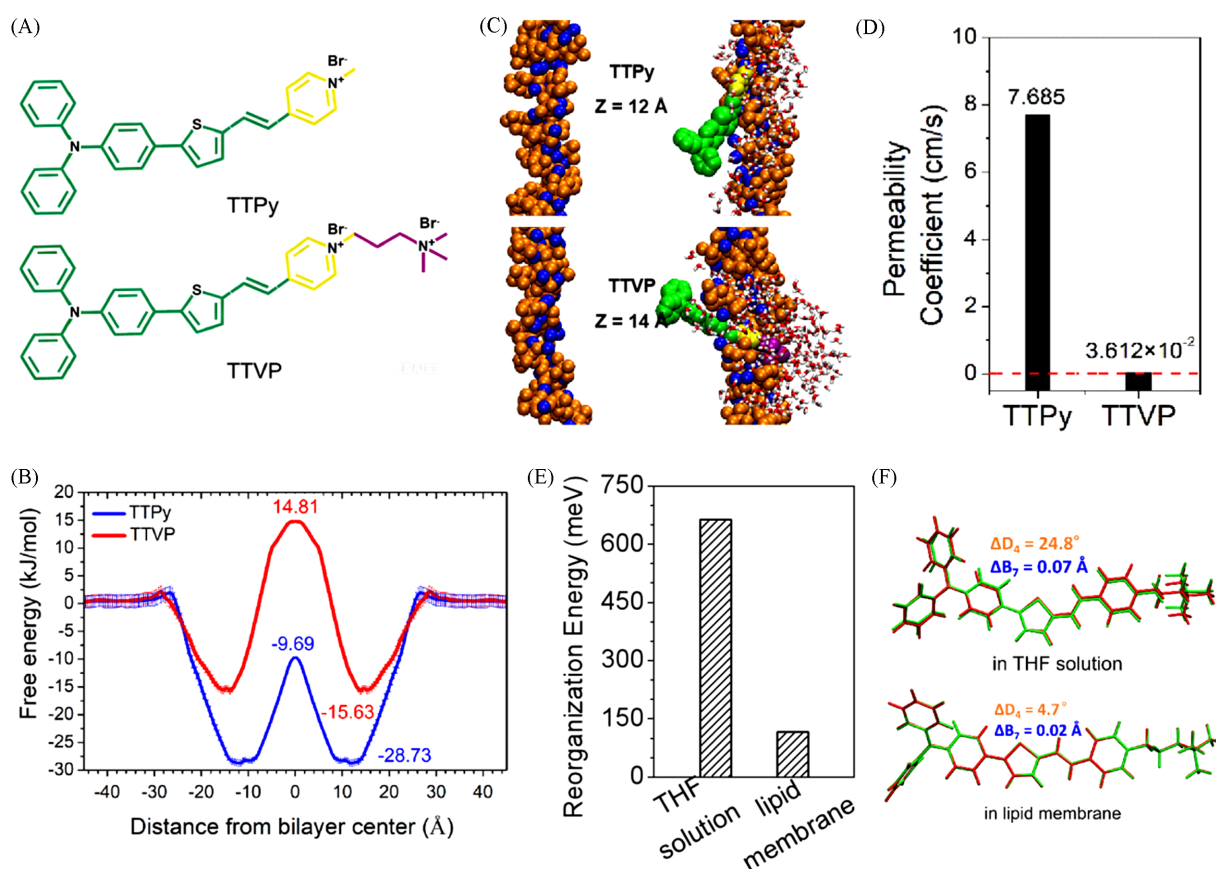


Fig. 11 Chemical structures of TTPy and TTVP(A), free energy profiles of TTPy and TTVP across the membrane(B), snapshots of TTPy and TTVP at the most stable positions in lipid membranes(C), the calculated permeability coefficients of two AIEgens(D), calculated total reorganization energies of TTVP(E) and superposition of optimized structures at the S_0 and S_1 states for TTVP in the lipid membrane and dilute THF solution(F)^[74]

Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry.

6 光化学反应诱导发光

二芳基乙烯衍生物(DAE)作为典型的光致变色分子, 光环化后平面性改善, 会发生ACQ^[92]. 相比之下, 结合AIE机制可为解决DAE的ACQ问题提供新思路^[8,36,88,93]. 通过对DAE分子的乙烯桥和侧芳基进行结构修饰, 并结合分子内光环化或光二聚等反应, 可有效增强其固态发光效率.

朱为宏课题组^[94]合成了以苯并双(噻二唑)乙烯(BBTE)为桥, 苯并噻吩为侧基的DAE衍生物, 该体系在光照下发生从开环(*ap*-BBTE)到关环(*c*-BBTE)的可逆光环化反应, 且两种异构体均呈现AIE行为. 我们课题组^[95]将QM/MM与TVCF方法结合, 以*ap*-BBTE和*c*-BBTE为研究对象[图12(A)], 从微观层面揭示了该体系的双AIE效应及光致变色机制. 计算表明, 聚集后*ap*-BBTE的荧光光谱蓝移, 对应 ΔE_g 从4.49 eV增至4.71 eV; 而*c*-BBTE在溶液与聚集态下的荧光光谱几乎不变, 其 ΔE_g 保持在约4.10 eV. 另外, 从*ap*-BBTE到*c*-BBTE, 对应聚集态的吸收与发射光谱均发生红移[图12(B)和(C)], 这源于环化后分子骨架共轭程度的改善. 聚集后, *ap*-BBTE与*c*-BBTE的FQE分别从0.26%升至42.13%、从4.60%升至60.20%[图12(D)]. k_{ic} 值基本不受环境影响, k_{ic} 是决定*ap*-BBTE和*c*-BBTE荧光强度的关键因素[图12(E)]. 聚集能有效抑制*ap*-BBTE中苯并噻吩基团的旋转振动、苯并噻吩基团和苯并双(噻二唑)乙烯基团间的C—C键伸缩振动, 从而抑制了非辐射衰变通道, 导致两种异构体均呈现AIE特性. 此外, 无论溶液还是聚集态, *c*-BBTE的FQE均高于*ap*-BBTE, 这主要归因于光环化反应导致的刚性结构能大幅抑制非辐射衰减通道. 环化反应路径的计算表明[图12(F)], *ap*-BBTE在激发态下可通过一个低能垒(0.17 eV)过渡态高效转化为*c*-BBTE, 从而实现从柔性且弱发光结构向刚性且强发光结构的转变.

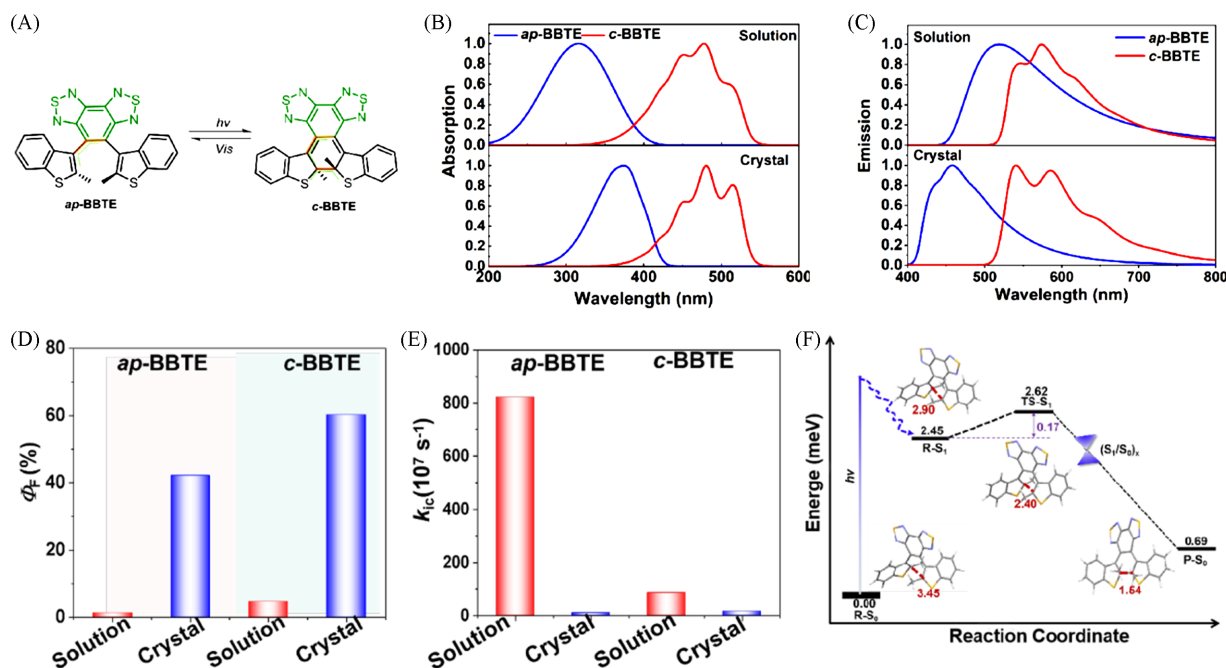


Fig. 12 Reversible photocyclization reaction from *ap*-BBTE to *c*-BBTE(A), absorption(B) and emission(C) spectra of *ap*-BBTE and *c*-BBTE in solution and crystalline state, the Φ_F (D) and k_{ic} (E) of *ap*-BBTE and *c*-BBTE in dilute THF solution and the crystalline state, and potential energy profiles(in eV) for photocyclization reaction in singlet states (S_1) of *ap*-BBTE(F, bond distances are given in Å, 1 Å=0.1 nm)^[95]

Copyright 2024, American Chemical Society.

除分子内光环化反应外, 固态光二聚化反应也是驱动ACQ到AIE转化的有效策略. 唐本忠课题组^[29]报道了固态*t*-2FSBO在光照下发生[2+2]环加成反应, 生成AIE活性的二聚体(*t*-2FPCBO和*c*-2FPCBO), 其中*t*-2FPCBO晶体发蓝光(395 nm), *c*-2FPCBO的两种晶型*c*-2FPCBO-b和*c*-2FPCBO-γ分

别发蓝光(407 nm)与黄光(528 nm), 但其中的微观机制尚不清楚. 为此, 我们课题组^[96]以 *t*-2FSBO 为研究对象, 研究其 ACQ 到 AIE 转化以及光二聚反应的内在机制[图 13(A)]. 理论计算表明, 聚集后, *t*-2FPCBO 的发射峰从溶液态的 398 nm 蓝移至晶态的 367 nm[图 13(B)], 这主要源于 ΔE_g 的增大. *c*-2FPCBO 的发射光谱从溶液态的 414 nm 分别红移至晶态的 424 nm(*c*-2FPCBO-b)和 470 nm(*c*-2FPCBO-y)[图 13(C)], 这主要源于关环后的共轭增强, ΔE_g 减小. *t*-2FPCBO 的 Φ_f 从 0.24% 增加到 8.12%, *c*-2FPCBO 的 FQE 从 0.04% 增加至 6.15%(*c*-2FPCBO-b)和 3.41%(*c*-2FPCBO-y), 二者均表现出 AIE 特征. 其中, k_r 对环境不敏感, 而 k_{ic} 值降低两个数量级, k_{ic} 值的降低是主要原因[图 13(D)~(F)]. 另外, *t*-2FSBO 晶体的光二聚化反应经历光激发、系间窜越(ISC)、C—C 键形成、双自由基生成与重组等步骤, 能垒较低[图 13(G)], 反应较容易进行, 与实验结果一致^[29]. 该工作表明, 光二聚化反应驱动的 ACQ 到 AIE 的转变是一种简单而直接的策略, 且产物的发光性质可通过取代基进行调控.

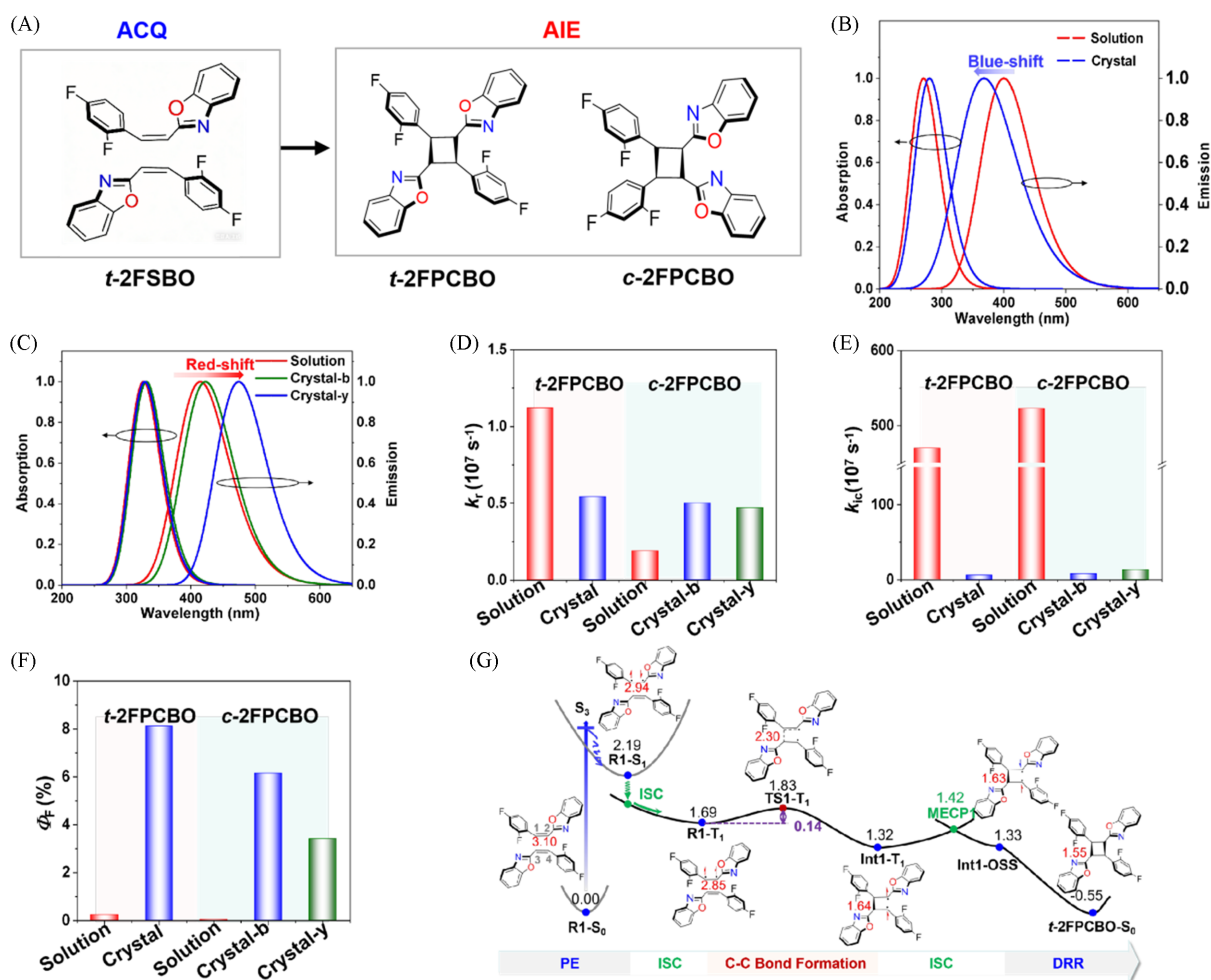


Fig. 13 Schematic illustration of the [2+2] photocycloaddition reaction of *t*-2FSBO and the formation of dimers *t*-2FPCBO and *c*-2FPCBO(A), the calculated absorption and emission spectra of *t*-2FPCBO(B), *c*-2FPCBO-b and *c*-2FPCBO-y(C), calculated k_r (D), k_{ic} (E) and Φ_f (F) of *t*-2FPCBO and *c*-2FPCBO in dilute solution and crystalline states and potential energy profiles(energy in eV) of the UV light-induced [2+2] cycloaddition reaction of *t*-2FSBO dimer(G)^[96]

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

此外, DAEs 分子的光环化反应及发光性能受取代基电子与重原子效应的影响. 钱兆生课题组^[97]研究了重原子碘(I)及二甲基胺基对 DAE 光环化反应的调控, 证实不同取代基修饰的 DAEs 均可发生光环化反应, 并伴随颜色及荧光强度的响应. 通过 I 和二甲基胺基的引入, 可实现对 DAEs 光物理与光化学过程的有效调控. 相对于 TA, 引入 I 后的 TAI 荧光发射强度显著增强; 引入二甲基胺的 TAN 发射光

谱红移, 光环化反应可逆性改变且光化学稳定性提高, 而同时引入I与二甲基氨基的TANI则表现出荧光量子产率大幅下降的综合效应。

7 总结与展望

本文系统总结了多尺度理论模拟在揭示限域环境诱导有机发光增强机制方面的研究进展。系统总结了课题组近年来在无定形聚集体、(共)结晶、高压环境、超分子主客体包含、细胞膜及固态光化学二聚/光环化等多种限域模式下AIE体系的发光调控机制。研究表明, 不同限域环境均能有效阻断非辐射衰变通道, 从而实现发光增强, 具体而言, 无定形聚集态(如HPS)发光存在临界聚集发光尺寸, 临界尺寸之上, 聚集体的发光强度与其尺寸存在线性关系, 且其发光行为具有明显的构象依赖性; 与无定形聚集体相比, 晶体的致密有序排列可进一步提升发光效率; 压力对分子内含转子或柔性基团体系(如HPS、DBTS)具有显著的调控作用, 而对刚性结构分子(如Cz)影响有限; 主客体体系中主体浓度与空腔尺寸的匹配性是实现高效发光的关键; 在细胞膜限域环境中, 两亲性AIE分子的疏水共轭核心与带电头基的协同作用决定了其跨膜能力与靶向特异性, 其中疏水共轭基团控制发射特性, 正电荷的亲水头基决定其膜渗透能力; 光化学反应(如光环化与光二聚)则通过构建刚性环状结构破坏原有 π - π 堆积模式, 实现ACQ到AIE的转变, 且取代基工程可有效调控反应能垒及发光性能。上述理论机制共同突显了“限域”在AIE性能调控中的核心作用, 为理解分子间多种弱相互作用主导聚集体发光行为提供了理论解释, 也为AIE材料的结构设计与性能优化提供了关键理论依据。在实际应用中, 基于AIE材料所处环境与功能需求的不同, 应选择适配的限域策略以达到最佳调控效能, 对于单分子水平的调控, 如分子传感与单分子成像, 主客体包含限域凭借其空腔尺寸选择性与可逆包含性, 可实现对分子构象的锁定; 对于聚集态发光的动态调整, 如智能响应材料与机械传感, 高压、机械力等外场调控手段可通过连续改变分子间距离与堆积方式, 实现发光性能的可逆调控; 对于生物体系的成像与示踪, 细胞膜限域等可保证生物相容性, 并提供稳定的发光信号; 而对于光存储材料等, 则可通过光化学反应限域实现效能的优化。

尽管AIE限域发光增强理论研究已取得显著进展, 但该领域仍面临诸多核心研究瓶颈。一是不同限域环境存在各自独特的理论挑战。无定形聚集面临结构无序、微环境异质性难以精确描述的问题; 晶态与共晶体系受限于多晶型与多组分相互作用的复杂耦合; 高压体系需解决压力各向异性与极端条件下结构弛豫的精准模拟; 主客体包含受限于其动态模拟, 多主体/多客体的竞争作用解析; 细胞膜限域需克服生物环境复杂性与跨膜过程定量模拟困难; 而光化学反应限域则需阐明激发态反应路径、取代基效应与聚集结构演变的内在关联。二是多尺度模拟的时空尺度不匹配。量子力学方法可精准解析电子结构, 但难以模拟微秒级的分子动态行为, 而经典分子动力学虽能拓展时空尺度, 却无法准确描述激发态过程。三是复杂限域环境的模拟简化问题。实际应用中的限域环境多为多因素耦合(如压力+主客体), 现有模型多忽略次要因素, 难以反映真实的限域环境。四是理论模拟与实验表征的衔接不足。模拟预测的分子构象、堆积模式等难以通过实验手段直接验证, 缺乏定量的实验反馈来优化模型。

针对以上瓶颈, 未来的研究方向可从以下几个方面进行具体深化与拓展: (1) 发展多尺度耦合与多限域协同的理论模型: 发展量子力学/分子力学/粗粒化(QM/MM/CG)等多尺度模拟策略, 兼顾电子结构的精准性与分子动态行为的时空尺度; 构建多限域因素耦合的理论模型, 定量解析正压力与剪切力耦合、压力与主客体相互作用等复合限域中各因素的协同效应, 揭示复杂环境下的发光耦合机制, 为设计多响应型AIE材料提供理论支撑。(2) 开发机器学习辅助的限域型AIE材料设计方法: 构建涵盖分子结构参数、限域环境类型、分子间相互作用强度、光物理性能的高质量数据库, 采用深度学习等机器学习算法, 建立限域环境与AIE材料发光性能的定量预测模型; 实现AIE材料的逆向设计, 即根据目标发光性能(如发射波长、量子效率及响应类型)反向筛选最优分子结构与限域环境组合, 加速高性能AIE材料的研发进程。(3) 开展面向实际应用的动态限域环境模拟: 针对光电、生物、传感等实际应用场景, 构建贴近真实工况的动态限域模型, 如OLED器件中的薄膜动态成膜过程、生物体内的细胞膜动

态运动、传感体系中的微环境极性/pH动态变化等,揭示动态限域下AIE材料的发光演化规律,为其实际应用中的性能优化提供更贴近实际的理论指导。(4)强化理论模拟与实验表征的双向验证:结合冷冻电镜、单分子光谱、瞬态吸收光谱等先进实验技术,对模拟预测的分子构象、堆积模式、激发态动力学等进行直接验证;基于实验数据优化理论模型的力场参数、激发态计算方法,实现理论模拟与实验研究的互补,提升理论预测的可靠性。此外,应拓展对非典型簇发光体系的限域发光理论研究,发展适用于非共轭体系的激发态理论模型,探究限域环境对其激发态能隙、系间窜越效率、发光寿命等关键参数的调控规律,完善AIE限域发光的理论体系。这些方向的深入探索将突破现有AIE限域发光理论的研究瓶颈,推动AIE材料在光电、生物医学及传感检测等领域的精准设计与应用拓展。

参 考 文 献

- [1] Hong Y. I., Lam J., W. Y., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2009**, 29, 4332—4353
- [2] Fan X., Sun J., Wang F., Chu Z., Wang P., Dong Y., Hu R., Tang B. Z., Zou D., *Chem. Commun.*, **2008**, 26, 2989—2991
- [3] Wang R., Hu M., *Chem. Commun.*, **2025**, 61, 4991—4994
- [4] Zheng S., Zhu T., Wang Y., Yang T., Yuan W. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 10018—10022
- [5] Yang S., Jia Q., Ou X., Sun F., Song C., Zhao T., Kwok R. T. K., Sun J., Zhao Z., Lam J. W. Y., Wang Z., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 3570—3583
- [6] Qu R., Zhen X., Jiang X., *CCS Chem.*, **2022**, 4(2), 401—419
- [7] Xu R., Zhang P., Shen Q., Zhou Y., Wang Z., Xu Y., Meng L., Dang D., Tang B. Z., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 477, 214944
- [8] Peng Q., Shuai Z., *Aggregate*, **2021**, 2, e91
- [9] Huang S., Feng B., Cheng X., Huang X., Ding J., Yu K., Dong J., Zeng W., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 476, 1—11
- [10] Chen M., Nie H., Song B., Li L. Z., Sun J. Z., Qin A. J., Tang B. Z., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(14), 2901—2908
- [11] Zhao Z., Chen B., Geng J. L., Chang Z. F., Aparicio-Ixta L., Nie H., Goh C. C., Ng L. G., Qin A., Ramos-Ortiz G., Liu B., Tang B. Z., *Part. Part. Syst. Character.*, **2013**, 31(4), 481—491
- [12] Zhao N., Chen S., Hong Y., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(71), 13599—13602
- [13] Zhang L., Liu W., Huang X., Zhang G., Wang X., Wang Z., Zhang D., Jiang X., *Analyst*, **2015**, 140(17), 5849—5854
- [14] Yuan Y., Zhang R., Cheng X., Xu S., Liu B., *Chem. Sci.*, **2016**, 7(7), 4245—4250
- [15] Wang H., Liu G., Gao H., Wang Y., *Polym. Chem.*, **2015**, 6(26), 4715—4718
- [16] Shi H., Xin D., Gu X., Zhang P., Peng H., Chen S., Lin G., Zhao Z., Tang B. Z., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(6), 1228—1237
- [17] Ravindran E., Varathan E., Subramanian V., Somanathan N., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(34), 8027—8040
- [18] Bao Y., de Keersmaecker H., Corneillie S., Yu F., Mizuno H., Zhang G., Hofkens J., Mendrek B., Kowalczyk A., Smet M., *Chem. Mater.*, **2015**, 27(9), 3450—3455
- [19] Tong S., Dai J., Sun J., Liu Y., Ma X., Liu Z., Ma T., Tan J., Yao Z., Wang S., Zheng H., Wang K., Hong F., Yu X., Gao C., Gu X., *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 5234
- [20] Zheng X., Peng Q., Zhu L., Xie Y., Huang X., Shuai Z., *Nanoscale*, **2016**, 8, 15173—15180
- [21] Hu R., Qin A., Tang B. Z., *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 100, 101176
- [22] Dong Y., Lam J. W. Y., Qin A., Liu J., Li Z., Tang B. Z., Sun J., Kwok H. S., *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91(1), 011111
- [23] Yuan H., Wang K., Yang K., Liu B., Zou B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5(17), 2968—2973
- [24] Wu M., Liu H., Liu H., Lu T., Wang S., Niu G., Sui L., Bai F., Yang B., Wang K., Yang X., Zou B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13(11), 2493—2499
- [25] Fu Z., Liu H., Zhao J., Zhang X., Zheng X., Yang B., Yang X., Wang K., Zou B., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(41), 14578—14582
- [26] Li D., Lu F., Wang J., Hu W., Cao X. M., Ma X., Tian H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(5), 1916—1923
- [27] Zhang Z., Chen Y., Liu Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(18), 6028—6032
- [28] Zhang Z. Y., Xu W. W., Xu W. S., Niu J., Sun X., Liu Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(42), 18748—18754
- [29] Wang H., Xing H., Gong J., Zhang H., Zhang J., Wei P., Yang G., Lam J. W. Y., Lu R., *Mater. Horiz.*, **2020**, 7(6), 1566—1572
- [30] Ding L., Wang Z. Y., Yao Z. F., Liu N. F., Wang X. Y., Zhou Y. Y., Luo L. F., Shen Z. H., Wang J. Y., Pei J., *Macromolecules*, **2021**, 54(12), 5815—5824
- [31] Shi W., Wei R., Zhang D., Meng L., Xie J., Cai K., Zhao D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(37), e202208635
- [32] Yang J., Peng Q., *Chin. J. Chem. Phys.*, **2022**, 35(1), 38—51
- [33] Zhang H., Zhao Z., Turley A. T., Wang L., McGonigal P. R., Tu Y., Li Y., Wang Z., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(36), 2001457
- [34] Yang J. F., Peng Q., Xue R. D., Li Z. S., Zheng X. Y., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(4), 1806—1816
- [35] Yang J., Peng Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26(26), 18418—18425
- [36] Yang J., Fang M., Li Z., *Aggregate*, **2020**, 1(1), 6—18

- [37] Li Q., Li Z., *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*(4), 962—973
- [38] Chen J., Law C. C. W., Lam J. W. Y., Dong Y., Lo S. M. F., Williams I. D., Zhu D., Tang B. Z., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(7), 1535—1546
- [39] Dong Y., Lam J. W. Y., Qin A., Sun J., Liu J., Li Z., Sun J., Sung H. H. Y., Williams I. D., Kwok H. S., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2007**, (31), 3255—3257
- [40] Guo W. J., Ma S., Wang H., Qiao L., Chen L., Hong C., Liu B., Zheng X., Peng H. Q., *Aggregate*, **2024**, *5*(1), e415
- [41] Jiang L., Cao S., Cheung P. P. H., Zheng X., Leung C. W. T., Peng Q., Shuai Z., Tang B. Z., Yao S., Huang X., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 15639
- [42] Yang J., Lv J., Jiao Y., Zheng X., Peng Q., *Aggregate*, **2025**, *6*, e70029
- [43] Wang H., Zheng X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*(32), 19011—19028
- [44] Amabilino D. B., Smith D. K., Steed J. W., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(9), 2404—2420
- [45] Lou X. Y., Yang Y. W., *Aggregate*, **2020**, *1*(1), 19—30
- [46] Liu M., Zhang L., Wang T., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(15), 7304—7397
- [47] You L., Zha D., Anslyn E. V., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(15), 7840—7892
- [48] Guo W. J., Peng T., Zhu W., Ma S., Wang G., Li Y., Liu B., Peng H. Q., *Aggregate*, **2023**, *4*, e297
- [49] Hu R., Lam J. W. Y., Liu J., Sung H. H. Y., Williams I. D., Yue Z., Wong K. S., Yuen M. M. F., Tang B. Z., *Polym. Chem.*, **2012**, *3*(6), 1481—1489
- [50] Peng H., Liu B., Wei P., Zhang P., Zhang H., Zhang J., Li K., Li Y., Cheng Y., Lam J. W. Y., Zhang W., Lee C., Tang B. Z., *ACS Nano*, **2019**, *13*(1), 839—846
- [51] Wang Z., Cheng X., Qin A., Zhang H., Sun J. Z., Tang B. Z., *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*(7), 2165—2176
- [52] Liu Y., Cao Y., Zhang X., Lin Y., Li W., Demir B., Searles D. J., Whittaker A. K., Zhang A., *ACS Nano*, **2021**, *15*(12), 20067—20078
- [53] Mahadevi A. S., Sastry G. N., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(5), 2775—2825
- [54] Datta S., Saha M. L., Stang P. J., *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*(9), 2047—2063
- [55] Peng H. Q., Zheng X., Han T., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Huang X., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(29), 10150—10156
- [56] Wang H., Yang J., Zheng X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(20), 14387—14399
- [57] Yoshii R., Hirose A., Tanaka K., Chujo Y., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*(27), 8320—8324
- [58] Neena K. K., Thilagar P., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*(48), 11465—11473
- [59] Wan W. M., Tian D., Jing Y. N., Zhang X. Y., Wu W., Ren H., Bao H. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(47), 15510—15516
- [60] Ju C. W., Li B., Li L., Yan W., Cui C., Ma X., Zhao D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(15), 5903—5916
- [61] Kalluvettukuzhy N. K., Thilagar P., *Organometallics*, **2017**, *36*(14), 2692—2701
- [62] Zeng Y., Yang J., Zheng X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 23986—23997
- [63] Huang Q., Li W., Mao Z., Qu L., Li Y., Zhang H., Yu T., Yang Z., Zhao J., Zhang Y., Aldred M. P., Chi Z., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 3017
- [64] Huang Q., Li W., Mao Z., Zhang H., Li Y., Ma D., Wu H., Zhao J., Yang Z., Zhang Y., Gong L., Aldred M. P., Chi Z., *Chem.*, **2021**, *7*(5), 1321—1332
- [65] Li L., Ma H., Zhang J., Zhao E., Hao J., Huang H., Li H., Li P., Gu X., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(10), 3856—3864
- [66] Shi Y., Wang S., Tao W., Guo J., Xie S., Ding Y., Xu G., Chen C., Sun X., Zhang Z., He Z., Wei P., Tang B. Z., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 1882
- [67] Shi Y., Ding Y., Tao W., Wei P., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2022**, *14*(31), 36071—36078
- [68] Huang Q., Li W., Yang Z., Zhao J., Li Y., Mao Z., Yang Z., Liu S., Zhang Y., Chi Z., *CCS Chem.*, **2022**, *4*(5), 1643—1653
- [69] Chen L., Yuan Z., Zhang H., Ye Y., Yang Y., Xiang F., Cai K., Xiang S., Chen B., Zhang Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(51), e202213959
- [70] Yang X., Zeng Y., Wei H., Gu X., Zheng X., *Surf. Interfaces*, **2024**, *52*, 104911
- [71] Lu X., Sun Y., Zhang Z., Shuai Z., Hu W., *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*(3), 1233—1236
- [72] Gu Y., Wang K., Dai Y., Xiao G., Ma Y., Qiao Y., Zou B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*(17), 4191—4196
- [73] Zhang T., Shi W., Wang D., Zhuo S., Peng Q., Shuai Z., *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 1388—1398
- [74] Zheng X., Wang D., Xu W., Cao S., Peng Q., Tang B. Z., *Mater. Horiz.*, **2019**, *6*(10), 2016—2023
- [75] Zhao J., Zheng X., *Front. Chem.*, **2022**, *9*, 808957
- [76] Zhang T., Jiang Y., Niu Y., Wang D., Peng Q., Shuai Z., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*(39), 9094—9104
- [77] Tian S., Ma H., Wang X., Lv A., Shi H., Geng Y., Li J., Liang F., Su Z. M., An Z., Huang W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(20), 6645—6649
- [78] Zhao J., Zeng Y., Zheng X., *Chem. Mater.*, **2022**, *34*(23), 10711—10720
- [79] Hong M., Ravva M. K., Winget P., Brédas J. L., *Chem. Mater.*, **2016**, *28*(16), 5791—5798
- [80] Liang G., Lam J. W. Y., Qin W., Li J., Xie N., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*(14), 1725—1727

- [81] Liow S. S., Zhou H., Sugiarto S., Guo S., Chalasani M. L. S., Verma N. K., Xu J., Loh X. J., *Biomacromolecules*, **2017**, *18*(3), 886—897
- [82] Wang J., Huang Z., Ma X., Tian H., *Angew. Chem.*, **2020**, *59*(25), 9928—9933
- [83] Song S., Zheng H. F., Li D. M., Wang J. H., Feng H. T., Zhu Z. H., Chen Y. C., Zheng Y. S., *Org. Lett.*, **2014**, *16*(8), 2170—2173
- [84] Cai Y., Du L., Samedov K., Gu X., Qi F., Sung H. H. Y., Patrick B. O., Yan Z., Jiang X., Zhang H., Lam J. W. Y., Williams I. D., Lee Phillips D., Qin A., Tang B. Z., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(20), 4662—4670
- [85] Luo X., Zeng Y., Wei H., Zheng X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*(18), 14071—14078
- [86] Luo J., Xie Z., Lam J. W., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H. S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B. Z., *Chem. Commun*, **2001**, *18*, 1740—1741
- [87] Mei J., Leung N. L. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(21), 11718—11940
- [88] Hong Y., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(11), 5361—5388
- [89] Shi H., Liu J., Geng J., Tang B. Z., Liu B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(23), 9569—9572
- [90] Wang D., Lee M. M. S., Shan G., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Su H., Cai Y., Tang B. Z., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(39), 1802105
- [91] Wang D., Su H. F., Kwok R. T. K., Hu X. L., Zou H., Luo Q. X., Lee M. S., Xu W. H., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 3685—3693
- [92] Zhang J. J., Tian H., *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, *6*(6), 1701278
- [93] Hong Y., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2009**, *29*, 4332—4353
- [94] Yang H., Li M. Q., Li C., Luo Q. F., Zhu M. Q., Tian H., Zhu W. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(22), 8560—8570
- [95] Yang J. F., Wei H. R., Ou Q., Li Q. S., Peng Q., Zheng X. Y., *J. Phys. Chem. A*, **2024**, *128*, 217—224
- [96] Wei H. R., Zhu H. Y., Li Q. S., Zheng X. Y., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*(7), 2613—2622
- [97] Xiong Z., Zhang X., Liu L., Zhu Q., Wang Z., Feng H., Qian Z., *Chem. Sci.*, **2021**, *12*(32), 10710—10723

(Ed.: H, K, M)