



分子聚集态调控璀璨有机发光材料

杨玉杰¹, 李振^{2*}

1. 武汉体育学院运动医学院, 武汉 430079

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北省有机高分子光电功能材料重点实验室, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: lizhen@whu.edu.cn

2025-04-15 收稿, 2025-07-16 修回, 2025-08-14 接受, 2025-08-25 网络版发表

国家自然科学基金(22405200, 22235006)资助

摘要 有机发光材料具有结构可调、易于加工以及功能多样等优点, 在基础研究以及工业化应用领域具有重要地位。目前, 优化有机发光材料性能的研究已从单一分子设计转向聚集态结构的精确调控, 分子间相互作用(如 π - π 堆积、氢键)及堆积模式(如J-聚集、H-聚集)对发光特性具有决定性影响。本文系统阐述了分子聚集态调控在优化材料光学性能中的关键作用及相关策略。基于“MUSIC”(molecular uniting set identified characteristic)概念, 通过内源性分子设计(如空间位阻、电子效应、空间共轭)与外源性刺激作用(光、力、热、溶剂等), 可以精准调控聚集态结构, 进而实现发光颜色、强度、寿命及多刺激响应活性的定向优化。基于这些策略, 已成功开发出具有不同光物理特性的有机光致发光、力致发光、电致发光、热释光材料。本文通过对这些策略与材料的介绍, 为新型有机发光材料的研究提供了理论依据, 并展望了有机发光材料聚集态调控的进一步发展方向。

关键词 有机发光材料, 分子聚集态, 调控策略, 分子设计, 刺激响应, 性能优化

有机发光材料在过去几十年中取得长足发展, 在基础研究以及工业化应用的多个领域中占据了举足轻重的地位。凭借其低成本、结构和性能可调, 以及物理形态多样等优势, 有机发光材料已广泛应用于显示技术、传感、生物成像、信息安全等多个领域, 并吸引了大量的研究关注^[1-10]。然而, 随着柔性显示、可穿戴设备和智能照明系统等技术的快速发展, 社会对有机发光材料的性能要求愈加严格, 特别是在高亮度、高效率、长寿命及高稳定性等方面。这些需求为有机发光材料的光学性能优化提供了前所未有的机遇, 同时也带来了新的挑战。因此, 如何优化有机发光材料的发光效率, 并精准调控其光学性质以满足实际应用需求, 已成为当前研究的核心问题之一, 并进一步推动了新型有机发光材料的不断发展与创新。

早期的研究主要集中在材料单分子行为对有机发

光材料性能的影响^[11,12], 这为优化有机发光材料的性能提供了重要的理论基础。然而, 随着对聚集态和多组分体系的研究逐步深入, 研究者发现, 分子间的相互作用、堆积模式以及聚集结构对材料光学性能的影响显著^[13-18]。具体而言, 在极低浓度的溶液中, 有机分子通常呈现单分子状态。但是, 随着分子浓度的增加或聚集、沉淀的形成, 聚集态的整体性质往往与单分子态存在显著差异, 且表现出更为复杂且多样的宏观特性。以纯有机小分子芘为例, 当分子处于单分子态时, 其仅在375~400 nm区域表现出具有精细结构的荧光发射峰(图1(a))^[19]。相比之下, 当芘分子在晶体中形成激基缔合物时, 其可在450~500 nm区域展现出显著红移且无精细结构的宽发射峰。研究表明, 晶体中芘分子间强的 π - π 相互作用促进了激基缔合物的产生, 这也是产生长波长发射峰的主要原因。因此, 分子在聚集态下的行为

引用格式: 杨玉杰, 李振. 分子聚集态调控璀璨有机发光材料. 科学通报

Yang Y, Li Z. Regulation of molecular aggregation structures brightening organic luminescent materials (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/CSB-2025-0523](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0523)

变化显著影响了发光材料的光学性质, 单纯依赖分子功能基团和结构单元的设计实现对单分子行为的调控, 已难以全面解决光学性能优化的问题. 换言之, 分子聚集态调控在有机发光材料的光学性质调节中发挥着至关重要的作用. 2001年, 唐本忠团队提出的“聚集诱导发光(AIE)”概念, 为探究分子聚集态与材料发光性质之间的构效关系提供了强有力的研究工具^[14-16]. 具有AIE特性的分子在稀溶液中由于分子旋转或振动等非辐射跃迁过程, 通常不发光或仅产生弱发光; 在聚集态下, 由于对这些非辐射跃迁通道的有效抑制, 分子可产生强烈的发光, 发光效率得到显著提高. 这种聚集态的“开-关”动态变化发光特性, 使得AIE材料在光电子器件和生物成像等实际应用中具有重要的应用意义^[17,18].

此外, 在聚集状态下材料可产生不同的聚集结构. 例如, 同一分子在不同环境条件下可结晶产生同质多晶^[20,21]. 由于同质多晶中分子堆积方式和分子间相互作用的不同, 聚集状态下的光学特性也截然不同. 2006年, Wang等人通过调节3(5)-(9-蒽基)吡啶(ANP)分子的结晶环境, 成功获得了五种不同的ANP晶体(图1(b))^[20]. 通过X射线单晶衍射研究发现, 晶体1和晶体3由于蒽环之间较远的范德华距离, 表现出蓝光发射; 而晶体2和晶体4中, 蒽环之间紧密的面对面接触则导致其发出绿色荧光. 以上研究揭示了有机发光材料的光学性质在很大程度上依赖于其分子聚集态的特性, 特别是分子间的相互作用和分子堆积结构. 这一发现促使研究逐步从单一分子视角转向探索“分子结构-聚集态结构-光电性能”之间的内在关系.

大多数有机发光材料通常以薄膜、纳米颗粒、固体粉末等聚集形式应用于光电子器件和生物医学领域^[22-26], 因此, 研究不同聚集形式的组成和结构是探究聚集态结构与发光性能构效关系的关键. 例如, 有机室温磷光(RTP)纳米颗粒在聚集态下展现出在生物医学成像和治疗应用中的巨大潜力^[25,27-29]. RTP材料能够在光源关闭后持续发光, 从而有效抑制体内组织的自发荧光, 实现在目标组织中的余辉成像, 并具有较高的信噪比. 然而, 由于分子聚集态的表征与测试方法有限, 实际监测分子聚集态的行为仍然非常困难. 对于结晶材料, X射线单晶衍射技术能够有效表征分子间的相互作用和堆积方式, 从而揭示结构与性能之间的紧密联系. 然而, 对于更为复杂的薄膜或纳米颗粒, 目前尚无准确监测其从单分子态到聚集态的结构变化. 因此,

研究分子结构、聚集模式与光电性能之间的关系至关重要, 我们仍需通过大量的研究明确分子结构与聚集态结构之间的对应关系, 从而弥合分子设计与材料应用之间的差距. 2018年, 本课题组基于大量分子聚集态调控研究, 提出了“MUSIC”(molecular uniting set identified characteristic)概念^[30,31]. 分子作为构成物质的最小可识别单位, 通过不同的排列组合, 犹如音符般演奏出美妙的交响乐, 组成不同聚集态结构. 通过精心设计分子结构并使其以不同的形式聚集, 可以实现优异的光学性能. MUSIC概念强调了分子聚集态在调节有机发光材料的发光性质(如发射强度、发射波长、发射寿命)及实现多刺激响应性中的重要性, 推动了有机发光材料在不同应用中的性能优化, 并为新型发光材料的设计提供了理论依据(图1(c))^[32-37].

本文将从分子聚集态调控的原理与策略出发, 结合本课题组近年来的相关研究, 探讨聚集态变化如何影响有机发光材料的光学性能. 通过分析不同聚集态下的发光机制, 本文将讨论聚集态调控对不同激发方式下材料发光效率、稳定性和发光波长的影响. 此外, 本文还将展望分子设计与聚集态调控在有机发光材料中的未来发展方向, 重点探讨如何通过分子设计、聚集态调控等手段, 进一步提升有机发光材料的性能, 推动其在新兴领域中的广泛应用.

1 分子聚集态调控的设计策略与内在机制

有机发光材料的发光过程可以通过Jablonski图清晰地描述(图2(a)). 当电子从基态(S_0)被激发跃迁到高能级的激发单线态(S_n)后, 通常会通过快速的内转换(IC)过程跃迁到最低激发单线态(S_1). S_1 态激子可以通过三种竞争性过程失活: 一是直接通过辐射跃迁回到 S_0 而发出荧光; 二是通过非辐射跃迁回到 S_0 ; 三是通过系间窜越(ISC)过程发生自旋翻转, 跃迁到激发三线态(T_n). 在产生 T_n 态激子后, 若 S_1 与 T_n 之间的能量差合适(<0.37 eV), 激子可能通过反向系间窜越(RISC)过程回到 S_1 态, 进一步产生延迟荧光. 另外, T_n 态激子也可通过内转换过程跃迁到稳定的最低激发三线态(T_1), 随后通过发射磷光或非辐射跃迁等过程失活回到基态. 量子力学理论表明, 由于激发单线态与激发三线态间的跃迁过程以及激发三线态到基态的跃迁过程均为自旋跃迁禁阻过程, 延迟荧光发射以及磷光发射过程的寿命均得到显著延长, 通常可达到微秒或毫秒级别, 甚至更长. 此外, 对于开壳有机自由基分子而言, 激发后电

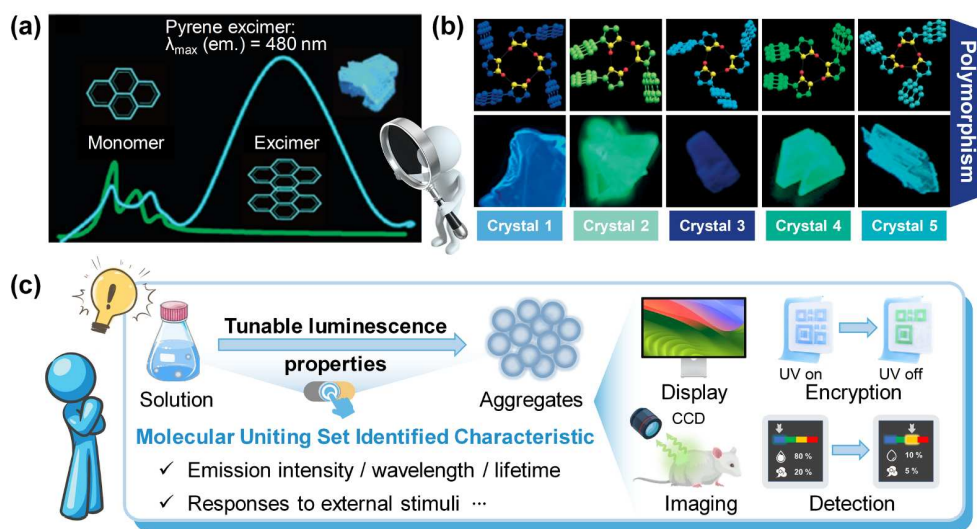


图 1 (网络版彩色)分子聚集态下调控光物理性质。(a) 芘分子不同状态下的荧光光谱^[19], Copyright©2009, American Chemical Society; (b) 蒽衍生物ANP的同质多晶的堆积模式和对应的荧光照片^[20], Copyright©2006, John Wiley and Sons; (c) 分子聚集态调控有机发光材料光学性质以及其应用领域

Figure 1 (Color online) Regulation of photophysical properties in molecular aggregated states. (a) Fluorescence spectra of pyrene in different states^[19], Copyright©2009, American Chemical Society; (b) crystal packing modes of the polymorphisms of anthracene derivatives ANP, and the corresponding fluorescent images under UV light excitation^[20], Copyright©2006, John Wiley and Sons; (c) schematic diagram illustrating the tunable luminescence properties and potential applications of organic luminescent materials in aggregated states

子会跃迁到高能级的激发双态(D_n), 然后通过内转换过程跃迁到最低激发双态(D_1), 最后通过辐射跃迁或非辐射跃迁等过程失活回到基态。根据有机发光材料的发光光物理过程可以发现, 激子的稳定性及跃迁过程对发光性质至关重要。与单分子态相比, 分子在聚集态结构下通常具有不同的激子稳定性及跃迁过程, 因而展现出与单分子态截然不同的发光性质。例如, 早期的有机化合物由于低自旋耦合效率和较强的非辐射跃迁, 难以实现稳定的室温磷光发射。2010年, 唐本忠院士团队通过“结晶诱导磷光”(CIP)策略成功获得了聚集态下稳定的有机室温磷光材料^[38], 进而引发了对聚集态室温磷光材料的广泛关注和研究^[22]。因此, 通过调控分子聚集态, 优化分子堆积方式、分子间相互作用力、分子构象及分子化学结构, 成为优化有机发光材料发光性能的关键因素。

尽管通过聚集态调控实现对发光性能的精准调控仍存在显著挑战, 近年来聚集态领域取得的突破性研究进展为这种调控提供了重要思路。根据调控机制, 可将调控方法分为两类, 即内源性调控与外源性调控(图2(b))。前者主要包括通过位阻效应、电子效应以及空间共轭定向组装等方式实现热力学稳定的定向堆积^[39-41]; 后者则主要通过引入光照、机械力、热、溶

剂熏蒸以及电场等外场刺激, 对分子聚集态进行动态调节, 从而实现堆积模式与发光性质的可逆或不可逆转变^[42-45]。这些调控方式可以实现对分子间作用力的改变, 如改变分子间 π - π 相互作用、氢键、静电相互作用以及色散力等, 并调整分子的堆积模式, 获得H-聚集、J-聚集等多种堆积方式。在某些情况下, 外源性调控方式还可改变分子的化学结构或分子构象, 从根本上改变分子的聚集态结构, 进而获得不同的发光性质。

1.1 内源性分子设计

在有机发光材料研究中, 分子聚集态结构的调控在很大程度上受到分子结构的影响。通过合理的分子结构设计获得特定的聚集态结构, 是优化有机发光材料性能的关键途径之一。例如, 引入空间位阻效应是分子设计中常用的调控聚集态结构的重要策略。当具有不同大小或形状的取代基被引入分子骨架时, 分子可能被迫采用紧密或松散的排列方式, 从而导致其具有不同的发光特性。因此, 研究人员可以保持分子的主要骨架结构不变, 通过改变取代基(例如引入特定的功能基团或烷基链)来实现对分子堆积方式和相关性能的微调。例如, 引入体积较大的取代基已被证明能够有效破坏 π - π 堆积效应^[46,47], 而烷基链的奇偶效应则被广泛

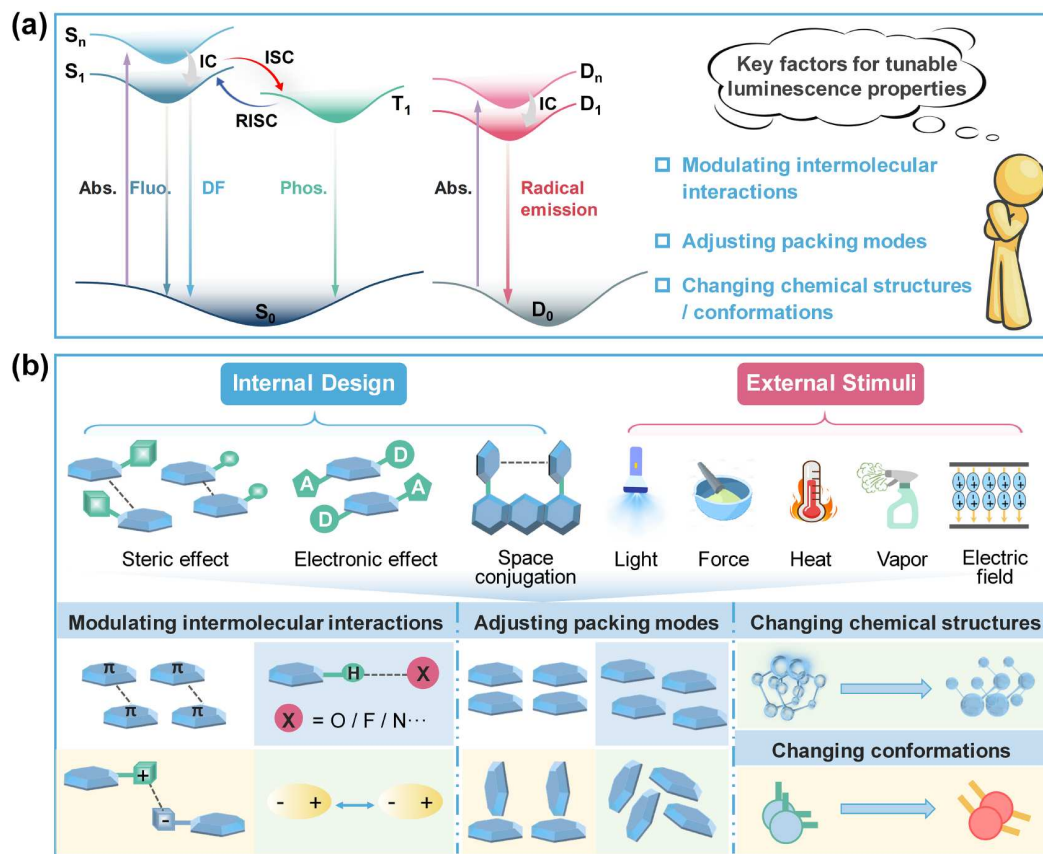


图2 (网络版彩色)有机发光材料的发光光物理过程及分子聚集态优化发光性能的内在机制示意图。(a) Jablonski图表示有机发光材料的发光光物理过程, 以及优化发光性能的关键因素; (b) 分子聚集态调控设计策略与内在机制示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the photophysical processes of organic luminescent materials, and the intrinsic mechanisms for optimizing luminescence properties through regulating aggregated state structures. (a) A simplified Jablonski diagram illustrating the photophysical processes of organic luminescent materials, emphasizing the key factors required to achieve tunable luminescence properties; (b) schematic diagram illustrating the mechanism and strategies for adjusting aggregated states

应用于调节分子堆积及分子间相互作用^[48,49]。通过引入空间位阻, 还可以改变分子的空间构象, 进而影响分子内或分子间的相互作用力, 有效调控材料的聚集态行为, 并赋予其不同的光学特性^[39,50]。本课题组采用引入空间位阻效应策略, 在三苯胺分子内侧引入三个甲酸酯取代基, 成功合成了TPA-*o*-3COOMe化合物(图3(a))^[39]。通过在二氯甲烷单一溶剂或二氯甲烷及正己烷的混合溶剂中挥发培养晶体, 可以得到两种具有不同聚集结构的单晶。晶体A的空间群为 $P-1$, 晶胞参数为 $a=7.970(3)$ Å, $b=12.973(5)$ Å, $c=21.221(8)$ Å, $\alpha=86.598^\circ$, $\beta=79.261^\circ$, $\gamma=73.372^\circ$, 晶胞体积为 $2065.5(13)$ Å³。晶体A分子呈现出两种构象, 并形成紧密的反向平行层状堆积, 分子间通过C-H $\cdots$ O和C-H $\cdots$ π 等多重相互作用力有效抑制分子运动, 减少非辐射跃迁,

因而促进了室温磷光的产生。晶体B的空间群为 Pn , 晶胞参数为 $a=13.178(3)$ Å, $b=10.536(2)$ Å, $c=45.645(9)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90.722^\circ$, $\gamma=90^\circ$, 晶胞体积为 $6324(2)$ Å³。相比之下, 晶体B中由于位阻效应分子结构发生扭曲, 其存在六种分子构象, 并形成较为松散的分子堆积。这种松散的堆积有效避免了相邻分子间的 π - π 相互作用, 因而不利于室温磷光的产生。然而, 晶体B的整体不对称性使其在受到外力作用时, 可利用破裂面上的电荷积累增强电子轰击效应, 从而展现出力致发光现象。

引入具有不同电子性质的基团同样可以影响分子堆积方式。由于静电相互作用, 晶体可以在垂直分子平面上形成给体-受体交替堆叠的排列方式, 从而获得特定的分子聚集态结构。调节 π -共轭骨架的电子密度或取代基的电子特性, 可有效调控聚集态中的电子

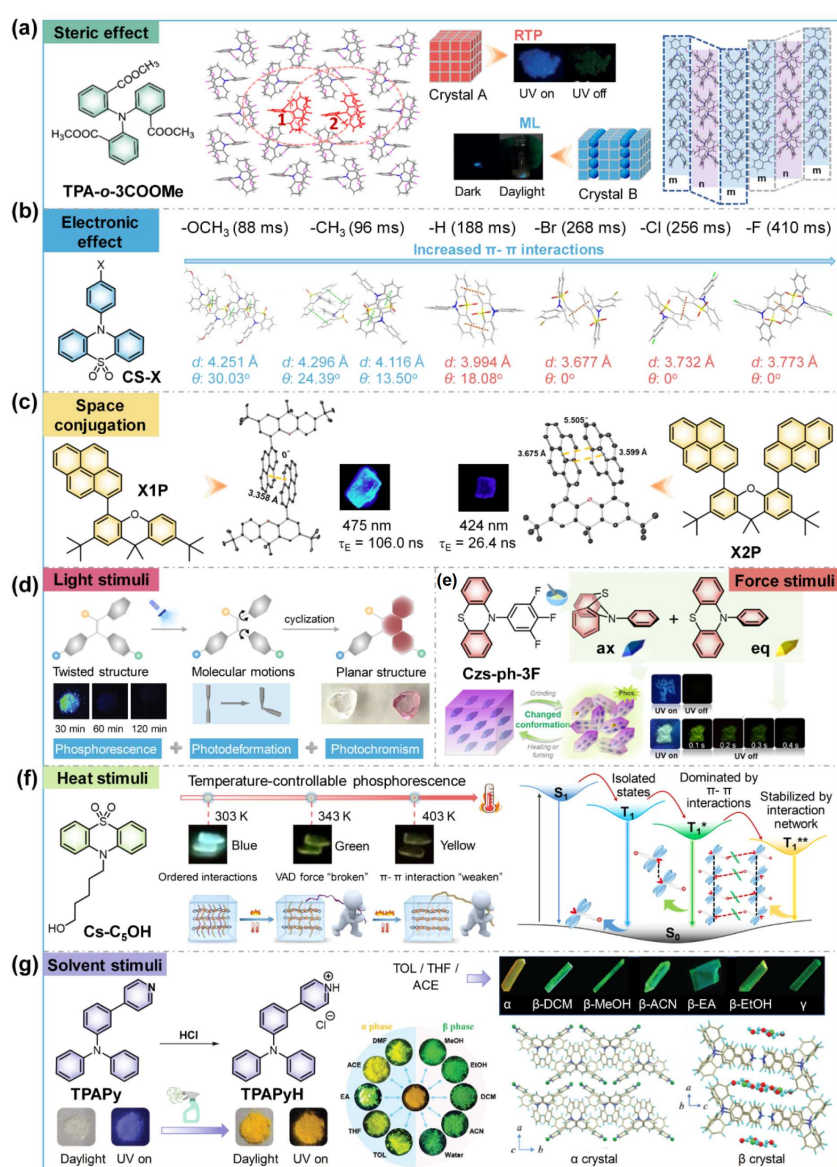


图 3 (网络版彩色)分子聚集态调控设计策略及示例。(a) TPA-*o*-3COOMe的分子结构、同质多晶的堆积模式和相应的室温磷光和力致发光照片^[39], Copyright©2019, John Wiley and Sons; (b) 氧化吩噻嗪衍生物CS-X的分子结构、 π - π 堆积模式和相应的磷光寿命^[40], Copyright©2018, Springer Nature; (c) X1P和X2P的分子结构、晶体结构、相应的发光照片、发光波长和寿命^[41], Copyright©2021, Chinese Chemical Society; (d) 三苯乙烯衍生物分子结构、光环化过程及多重光响应特性^[42], Copyright©2022, Royal Society of Chemistry; (e) Czs-ph-3F的分子结构、力刺激下不同的分子构象和相应的磷光照片,及基于构象变化的刺激响应RTP发射示意图^[43], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (f) Cs-C₆OH的分子结构、磷光照片、分子间相互作用力和随温度变化的能级图^[44], Copyright©2023, John Wiley and Sons; (g) TPAPy和TPAPyH的分子结构、日光灯下照片和荧光照片、TPAPyH在不同溶剂下的发光照片以及 α 晶体和 β 晶体的堆积模式^[45], Copyright©2024, John Wiley and Sons

Figure 3 (Color online) The strategies and examples for regulating aggregated state structures. (a) The molecular structure of TPA-*o*-3COOMe, packing modes of the polymorphs and the corresponding room-temperature phosphorescence and mechanoluminescence images^[39], Copyright©2019, John Wiley and Sons; (b) molecular structures, π - π stacking modes and the corresponding phosphorescent lifetime of oxidized phenothiazine derivative CS-X^[40], Copyright©2018, Springer Nature; (c) molecular structures, single crystal structures, the corresponding fluorescence images, and emission wavelengths and lifetimes of X1P and X2P^[41], Copyright©2021, Chinese Chemical Society; (d) molecular structures, the photocyclization process and multiple photoresponse characteristics of the triphenylethylene derivatives^[42], Copyright©2022, Royal Society of Chemistry; (e) the molecular structure of Czs-ph-3F, the different molecular conformations under force stimulation, the corresponding phosphorescent images, and the schematic diagram of stimulus-response RTP based on conformational changes^[43], Copyright©2021, John Wiley and Sons; (f) the molecular structure, phosphorescence images, intermolecular interactions, and the temperature-dependent exciton transition processes of Cs-C₆OH^[44], Copyright©2023, John Wiley and Sons; (g) molecular structures, and images under daylight and UV light of TPAPy and TPAPyH, luminescence images of TPAPyH upon various solvents fumigation, and packing modes of α and β crystals of TPAPyH^[45], Copyright©2024, John Wiley and Sons

耦合程度,从而实现多样化的分子堆积方式^[51,52].例如,通过调控取代基以精细调节 π 电子耦合,已被证明是一种有效调控室温磷光发射性能的策略^[53].根据Hunter-Sanders模型^[54],通过引入具有不同电子效应取代基(如吸电子或给电子取代基),可以调节分子聚集态中的 π -电子密度及相邻芳环间的 π - π 相互作用,进而有效调控化合物的光电性能.本课题组通过引入具有不同电负性的取代基,成功合成了一系列氧化吩噻嗪衍生物(图3(b))^[40].晶体分析结果显示,随着取代基从具有给电子特性的甲氧基、甲基,变化为具有吸电子特性的溴、氯、氟等,分子间的 π - π 相互作用距离逐渐从4.251 Å减小到3.677 Å,室温磷光寿命也从88 ms增长至410 ms.结合静电势分析结果,吸电子取代基的引入显著降低了 π -电子云密度,减缓了芳环间的排斥力,增强了分子间的 π - π 相互作用,因而有利于稳定激发三线态,延长了磷光寿命.

借助模板化合物并利用空间共轭效应,可以在没有外场作用下使分子组装成具有特定结构的聚集态.该过程由共价作用决定分子的位置,同时由空间共轭的非共价相互作用决定分子的排列.空间共轭作用力包括氢键、 π - π 相互作用、偶极-偶极相互作用等^[55,56].通过选择合适的模板化合物并精细调控这些空间共轭作用,可以获得具有期望排列的聚集态结构.引入模板化合物并利用空间共轭效应的优势,在于能够利用特定基团的相互作用引导分子的空间排列,而无需进行大量的外部操作.本课题组通过引入氧杂蒽模板化合物,利用蒽单元间的空间共轭效应固定蒽单元之间的距离,从而精准调控了 π - π 相互作用,进而改变蒽激基缔合物的发射波长及三线态-三线态湮灭过程(图3(c))^[41].X射线晶体衍射分析表明,在未固定蒽单元距离的化合物2,7-二叔丁基-9,9-二甲基-4-(蒽-1-基)-9H-氧杂蒽(X1P)中,二聚体间的蒽单元距离为3.358 Å,表现出与传统蒽激基缔合物较为相似的天蓝色荧光发射($\lambda_{\text{em}} = 475 \text{ nm}$),寿命为106.0 ns.而在蒽单元距离被固定的化合物2,7-二叔丁基-9,9-二甲基-4,5-二(蒽-1-基)-9H-氧杂蒽(X2P)中,不同分子的蒽单元间不存在 π - π 相互作用,X2P分子内蒽单元间展现出较长距离(可达3.675 Å),蒽激基缔合物的发射峰发生蓝移($\lambda_{\text{em}} = 424 \text{ nm}$),寿命缩短为26.4 ns.研究表明,这种较长的蒽平面间距有利于增强三线态-三线态湮灭产生的延迟荧光发射,并延长其延迟荧光寿命.

总体而言,通过不同的分子设计策略,包括引入位

阻效应或电子效应,或利用模板化合物通过空间共轭固定分子排列,可以获得特定的聚集态结构.这些策略能够研究分子堆积方式、分子间相互作用力与聚集态结构之间的关系,并揭示其与材料光学特性之间的构效关系.通过调控聚集态结构,有望优化有机发光材料的发光性能,为有机电子器件的设计和应用提供重要的理论依据.

1.2 外源性刺激响应

除通过内源性分子设计调控分子聚集态行为外,外源性刺激(光、力、温度、溶剂和电场等)也提供了对分子聚集态结构的原位动态控制,能够调节分子聚集形态和材料的宏观性能.这些刺激因素不仅影响分子的物理化学特性,还为开发具有特定功能的智能材料提供了新的途径.

在这些外部因素中,光作为理想的外部刺激源,能够触发分子产生变化,包括异构化、光二聚化和光诱导电荷转移等^[57~59].这些过程能够改变分子的几何结构、偶极矩或电子分布,从而调节分子间的相互作用及其排列方式.光异构化主要指分子在光照射下发生可逆的构象变化.这种构象变化能够影响分子的排列和堆积紧密程度,进而影响相应的发光性质.部分分子,如蒽和香豆素,可发生光诱导的二聚化反应.在这一过程中,分子间形成共价键,破坏原有的聚集结构,进而生成新的堆积方式.光致变色分子,如螺吡喃,可以在光照下发生可逆结构转变,导致聚集结构的变化^[60,61].此外,光照还可通过光环化或改变分子间相互作用等方式影响分子堆积.本课题组合成了一系列三苯乙烯衍生物,成功实现了光致变色、光致形变以及室温磷光等多种光响应特性(图3(d))^[42],其光致变色性能良好,循环次数可达10次以上.由于引入溴原子带来的重原子效应以及聚集态中的C-H $\cdots$ Br、C-H $\cdots$ π 相互作用,材料可产生稳定的三线态激子,因而具有长寿命的室温磷光发射.在光刺激下,分子中的扭曲构象发生改变,同侧的两个苯环通过光环化反应形成新的结构,改变聚集态的吸收特性,因而产生光致变色现象,使其从白色晶体转变为红色晶体.此外,当分子掺杂在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中薄膜中时,光化学反应引起的结构变化使得薄膜表现出弯曲角度高达130°的光致形变.

机械力刺激,包括研磨、摩擦、拉伸或挤压等,可以引起分子间相互作用和排列的变化,破坏晶体堆积

或改变分子构象^[62-64]。例如,在机械应力研磨作用下,分子构象的平面化或从晶态到无定形态的转变,可以导致力致发光变色或力致发光强度增强/减弱现象,这种现象使材料在应力传感器中具有较大的应用潜力。基于吩噻嗪分子构象对力刺激响应的特点,本课题组成功获得了力刺激诱导的长寿命室温磷光发射(图3(c))^[43]。通过对化合物Czs-ph-3F晶体结构进行分析发现,当分子呈现准轴向(ax)构象时,材料未表现出室温磷光特性。然而,施加机械力进行研磨后,部分分子构象发生变化,ax构象转变为向准赤道(eq)构象,进而诱发了力刺激“开启”的室温磷光现象。值得注意的是,经过十多次的研磨-加热或研磨-熏蒸循环后,力刺激仍能轻松“开启”室温磷光现象,表现出卓越的稳定性和可循环性。拉曼光谱测试结果及理论计算表明,力刺激所导致的构象变化是赋予材料室温磷光开启的关键因素。这一发现揭示了力刺激对分子构象和聚集态的调控机制,也为开发具有可调节光学性能的智能材料提供了新的视角。此外,拉伸或压缩作用可使分子沿施加力的方向排列,这种现象可能改变材料的发光性质^[65,66]。在溶液处理或旋涂过程中施加剪切力,可使分子聚集体沿特定方向取向,尤其有助于液晶或聚合物薄膜中的单轴取向。使用软布摩擦基底,会在基底表面形成微观沟壑,这些沟壑可以引导沉积分子的取向。例如,在向列型液晶中,液晶分子的长轴会沿沟壑的方向排列,并通过分子间相互作用实现进一步排列,该过程广泛应用于液晶分子取向的控制^[67]。

此外,温度变化对分子聚集态的影响同样具有重要意义。温度的升高或降低会导致分子间相互作用力的变化,进而引起分子的重新排列或相变现象的发生,显著影响材料的结晶性、发光效率及热稳定性^[68,69]。根据热力学原理,热能为分子体系提供克服能量屏障并重新形成不同堆积结构所需的活化能,增强分子运动,促进相变过程。然而,温度对分子热运动的加剧作用可能提升非辐射跃迁速率,进而对材料的发光过程产生不利影响。特别对于不稳定的三线态激子和双态激子,温度升高会促进激子的猝灭过程,限制高温发光材料的开发与应用。因此,实时原位监测温度变化对分子聚集态结构及其发光性能的影响具有挑战性。基于MUSIC概念,本课题组以氧化吩噻嗪为磷光发射基团,成功开发了温度响应的磷光变色材料(图3(f))^[44]。通过晶体分析发现,随着温度从303 K升高到403 K,化合物Cs-C₅OH晶体中不同分子间作用力的变化程度呈

现出明显的差异。在303 K时,材料主要表现出单分子态产生的蓝色磷光,此时分子间存在耐热性较弱的C-H $\cdots$ X(X = O、S、N、 π)相互作用。随着温度升高至343 K,这种分子间的范德华力逐渐被破坏,单分子态产生的蓝色磷光减弱,晶体主要呈现绿色磷光。这一变化归因于促进绿色磷光产生的分子间短程 π - π 耦合效应应具有更强的耐热性。当温度继续升高至403 K时,这种分子间短程 π - π 耦合效应也受到破坏,分子间主要通过长程 π 电子耦合产生连续的 π - π 相互作用,晶体表现出黄色磷光。该研究不仅为实现温度调控的多色磷光发射提供了一条通用途径,也为深入理解热刺激响应的分子聚集态结构与磷光发射性能变化提供了宝贵的理论依据。

溶剂刺激通过溶剂化作用、选择性相互作用和化学反应等多种机制改变分子聚集态结构。这些机制可改变分子体系的热力学稳定性和动力学稳定性,进而精确调控分子间的相互作用、堆积密度、相变和分子取向,改变材料的光物理性质。例如,选择特定溶剂可以促进分子与溶剂之间的特定相互作用,诱导分子的自组装过程^[70,71]。特定溶剂能够与分子官能团形成氢键,从而增强分子体系的刚性^[72]。溶剂的选择还会影响分子在溶剂中的溶解度及分子间的相互作用,进而驱动分子的重新排列。例如,使用良溶剂进行熏蒸,使其渗透至薄膜中,可以使分子的聚集结构从亚稳态的非晶态转变为更加稳定的晶态。本课题组通过在三苯胺结构上引入具有强极性的吡啶基团,设计并合成了化合物*N,N*-二苯基-3-(吡啶-4-基)苯胺(TPAPy)(图3(g))^[45]。当其被暴露于HCl环境中时,会发生质子化反应,自组装形成无孔结构的晶体4-(3-(二苯基氨基)苯基)吡啶-1-铵氯化物(TPAPyH),表现出显著的光学性质变化。具体而言,与TPAPy晶体相比,TPAPyH晶体的吸收颜色由无色转变为橙色,发光颜色由深蓝色转变为橙色。这一变化主要源于质子化过程引发的分子内部电子结构的变化。进一步,将TPAPyH暴露在十种不同溶剂中时,分子会重新排列形成不同的聚集态结构。通过晶体分析发现,TPAPyH在较大尺寸的溶剂中形成了 α 相晶体,并表现出黄色荧光;而在较小尺寸的溶剂中,则形成了 β 相晶体,并发射绿色荧光。单晶X射线衍射分析结果揭示了 α 相和 β 相在分子排列和孔隙结构上的显著差异。在 β 相晶体中存在明显的孔隙结构,且孔隙的尺寸与溶剂分子大小密切相关。 β -DCM晶体的孔隙尺寸为 $6.82 \times 5.35 \times 4.45 \text{ \AA}^3$, β -MeOH晶体的孔隙尺寸为

$7.25 \times 5.65 \times 4.17 \text{ \AA}^3$, β -EtOH晶体的孔隙尺寸为 $7.25 \times 5.43 \times 4.09 \text{ \AA}^3$, β -ACN晶体的孔隙尺寸为 $7.63 \times 5.60 \times 4.26 \text{ \AA}^3$, β -EA晶体的孔隙尺寸为 $7.41 \times 5.48 \times 4.38 \text{ \AA}^3$. 只有当溶剂分子的尺寸小于特定孔隙尺寸时, 溶剂分子才能渗透进入晶体结构中, 并诱导分子排列得到多孔 β 相, 实现聚集态行为的变化. 因此, 通过对分子间相互作用和分子排列的精确调控, 能够实现材料的光学性质在不同溶剂环境下的灵活改变, 进一步推动有机发光材料在多领域应用中的发展.

综上所述, 外源性刺激在调控分子聚集态结构及其功能方面具有重要作用. 通过精确控制这些不同的刺激方式, 可以实现对分子聚集态结构的动态调节, 改变体系的激发态能级及激子稳定性, 进一步推动具有可调节性能的智能材料的开发. 这一领域的深入研究为功能化材料的设计和应用提供了新的思路, 为新型动态光学器件的开发奠定了材料基础.

2 聚集态调控在有机发光材料中的调控作用

分子聚集态调控在有机发光材料的光学性质优化与应用拓展中起着至关重要的作用. MUSIC概念强调了聚集态下分子组装联合的关键作用. 通过不同的分子间相互作用力, 单个分子能够形成不同的取向和构象, 而这些取向和构象又决定了分子的堆积方式, 进而导致不同的聚集态结构, 并展现出独特的发光特性. 深入探索分子聚集态行为, 深入理解聚集态特性, 包括分子堆积和取向、分子间相互作用(氢键、 π - π 相互作用、静电相互作用等)、分子结构和构象等, 有助于促进分子聚集态在多种应用中的研究, 并推动对材料结构-性能关系的进一步探索^[32-37].

根据激发源的不同, 有机发光材料可光致发光材料、力致发光材料、电致发光材料和热致发光(热释光)材料等. 分子聚集态调控可以调节电子能级, 改变发光光谱, 优化电子传输过程和电子空穴复合过程, 影响有机发光材料的机械、热和环境稳定性, 因此在有机发光材料的发展中具有关键作用. 这一调控有助于精细调节光电性能, 为下一代高效、长寿命且多功能的有机发光材料应用铺平道路.

有机光致发光材料包括光致荧光材料、光致磷光材料和自由基光致发光材料. 聚集态结构对这些材料的光物理性质具有显著影响, 包括改变其效率、稳定性和光谱特性等, 因此聚集态结构对性能优化至关重要(图4(a)). 例如, 在光致荧光材料中, 已广泛发现AIE

效应会显著影响材料的发光效率, 使材料在聚集态下的发光强度得到极大提升^[15,16]. 此外, 分子在固相下的构象扭曲程度、分子给体单元和受体单元在聚集态下的空间相互作用等因素, 也会极大地影响材料在聚集态下的发射波长以及发射寿命^[39,49]. 对于磷光材料, 聚集态的调控可以增强自旋-轨道耦合作用, 促进系间窜越过程, 从而实现高效的室温磷光发射^[22,25]. 精细调控聚集态结构还有助于提高三线态激子稳定性, 从而延长磷光发射寿命. 对于自由基材料, 由于其特殊的开壳结构, 自由基分子易通过电子转移、加成或重组等途径与其他分子发生反应, 从而导致其结构被破坏. 通过合理的聚集态结构调控, 可以利用空间位阻等策略稳定自由基分子, 并利用分子间相互作用抑制非辐射跃迁, 这对于提高自由基材料的发光效率至关重要^[73-75].

在光致发光材料的聚集态结构调控过程中, 除了采取上述的内源性分子设计策略以及机械力、溶剂、热处理等外源性作用策略外, 还可通过聚合物共混、纳米颗粒制备以及小分子掺杂等方法, 进一步优化分子聚集态结构. 通过将有机发光分子与聚合物共混可以调控分子的堆积和排列, 避免浓度猝灭问题, 并利用聚合物基质的刚性网络结构稳定激子及自由基等亚稳态结构, 从而提高材料的稳定性和发光性能^[10,59,76]. 近年来, 基于这一策略, 已有大量新型磷光材料和自由基发光材料得到开发. 此外, 利用不同聚合物基质微环境的差异, 还可以调控相应的发光分子构象, 获得不同的发光性质^[77-79]. 通过使用具有两亲性的聚合物将有机发光分子包裹, 使其在水中分散并实现纳米结构化, 可以减少水、氧等因素造成的猝灭效应, 同时提高发光效率, 这一策略已广泛应用于生物成像中^[25,27,28]. 通过掺杂策略引入不同分子, 可以改变分子间的电子相互作用, 进一步调控分子聚集态, 优化光致发光性能^[80,81]. 总之, 聚集结构的调控是实现高性能有机光致发光材料的关键因素. 通过精心的分子设计和样品制备方法, 可以优化这些材料的荧光、磷光和自由基发光性能, 使其在显示、照明、光伏和生物成像等领域的应用中具有更广阔的前景.

在高性能蓝光显示材料的研究中, 优化分子堆积方式和调控分子取向, 能够显著提高材料的光电转换效率和稳定性. 通过调节分子结构的共轭程度、电子给受体基团等, 可以有效调控分子的电子结构和激发态能级, 优化其蓝光发射特性. 此外, 通过引入空间间

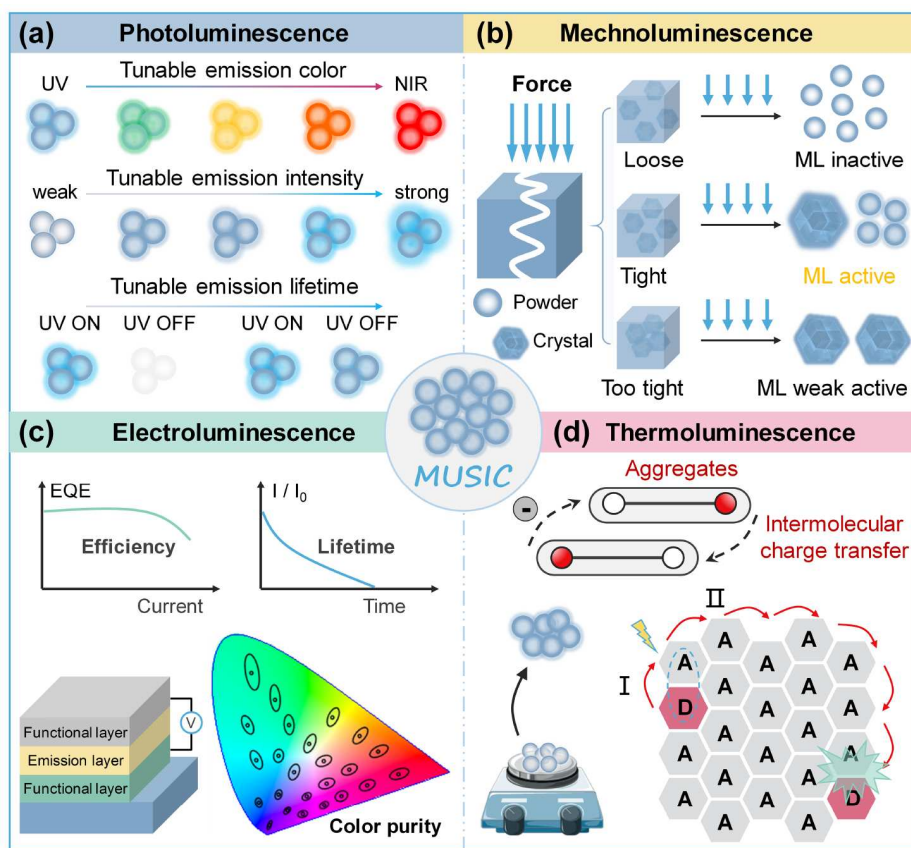


图4 (网络版彩色)聚集态调控在不同有机发光材料中的调控作用. MUSIC概念在光致发光(a)、力致发光(b)、电致发光(c)以及热释光(d)领域的作用

Figure 4 (Color online) The role of aggregation states regulation in organic luminescent materials. The important role of the MUSIC concept in the fields of photoluminescence (a), mechanoluminescence (b), electroluminescence (c), and thermoluminescence (d)

隔基团或非共轭链段,使分子结构产生扭曲减少分子间的 π - π 相互作用,可以有效避免聚集诱导猝灭现象,并降低分子共轭程度,从而提升材料的发光效率,并使其发光蓝移.在生物成像领域中,提升穿透深度和信噪比是获得高质量成像的关键.得益于其较大的Stokes位移和长的发光寿命,有机室温磷光材料,尤其是红光/近红外磷光材料,在生物成像中展现出巨大的应用潜力.延长分子的共轭结构是产生长波长磷光发射常用的分子设计策略之一,但往往会增强分子间的振动耦合,加速非辐射跃迁而导致磷光猝灭.因此,如何平衡分子结构设计和分子间相互作用,是实现高效红光/近红外室温磷光材料面临的核心挑战.采用多支状拓扑结构调控分子聚集态的结构,或通过自组装与超分子化学方法,利用非共价相互作用调节分子间的相互作用和结构排列,可以有效优化聚集态结构,增强材料的发光效率和稳定性,为其在生物成像领域的应用开辟了更广

阔的前景.

力致发光是指材料在机械力作用下产生自发光的现象,这种现象往往在聚集态下产生,最早由France Bacon于1605年报道^[82].优化力致发光材料的聚集结构原理与光致发光材料中的原理密切相关.在这两类材料中,聚集态结构都会显著影响辐射和非辐射跃迁过程,从而影响整体的发光效率.光致发光材料中的进展为提升力致发光性能提供了基础,因为两者发光的光物理过程有许多相似之处.通过应用与光致发光材料类似的设计策略,可以实现对力致发光材料聚集态结构的精确调控,增强材料发光效率和材料在机械力刺激下的发光.在力致发光材料的设计中,对非辐射跃迁过程的抑制尤为重要.目前,大多数的力致发光是基于晶体产生,因为晶体的刚性可以有效抑制非辐射跃迁过程^[39,83-88].然而,晶体的堆积方式和分子间的相互作用力直接影响其在外力作用下的响应(图4(b)).如果分

子堆积过于松散,外力作用可能导致晶体发生层与层之间的滑移等分子运动,促进非辐射跃迁过程,因而抑制力致发光产生;反之,若分子堆积过于紧密,由于晶体具有高度的结构稳定性,因而难以在外力作用下发生聚集状态的改变,这也不利于力致发光产生。目前,研究人员已通过不同方法调控分子聚集态结构,如促进非中心对称晶体产生、增大偶极矩、促进晶体中非共价作用的卤素键形成等,成功实现不同发光颜色、发光强度及发光寿命的力致发光材料。

机电致发光是一种在电场作用下,有机材料直接将电能转化为光能的现象,其核心器件为机电致发光二极管(OLED)(图4(c))。在外加电场下,电子从阴极(如铝)注入电子传输层,空穴从阳极(如ITO透明导电玻璃)注入空穴传输层,电子与空穴在发光层复合形成单线态或三线态激子,并通过辐射跃迁释放光子(荧光或磷光)。在这一过程中,根据自旋统计定律,电子和空穴的复合会产生25%的单线态激子和75%的三线态激子。传统的荧光材料只能利用单线态激子产生电致荧光发射,这导致产生的75%的三线态激子被损耗而无法利用,因而电致发光器件效率较低。为解决这一问题,研究人员开发了一系列有机发光材料以实现三线态激子的利用,这些材料包括热激活延迟荧光(TADF)材料、杂化局域-电荷转移激发态发光(HLCT)材料、三线态-三线态湮灭发光(TTA)材料、室温磷光材料等^[89-92]。此外,自由基材料的基态和激发态均为双线态,也可实现对激子的100%利用^[93]。在这些材料中,通过分子聚集态结构优化,稳定三线态激子,并调控三线态激子的跃迁过程,避免三线态激子的浓度猝灭问题,是提升电致发光器件效率的重要途径。聚集诱导延迟荧光(AIDF)效应已被证明可以在聚集态下促进反系间窜越过程,实现高性能的器件开发^[94]。此外,调整分子的堆积方式,如利用J-聚集促进分子间电荷转移,实现高效TADF发射和红移发光,也是提升器件效率的有效方法^[14]。除了分子设计外,利用不同加工工艺以及界面优化技术也可实现对聚集结构的调控,提升器件效率与寿命。例如,通过退火处理改善材料的结晶度,减少晶界缺陷,可以提高载流子迁移率^[95]。在溶液加工过程中利用溶剂蒸汽诱导分子有序排列,形成均匀薄膜,可以降低器件驱动电压^[96]。通过对空穴/电子传输层进行修饰,优化载流子注入平衡,可以提升复合效率^[97]。通过引入合适的敏化材料,降低分子间作用力和整体极性,抑制发光猝灭特性,有利于提升发光性能及器件

工作寿命,获得高色纯度的发光^[98]。

有机热释光是一种特殊的发光现象,近年来被发现存在于某些有机材料中。当这些材料受到外部能量(如光、辐射等)激发后,其载流子会被捕获在材料的陷阱能级中。随后,当材料被加热时,这些被捕获的载流子会释放出来,并发生电子空穴复合过程,产生长余辉发光现象。通过调节聚集态结构,可以实现对陷阱的类型和深度的控制,进而调控相应的载流子释放和长余辉发射过程,改变有机热释光的热释光峰位、发射波长和持续时间^[99]。通过调控聚集态下的分子内及分子间相互作用,可以稳定载流子捕获后得到的自由基结构,从而增强热释光性能^[100]。通过优化聚集态结构,增强聚集态下的分子间电荷转移作用,可以促使热释光发光波长红移,实现可见光乃至近红外光激发的有机热释光^[101]。有机热释光目前仍处于发展的初级阶段,研究人员通过分子结构修饰、制备方法优化等聚集态结构调控策略,将不断优化有机热释光材料的性能,拓展其应用领域^[102,103]。未来,随着对聚集态调控有机热释光性能机制的深入理解和新材料的开发,其在辐射剂量测量、光电器件等领域的应用前景将更加广阔。

聚集态结构优化是提升有机发光材料性能的核心策略,需从分子设计、物理加工、动态刺激调控等多维度协同创新。通过分子聚集态科学的跨学科融合,未来有望突破现有技术瓶颈,持续开发具有高稳定性、高发光效率、理想发光寿命以及多彩发光颜色的新型材料体系,并在柔性电子和生物医学等领域实现多功能集成器件应用,推动有机发光材料在显示、传感、能源和生物医用等领域的全面革新。

3 结论与展望

本论文系统地阐明了分子聚集态调控在优化有机发光材料光学性能中的关键作用。近年来,得益于其结构可调性和功能多样性,有机发光材料在光电、医学成像和信息安全等领域展现了巨大的潜力。早期研究主要集中在单分子行为调控上。但是,近年来的研究进展表明,分子间相互作用(如 π - π 相互作用、氢键等)和堆积方式(如J-聚集、H-聚集等)在发光特性中起着至关重要的作用。基于MUSIC概念,通过内源性分子设计策略,如引入空间位阻、电子效应、空间共轭效应等,以及外源性调控策略,如引入光刺激、机械力刺激、热刺激、溶剂刺激等作用,可以改变材料的聚集态结构,从而实现相应的光物理特性,为设计具有特殊性质

的多功能材料提供有效方法。通过这些不同的聚集态结构优化策略,研究人员已经实现了对有机光致发光材料、力致发光材料、电致发光材料以及热释光材料的性能优化,获得了具有不同发光颜色、发光强度以及发光寿命的材料,并调控材料的力激发和热激发响应发光活性,优化电致发光材料的效率以及器件工作寿命。

近年来,关于聚集态结构调控优化有机发光材料性质的研究持续增长,凸显了其对于有机发光材料体系的重要性。本论文聚焦发光材料的聚集态结构调控策略,系统阐述内源性分子设计与外源性刺激作用调控机制,为有机发光材料的开发提供理论指导。然而,有机发光材料的聚集态调控仍面临多重挑战。首先,除单晶X射线衍射分析外,目前仍缺乏便捷手段直接获得聚集态准确结构,我们对于外源性刺激作用下聚集态结构的动态演变过程的理解仍不够全面。对于薄膜或纳米颗粒的聚集态结构,现有的表征手段有限。因此,亟需开发先进的原位结构表征技术,并与超快光谱等技术联用,实时追踪聚集态形成过程中分子取向、分子排列与激子扩散等过程,进一步理解聚集态

结构与性能的关系。其次,尽管已有多种策略被用于开发功能多样化的有机发光材料,但是,为满足柔性电子与自适应光学器件的发展需求,仍需进一步设计可同时响应光、力、热、电场等多重外部刺激的智能聚集态体系,通过动态分子重排实现发光颜色、强度及寿命的实时切换,有效解决多刺激耦合下的信号串扰问题。此外,我们可以通过整合量子力学(QM)、分子动力学(MD)与介观尺度模拟(如耗散粒子动力学,DPD),预测分子堆积模式对激子稳定性和激子跃迁路径的影响,指导实验设计。通过构建“性能-结构-工艺”数据库,利用机器学习筛选最优分子结构及材料制备条件,将有望缩短研发周期。最后,应着力拓展有机发光材料的新应用场景,如针对生物体内不同微环境实现具有特异性和高信噪比的超分辨成像,以及利用手性聚集态结构产生的圆偏振长寿命发光,推动有机发光材料在量子比特光学操控领域的应用发展。未来,有机发光材料的聚集态调控将迈向精准化、智能化、功能化的新阶段,其发展目标将不仅局限于性能优化,更将持续拓展至跨学科融合与可持续发展。

参考文献

- Wang J, Yang Y, Li K, et al. Purely organic fluorescence afterglow: visible-light-excitation, inherent mechanism, tunable color, and practical applications with very low cost. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304020
- Ma Y Z, Yang X F, Chen Y Z, et al. The constructions and applications of purely organic phosphorescent material (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 453–466 [马雅枝, 杨晓峰, 陈玉哲, 等. 纯有机室温磷光体系的构筑及应用. 科学通报, 2016, 61: 453–466]
- Sun J M, Qin A J, Sun J Z, et al. Application of AIE-active molecules in biosensing (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 1206–1213 [闫继明, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光分子在生物检测领域的应用. 科学通报, 2010, 55: 1206–1213]
- Huang Y, Ning L, Zhang X, et al. Stimuli-fluorochromic smart organic materials. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 1090–1166
- Xie G, Guo N, Xue X, et al. Resonance-induced dynamic triplet exciton population for photoactivated organic ultralong room temperature phosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 20449–20457
- Long X, Ma Z W, Dai H, et al. Achieving multi-color emissive organic light-emitting diodes with single-component molecule through conformational regulation. *Aggregate*, 2025, 6: e70006
- Cho H H, Gorgon S, Londi G, et al. Efficient near-infrared organic light-emitting diodes with emission from spin doublet excitons. *Nat Photon*, 2024, 18: 905–912
- Zhang Q, Xu M, Zhou L, et al. A flexible organic mechanoluminophore device. *Nat Commun*, 2023, 14: 1257
- Quan X, Zhu K, Liu Y, et al. Bionic luminescent sensors based on covalent organic frameworks: auditory, gustatory, and olfactory information monitoring for multimode perception. *ACS Nano*, 2025, 19: 3852–3864
- Yang Y, Wang J, Li D, et al. Tunable photoresponsive behaviors based on triphenylamine derivatives: the pivotal role of π -conjugated structure and corresponding application. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104002
- Martin G, Bradley D D C. Polarized luminescence from oriented molecular materials. *Adv Mater*, 1999, 11: 895–905
- Belton C, O'Brien D F, Blau W J, et al. Excited-state quenching of a highly luminescent conjugated polymer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1059–1061
- Wang C, Li L, Zhan X, et al. Blue AIEgens bearing triphenylethylene peripheral: adjustable intramolecular conjugation and good device performance. *Sci Bull*, 2016, 61: 1746–1755

- 14 Luo J, Xie Z, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem Commun*, 2001, 18: 1740–1741
- 15 Mei J, Hong Y, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
- 16 Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- 17 Li Y, Cai Z, Liu S, et al. Design of AIEgens for near-infrared IIb imaging through structural modulation at molecular and morphological levels. *Nat Commun*, 2020, 11: 1255
- 18 Yang J, Chi Z, Zhu W, et al. Aggregation-induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen. *Sci China Chem*, 2019, 62: 1090–1098
- 19 Jung H S, Park M, Han D Y, et al. Cu²⁺ ion-induced self-assembly of pyrenylquinoline with a pyrenyl excimer formation. *Org Lett*, 2009, 11: 3378–3381
- 20 Zhang H Y, Zhang Z L, Ye K Q, et al. Organic crystals with tunable emission colors based on a single organic molecule and different molecular packing structures. *Adv Mater*, 2006, 18: 2369–2372
- 21 Yan D, Evans D G. Molecular crystalline materials with tunable luminescent properties: from polymorphs to multi-component solids. *Mater Horiz*, 2014, 1: 46–57
- 22 Yang Y, Li Q, Li Z. Advances in organic room-temperature phosphorescence: design strategies, photophysical mechanisms, and emerging applications. *Mater Chem Front*, 2025, 9: 744–753
- 23 Huang A, Fan Y, Wang K, et al. Organic persistent RTP crystals: from brittle to flexible by tunable self-partitioned molecular packing. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209166
- 24 Wang J, Yang Y, Sun X, et al. Management of triplet excitons transition: fine regulation of Förster and dexter energy transfer simultaneously. *Light Sci Appl*, 2024, 13: 35
- 25 Gu J, Yuan W, Chang K, et al. Organic materials with ultrabright phosphorescence at room temperature under physiological conditions for bioimaging. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202415637
- 26 Chowdhury R, Preuss M D, Cho H H, et al. Circularly polarized electroluminescence from chiral supramolecular semiconductor thin films. *Science*, 2025, 387: 1175–1181
- 27 Wang Y, Gao H, Yang J, et al. High performance of simple organic phosphorescence host–guest materials and their application in time-resolved bioimaging. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007811
- 28 Chang K, Xiao L, Fan Y, et al. Lighting up metastasis process before formation of secondary tumor by phosphorescence imaging. *Sci Adv*, 2023, 9: eadf6757
- 29 Fan Y, Liu S, Wu M, et al. Mobile phone flashlight-excited red afterglow bioimaging. *Adv Mater*, 2022, 34: 2201280
- 30 Li Q, Li Z. The strong light-emission materials in the aggregated state: what happens from a single molecule to the collective group. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600484
- 31 Li Q, Tang Y, Hu W, et al. Fluorescence of nonaromatic organic systems and room temperature phosphorescence of organic luminogens: the intrinsic principle and recent progress. *Small*, 2018, 14: 1801560
- 32 Li Q, Li Z. Molecular packing: another key point for the performance of organic and polymeric optoelectronic materials. *ACC Chem Res*, 2020, 53: 962–973
- 33 Li Q, Li Z. Miracles of molecular uniting. *Sci China Mater*, 2020, 63: 177–184
- 34 Liao Q, Li Q, Li Z. The key role of molecular packing in luminescence property: from adjacent molecules to molecular aggregates. *Adv Mater*, 2025, 37: 2306617
- 35 Gu J, Li Z, Li Q. From single molecule to molecular aggregation science. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214872
- 36 Li S H, Li Q Q, Li Z. From single molecule to molecular aggregation science (in Chinese). *Prog Chem*, 2022, 34: 1554–1575 [李姝慧, 李倩倩, 李振. 从单分子到分子聚集态科学. 化学进展, 2022, 34: 1554–1575]
- 37 Wang J, Li Z. Significant influence of molecular packing in aggregates on optoelectronic properties (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 575–587 [王金凤, 李振. 聚集态分子排列对光电性能的影响. 化学学报, 2021, 79: 575–587]
- 38 Yuan W Z, Shen X Y, Zhao H, et al. Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6090–6099
- 39 Wang J, Chai Z, Wang J, et al. Mechanoluminescence or room-temperature phosphorescence: molecular packing-dependent emission response. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17297–17302
- 40 Yang J, Zhen X, Wang B, et al. The influence of the molecular packing on the room temperature phosphorescence of purely organic luminogens. *Nat Commun*, 2018, 9: 840
- 41 Wang J, Dang Q, Gong Y, et al. Precise regulation of distance between associated pyrene units and control of emission energy and kinetics in solid state. *CCS Chem*, 2021, 3: 274–286
- 42 Fan Y, Han M, Huang A, et al. Multi-photoresponsive triphenylethylene derivatives with photochromism, photodeformation and room

- temperature phosphorescence. *Mater Horiz*, 2022, 9: 368–375
- 43 Ren J, Wang Y, Tian Y, et al. Force-induced turn-on persistent room-temperature phosphorescence in purely organic luminogen. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12335–12340
 - 44 Liu X, Liao Q, Yang J, et al. Unveiling one-to-one correspondence between excited triplet states and determinate interactions by temperature-controllable blue-green-yellow afterglow. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202302792
 - 45 Chen Y, Song X, Li A, et al. Solvent-responsive nonporous adaptive crystals derived from pyridinium hydrochloride and the application in iodine adsorption. *Adv Mater*, 2024, 36: 2402885
 - 46 Dai S, Li X, Liu J, et al. Conformation-confined organic butterfly-molecule with high photoluminescence efficiency, deep-blue amplified spontaneous emission, and unique piezochromic luminescence. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202414960
 - 47 Zhang Q, Fan Y, Liao Q, et al. Room temperature phosphorescence achieved by aromatic/perfluoroaromatic interactions. *Sci China Chem*, 2022, 65: 918–925
 - 48 Tong L, Yang J, Yang Y, et al. Odd–even effect in charge transfer complexes through the regulation of the alkyl chain. *ACS Mater Lett*, 2024, 6: 2748–2756
 - 49 Yang J, Gao H, Wang Y, et al. The odd–even effect of alkyl chain in organic room temperature phosphorescence luminogens and the corresponding *in vivo* imaging. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1391–1397
 - 50 Ye G, Yang Y, Yuan W, et al. Multistimuli-responsive room-temperature phosphorescence: adjustable electrostatic interactions and the corresponding accurate molecular packing. *ACS Mater Lett*, 2024, 6: 4639–4648
 - 51 Ren J, Gao M, Liu Z, et al. The impact of molecular packing on organic room temperature phosphorescence and corresponding stimulus response effect. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2311659
 - 52 Ren J, Tian Y, Wang Y, et al. The influence of π – π stacking on the room temperature phosphorescence of phenothiazine 5,5-dioxide derivatives. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 13741–13746
 - 53 Cozzi F, Cinquini M, Annuziata R, et al. Dominance of polar/ π over charge-transfer effects in stacked phenyl interactions. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 5330–5331
 - 54 Hunter C A, Sanders J K M. The nature of π – π interactions. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5525–5534
 - 55 Liao Q, Li A, Huang A, et al. Controllable π – π coupling of intramolecular dimer models in aggregated states. *Chem Sci*, 2024, 15: 4364–4373
 - 56 Chen J, Chen Y, Liu J, et al. *In situ* optical detection of amines at a parts-per-quadrillion level by severing the through-space conjugated supramolecular domino. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 2604–2614
 - 57 Xu D, Wang T, Liu S, et al. Unlocking multi-photoresponse in phenothiazine derivatives through photoinduced radical and keto-enol tautomerism. *CCS Chem*, 2024, 7: 637–647
 - 58 Guo J, Fan J, Liu X, et al. Photomechanical luminescence from through-space conjugated AIEgens. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8828–8832
 - 59 Yang Y, Wang J, Yang J, et al. Photo-response with radical afterglow by regulation of spin populations and hole-electron distributions. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218994
 - 60 Yang Y, Li A, Yang Y, et al. Multi-stimulus room temperature phosphorescent polymers sensitive to light and acid cyclically with energy transfer. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202308848
 - 61 Wu H, Wu W, Hu L, et al. Time-resolved encryption from a spiropyran derivative: high-contrasted and multi-state mechanochromism, photochromism and thermochromism. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143781
 - 62 Chen Z, Chen X, Ma D, et al. Synergetic conformational regulations in ground and excited states for realizing stimulus-responsive and wide-tuning room-temperature phosphorescence. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 16748–16759
 - 63 Song J, Ma L, Sun S, et al. Reversible multilevel stimuli-responsiveness and multicolor room-temperature phosphorescence emission based on a single-component system. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 61: e202206157
 - 64 Gao M, Tian Y, Yang J, et al. The same molecule but a different molecular conformation results in a different room temperature phosphorescence in phenothiazine derivatives. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 15375–15380
 - 65 Liu W, Zhang C, Alessandri R, et al. High-efficiency stretchable light-emitting polymers from thermally activated delayed fluorescence. *Nat Mater*, 2023, 22: 737–745
 - 66 Wang Y, Xiong Z, Wang Y, et al. Pressure-engineered through-space conjugation for precise control of clusteroluminescence. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202420502
 - 67 Srivastava A K, Zhang W, Schneider J, et al. Luminescent down-conversion semiconductor quantum dots and aligned quantum rods for liquid crystal displays. *Adv Sci*, 2019, 6: 1901345
 - 68 Gao Y, Lu J, Liao Q, et al. Thermal annealing promoted room temperature phosphorescence: motion models and internal mechanism. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad239
 - 69 Wang M, Liu X, Yuan W, et al. Building a highly stable red/near infrared afterglow library with highly branched structures. *Adv Mater*, 2025, 37:

- 2415446
- 70 Dong S, Zheng B, Wang F, et al. Supramolecular polymers constructed from macrocycle-based host–guest molecular recognition motifs. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1982–1994
- 71 Kakuta T, Yamagishi T, Ogoshi T. Stimuli-responsive supramolecular assemblies constructed from pillar[*n*]arenes. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1656–1666
- 72 Xu S, Wang W, Li H, et al. Design of highly efficient deep-blue organic afterglow through guest sensitization and matrices rigidification. *Nat Commun*, 2020, 11: 4802
- 73 Zhang Z, Xiong Z, Zhang J, et al. Near-infrared emission beyond 900 nm from stable radicals in nonconjugated poly(diphenylmethane). *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202403827
- 74 Tang L, Gao Y, Cong N, et al. Photo-induced ultrafast charge transfer and air-stable radical formation in tetraphenylpyrene derivatives. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202414374
- 75 Feng L, Tuo Y, Wu Z, et al. Highly stable near-infrared II luminescent diradicaloids for cancer phototheranostics. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 32582–32594
- 76 Liang J, Yang J, Wang Y, et al. Efficient photo-induced RTP materials based on phenothiazine and polycyclic aromatic hydrocarbons: tunable emission color and thermal stimulus response. *Sci China Mater*, 2024, 67: 2778–2788
- 77 Zhao Y, Zhang Y, Yang J, et al. The role of locally excited state and charge transfer state in organic room temperature phosphorescence and corresponding applications. *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2400980
- 78 Shi Y, Xu J, Deng S, et al. Achieving swift and distinct luminescent modulation through manipulating molecular motion in polymers. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2411584
- 79 Gu L, Wu H, Ma H, et al. Color-tunable ultralong organic room temperature phosphorescence from a multicomponent copolymer. *Nat Commun*, 2020, 11: 944
- 80 Wang Y, Wang C, Zhang J, et al. Ultralong room temperature phosphorescence via the charge transfer-separation-recombination mechanism based on organic small molecule doping strategy. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 108062
- 81 Li J, Hao S, Li M, et al. Triplet energy gap-regulated room temperature phosphorescence in host–guest doped systems. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202417426
- 82 Zink J I. Triboluminescence. *Acc Chem Res*, 1978, 11: 289–295
- 83 Wang C, Yu Y, Yuan Y, et al. Heartbeat-sensing mechanoluminescent device based on a quantitative relationship between pressure and emissive intensity. *Matter*, 2020, 2: 181–193
- 84 Yu Y, Wang C, Wei Y, et al. Halogen-containing TPA-based luminogens: different molecular packing and different mechanoluminescence. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900505
- 85 Xie Y, Li Z. Triboluminescence: recalling interest and new aspects. *Chem*, 2018, 4: 943–971
- 86 Yang J, Qin J, Geng P, et al. Molecular conformation-dependent mechanoluminescence: same mechanical stimulus but different emissive color over time. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 14174–14178
- 87 Wang J, Wang C, Gong Y, et al. Bromine-substituted fluorene: molecular structure, Br–Br interactions, room-temperature phosphorescence, and tricolor triboluminescence. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16821–16826
- 88 Chang K, Gu J, Yuan L, et al. Achieving ultrasound-excited emission with organic mechanoluminescent materials. *Adv Mater*, 2024, 36: 2407875
- 89 Zeng J, Song S, Fu Y, et al. Purely organic room-temperature phosphorescence sensitizers for highly efficient hyperfluorescence OLEDs. *Sci Adv*, 2025, 11: eadt7899
- 90 Zhang H, Lou J, Zhang K, et al. Hot-exciton-involved dual-channel stepwise energy transfer enabling efficient and stable blue OLEDs with narrow emission and high luminance. *Adv Mater*, 2025, 37: 2419217
- 91 Zhan F, Xu K, Tsuboi T, et al. A high-efficiency ultraviolet organic light-emitting diode employing a double boron–oxygen–nitrogen-based emitter. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505328
- 92 Xiao Z, Zou Y, Chen Z, et al. Deep-blue OLEDs with BT. 2020 blue gamut, external quantum efficiency approaching 40%. *Adv Mater*, 2025, 37: 2419601
- 93 Ai X, Evans E W, Dong S, et al. Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. *Nature*, 2018, 563: 536–540
- 94 Huang J, Nie H, Zeng J, et al. Highly efficient nondoped OLEDs with negligible efficiency roll-off fabricated from aggregation-induced delayed fluorescence luminogens. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12971–12976
- 95 Xu M, Li H, Ma J, et al. Thickness-dependent formation capacity and mechanism of planar (β)-conformation in polydiarylfluorenes for stable deep-blue polymer light-emitting diodes. *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2303030
- 96 Park J W, Kim W, Kim M G, et al. Interphase-controlled inkjet printing of microinlaid OLEDs: effects of solvent– and solute–polymer interactions. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 43762–43773

- 97 Chen D C, Su S J, Ma Y G. Organic planar pn heterojunction light-emitting diodes: materials and devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 4090–4098 [陈东成, 苏仕健, 马於光. 有机平面pn异质结发光二极管材料与器件. 科学通报, 2017, 62: 4090–4098]
- 98 Le Y, Xiang Y, Peng Z, et al. Design and synthesis of host materials based on spirofluorene and s-triazine moieties and the applications in organic light-emitting devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1149–1158 [乐勇军, 相烨鹏, 彭志伟, 等. 螺二芴和均三嗪构筑的主体材料的合成及应用. 科学通报, 2019, 64: 1149–1158]
- 99 Lin C, Wu Z, Ma H, et al. Charge trapping for controllable persistent luminescence in organics. *Nat Photon*, 2024, 18: 350–356
- 100 Wang Y, Wang L, Li A, et al. Organic thermoluminescence driven by electron back transfer: microsecond explosive emission to persistent multi-hour afterglow. *Adv Mater*, 2025, e08292
- 101 Lin C, Wu Z, Ueda J, et al. Enabling visible-light-charged near-infrared persistent luminescence in organics by intermolecular charge transfer. *Adv Mater*, 2024, 36: 2401000
- 102 Jiang P, Ding B, Yao J, et al. Thermal modulation of exciton recombination for high-temperature ultra-long afterglow. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: 202421036
- 103 Cao R Y, Si Y B, Yang Q, et al. Thermally activated delayed phosphorescence triggered by charge separation state carrier storage in an organic scintillator. *Natl Sci Rev*, 2025, 12: nwaf045

Summary for “分子聚集态调控璀璨有机发光材料”

Regulation of molecular aggregation structures brightening organic luminescent materials

Yujie Yang¹ & Zhen Li^{2*}¹ School of Sports Medicine, Wuhan Sports University, Wuhan 430079, China² College of Chemistry and Molecular Science, Hubei Key Lab on Organic and Polymeric Opto-Electronic Materials, Wuhan University, Wuhan 430072, China* Corresponding author, E-mail: lizhen@whu.edu.cn

Organic luminescent materials, characterized by tunable molecular structures, facile processability, and broad functional diversity, have emerged as cornerstones in both fundamental photophysical research and practical applications, including optoelectronic devices, bioimaging, sensing, and information encryption. Early studies focused primarily on optimizing the luminescence performance through single-molecule design strategies, which emphasized modulation of intrinsic molecular properties through chemical modification. However, as has become increasingly clear, the optical performance of organic luminescent materials cannot be fully understood or optimized in isolation at the molecular level. Instead, they often exist in condensed or aggregated states in practical applications, where molecules interact through noncovalent forces and adopt specific packing arrangements, playing a crucial role in photophysical properties such as the emission color, efficiency, lifetime, and responsiveness to external stimuli. Regulation of the molecular aggregation state has therefore emerged as a powerful paradigm in the design and development of high-performance organic luminescent materials.

Intermolecular interactions, including π - π stacking, hydrogen bonding, dipole-dipole coupling, and van der Waals interactions, along with packing modes such as J-aggregation and H-aggregation, play critical roles in modulating excited-state dynamics. These interactions significantly influence key photophysical processes such as exciton migration, intersystem crossing, and nonradiative decay. Regulation of these aggregated-state effects not only addresses the inherent limitations of isolated molecules but also provides new opportunities for creating materials with unique and stimuli-responsive luminescent behaviors that are not otherwise available through single-molecule design alone. To deeply understand the behavior of molecules in aggregated states and further provide a theoretical foundation for the rational design of such materials, the concept of Molecular Uniting Set Identified Characteristic (MUSIC) was proposed by our group in 2018, which offers a systematic framework for correlating molecular structures with aggregated-state structures and photophysical properties.

In this paper, we present a comprehensive overview of the strategies and mechanisms for the regulation of the aggregation structure in organic luminescent materials. By utilizing the concept of MUSIC, aggregated states can be precisely engineered through two complementary approaches: (i) internal molecular design, in which structural features such as steric hindrance, electronic effects, and space conjugation are rationally tuned to control the molecular packing and intermolecular interactions, and (ii) application of external stimuli, including light, heat, mechanical forces, solvent polarity, and acid-base environments, which can dynamically modulate aggregation and thus induce controllable changes in emission properties. This review systematically explores how these strategies have been applied across various classes of organic luminescent materials. In photoluminescent systems, control of aggregation enables phenomena such as aggregation-induced emission and room-temperature phosphorescence with finely tunable colors and lifetimes. In mechanoluminescent materials, reversible aggregation-state transitions induced by mechanical forces facilitate stress sensing and rewritable optical recording. For electroluminescent applications, precise regulation of the molecular packing is critical for enhancing charge transport and increasing the exciton recombination efficiency in organic light-emitting diodes. Furthermore, in thermoluminescent and other multistimuli-responsive systems, the ability to manipulate aggregation provides pathways toward dynamic luminescence responses that are particularly valuable for sensing and information security. By systematically elucidating the relationships among the molecular design, aggregation structure regulation, and photophysical properties, this paper establishes a theoretical foundation for targeted optimization of organic luminescent materials. We also highlight emerging opportunities and challenges in this rapidly evolving field, including the development of advanced *in situ* techniques to track the molecular orientation, packing, and exciton diffusion in real time; the integration of multiscale simulations with machine learning to accelerate material discovery; and the expansion of applications to high-impact areas. Overall, this review underscores the pivotal role of aggregated-state regulation in advancing the performance and versatility of organic luminescent materials, paving the way for next-generation functional materials with programmable luminescence properties.

organic luminescent materials, aggregated states, regulation strategies, molecular design, stimuli-responsive, properties optimization

doi: [10.1360/CSB-2025-0523](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0523)