



具有力致变色性能的有机固体荧光分子的研究进展

贾彦荣, 付宏宇, 夏 敏

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 具有力致变色(Mechanofluorochromic, MFC)性能的荧光材料是一类在外界力的刺激下荧光发射波长或强度发生变化的智能材料, 该材料对外界力刺激具有独特的光学响应性能而引起研究者的关注和研究兴趣, 可广泛应用于压力传感、信息传感、秘密书写及数据存储等领域。具有 MFC 活性的有机固体荧光分子按照分子的结构特征主要分为平面共轭性和非平面性共轭性两大类; 烷基的引入、基团的空间异构和不同相态之间的转变(晶相向晶相转变、非晶相向晶相的转变)均对有机固体荧光分子力致变色性能产生影响; 其中, 基团的空间异构对堆积时的分子结构、分子排列取向、分子间相互作用、堆积密度、结晶度等产生显著影响, 并会引起荧光分子异构体的 MFC 活性差异, 成为近几年有机固体荧光材料的研究热点。

关键词: 力致变色; 有机荧光分子; 分子结构; 分子堆积; 荧光发射

中图分类号: O6-1, O626

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 05-0401-12

Research progress on organic solid-state fluorophores with mechanofluorochromic property

JIA Yanrong, FU Hongyu, XIA Min

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The fluorescent material with mechanofluorochromic (MFC) property is a type of smart materials with fluorescence emission wavelength or intensity change under external force stimuli. The material has unique optical response performance under external force stimuli, thus causing researchers' attention and research interest. It can be widely applied in pressure sensor, information sensor, secret writing and data storage, etc. Organic solid fluorescent molecules with MFC activity are overall classified into two types with planar and non-planar conjugacy according to structural features of molecules. The introduction of alkyl group, space isomerism of group, and the transformation among different phase states (crystal phase-crystal phase transition, and amorphous phase-crystal phase transition) influence organic solid-state fluorescent molecules with MFC property. Space isomerism of group has obvious significance on molecular structure during molecular packing, molecular arrangement orientation, intermolecular interaction, packing density, and degree of crystallinity, and cause MFC activity difference of fluorescent molecular isomers. Hence, it has become a hot topic of organic solid-state fluorescent material in recent years.

Key words: mechanofluorochromism; organic fluorophores; molecular structure; molecular packing; fluorescence emission

收稿日期: 2019-09-04 网络出版日期: 2019-12-03

基金项目: 浙江理工大学科研启动基金项目(15062095-Y); 浙江省自然科学基金项目(LY19B020015)

作者简介: 贾彦荣(1980-), 女, 山东临沂人, 实验师, 博士研究生, 主要从事结构色和固体荧光材料方面的研究。

通信作者: 夏 敏, E-mail: xiamin@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,有机小分子智能固体荧光体系已成为材料化学领域的重要研究方向之一。智能荧光材料^[1]是指在物理或化学(力、光、电、热、溶剂、酸和碱等)的外界刺激下,材料的光学性质^[2-3](发射、吸收与透射等)能发生动态可逆的应激性变化,并对外界刺激进行识别、记录和反馈^[4-7]。目前具有智能荧光的材料被广泛应用于信息传感、储存和显示^[8-11]等领域。按照不同的刺激响应方式,有机固体荧光变色材料可分为光致变色^[12-15]、热致变色^[16-18]、溶剂致变色^[19-21]、酸碱致变色^[22-25]、电致变色^[26]和力致变色^[27-28]等材料;其中力致变色(Mechanofluorochromic, MFC)荧光材料在外界力的刺激下,有机分子的化学结构保持不变,材料的发射波长或强度即可发生一定程度的变化^[29-31]。相较于化学反应手段(如环状分子的开/合^[32]、双键的顺/反异构^[33]等),有机固体荧光材料的力致变色性能只通过物理手段改变晶体内部的分子堆积模式即可实现,操作简便、所需外界力强度较小,具有非常有意义的研究价值。

1 MFC 固体荧光材料活性体系的分子结构及发光机制

按照分子的结构特征,MFC 固体荧光材料活性体系分子主要有两类:第一类为平面共轭性分子,第二类为非平面性共轭性分子^[34]。平面共轭性分子(包括局部区域的平面性)的分子间相互作用一般以 $\pi-\pi$ 堆积形式存在,而非平面性共轭性的分子更多存在的是C—H \cdots π 相互作用,由于MFC 固体荧光材料中分子的堆积方式不同,其机械力致变色性能也存在明显差异^[34]。

1.1 平面共轭性分子

平面共轭性分子由于分子间存在的作用力强度不同,其力致变色荧光性能也有差异^[35-36]。a)分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用较强,分子中会形成局部或整体的 J -聚集体或激基缔合物,在外力刺激下, J -聚集体或激基缔合物间的 $\pi-\pi$ 相互作用较易受到破坏,分子主要以单体形式存在,荧光发射波长蓝移;b)分子间 $\pi-\pi$ 相互作用较弱,分子倾向于形成 H -聚集体,受到外力刺激后,分子在平面间滑移而形成 J -聚集体,荧光发射波长会出现红移现象^[35-36]。四噻唑基噻吩化合物研磨前后荧光性能由黄色发射($\lambda=556$ nm)蓝移至绿色发射($\lambda=490$ nm),量子产率也略有提高(由2%提高至5%),其模拟的分子堆

积图显示,两个 α 位噻唑环和中心噻吩环采用近共平面构象,局部平面的 $\pi-\pi$ 堆积导致分子在内部形成了面对面排列的二聚体($d=0.396$ nm),研磨前两个 β 位噻唑环与中心噻吩环之间的二面角分别为 69.0° 和 78.61° ,研磨后二聚体结构发生解散,化合物的荧光发射波长蓝移^[37]。橙色($\lambda=585$ nm)的二酮酸硼晶体(图1(a))粉碎后荧光蓝移至绿色($\lambda=565$ nm)(图1(b)),对其模拟后的分子堆积图进行分析,发现晶体中相邻两个分子以反平行模式堆积(图1(c)),产生弱相互作用。在原生晶体的衍射图(图1(d))中发现尖锐的衍射峰及样品的特征峰,而粉碎后样品的衍射图中,由于晶体在经过粉碎后,晶体中的二聚体分子发生解离,出现衍射强度较低的新峰^[38]。

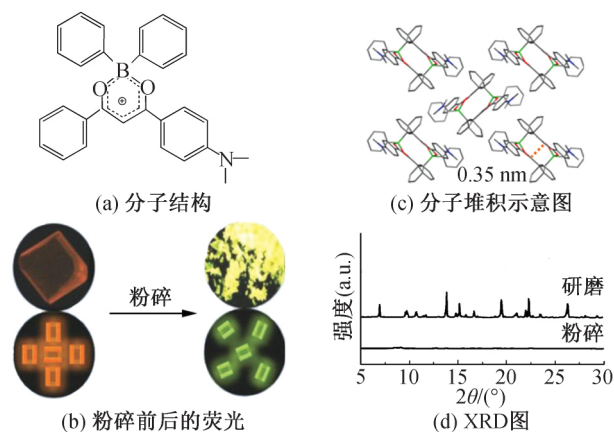


图1 二酮酸硼的分子结构及性能、荧光、分子堆积和XRD图^[38]

两个A- π -D- π -A型具有唑供体和双氰胺基受体的唑衍生物分子(图2(a)),量化计算结果显示苯环和中心唑之间的二面角分别为 34.4° 、 34.5° 和 34.2° 、 34.9° ;激发态时的二面角分别为 27.5° 、 29.0° 和 28.0° 、 29.1° (图2(b)所示),这表明激发态时分子间形成 J -聚集体^[39],研磨作用使得发射波长较长的 J -聚集体受到破坏,氮原子上已基取代的化合物(h -CPDM)的荧光发射波长由678 nm蓝移68 nm,量子产率提高9.7倍,氮原子上异辛基取代的化合物(i -CPDM)的则由661 nm蓝移至506 nm,量子产率提高至高达85倍(图2(c))^[40]。

有亚稳态纳米结构的两种新型的A- π -D- π -A型化合物:具有2,5-二苯噻吩供体和一个1,3-茚酮受体的化合物(DIPT)及噻吩环上正己基取代的化合物(h -DIPT)的力致荧光变色性能与化合物 h -CPDM和 i -CPDM的类似^[41],研磨前后,两个轻微

扭曲构象的分子间形成的 J -聚集体在外力作用下受到了破坏而解离,发射波长均发生蓝移,化合物 h -DIPT 发射波长由原来的 737 nm 蓝移至 620 nm,化合物 DIPT 发射波长由原来的近红外光蓝移至 700 nm。固相甲叉芳酮的二氟化硼配合物在施力前后的荧光发射可从 $\lambda = 470$ nm(青色)红移至 $\lambda = 505$ nm(绿色),表明该分子具有较好的整体共平面性,且在短轴方向上分子间形成 H -聚集体($d = 0.335$ nm),在外力作用下,分子则沿着长轴方向发生滑移形成 J -聚集体^[42]。两个吩噻嗪烯基苯并恶唑衍生物在研磨前后的荧光发射波长分别有 8~10 nm 的红移,其中一个化合物的相邻两个分子间的质心距 d 为 0.353 nm,滑移角为 34.4° ,分子采用典

型的人字形堆积模式,形成了 J -聚集体;而另一个化合物相邻两个分子间的 d 为 0.365 nm,滑移角为 60.50° ,分子采用了平行排列的模式,形成的是 H -聚集体^[43]。研磨后,前者橙色基本没有变化,后者颜色则由绿色变为橙色,表明研磨作用力只对 H -聚集体产生影响而对 J -聚集体的影响不大,后者变色是由于研磨作用使得 H -聚集体转变为 J -聚集体而引起^[43]。具有香豆素胍结构的化合物的荧光发射波长研磨前后的变化达到 70 nm,晶体中的相邻分子由于 $N-H\cdots O$ 氢键作用形成了 H -聚集体,且这些聚集体呈现头尾排列结构,外力作用破坏分子间氢键作用,使得晶体中的分子沿着长轴方向滑移而形成 J -聚集体^[44]。

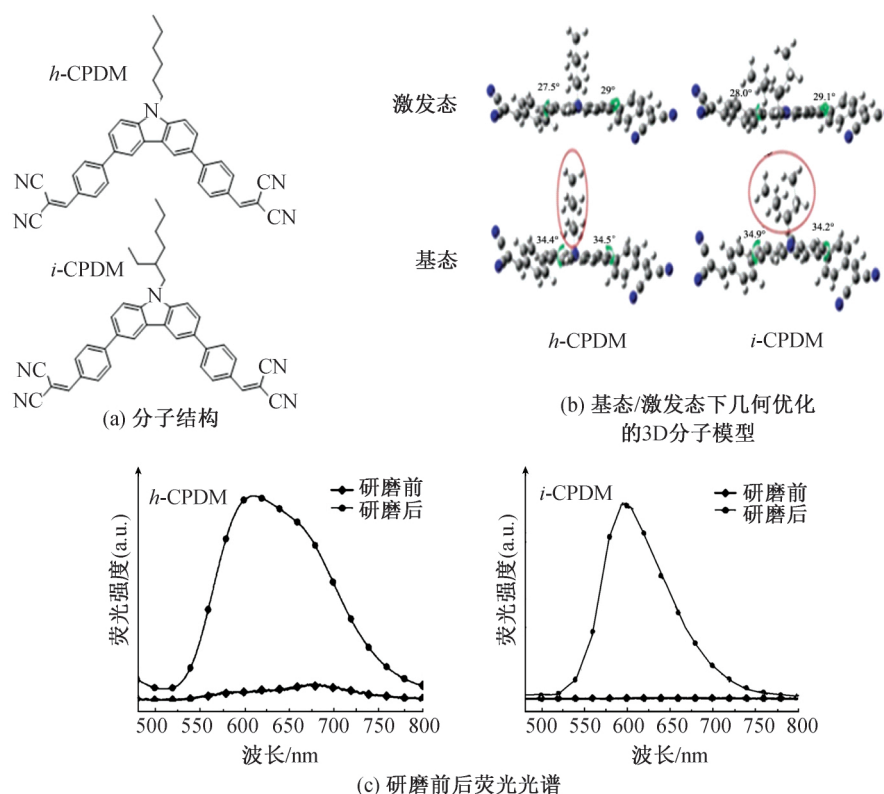


图2 h -CPDM 和 i -CPDM 的分子结构、分子模型及荧光光谱^[40]

1.2 非平面共轭性分子

与平面性共轭分子相比,非平面共轭性分子一般具有较大扭曲程度的构象,分子间极少存在 $\pi-\pi$ 相互作用,一般只存在弱的 $C-H\cdots\pi$ 相互作用,形成的晶体无法致密堆积,从而导致晶体的晶格能较低^[39]。受外力刺激后分子易发生构象平面化,晶格坍塌而成为无定形态,分子间的相互作用增强,引起固体分子荧光发射波长的红移或发射强度的降低^[39]。

含三苯乙烯和四苯乙烯基的化合物晶体在研磨前后分别发射蓝色($\lambda = 454$ nm)与绿色($\lambda =$

482 nm)的荧光,PXRD 分析表明分子具有高度的扭曲构象,分子间不存在 $\pi-\pi$ 堆积相互作用,只通过弱的 $C-H\cdots\pi$ 相互作用呈现周期性排列,松散分子堆积使得这种具有较低晶格能的晶格很容易遭受外力破坏,无定形态下分子的共轭程度增加,引起固体荧光发射波长的红移^[39,45]。化合物 9,10-双(E)-2-(吡啶-2-基)乙烯基)蒽的荧光发射波长研磨前后从 $\lambda = 528$ nm(绿色)红移至 $\lambda = 561$ nm(黄色),相邻分子的两个蒽平面在长轴方向上形成 J -聚集体,分子具有非常松散的空间结构,从而导致晶体研磨后极易发生荧光性能的变化^[46]。以 N -甲基-

3,4-二溴亚胺和 4-(9H-咔唑-9-基)苯基硼酮为原料制备的马来酰亚胺衍生物(图 3(a))的荧光发射波长从研磨前的 553 nm 可变化至变化后的 602 nm (图 3(b)),量子产率则从原来的 80% 下降至 8%^[47];相邻分子呈现交叉排列,分子构象高度扭曲且极度不对称,分子中的马来酰亚胺环与两个咔唑环之间的二面角分别为 1.2° 和 77.9°(图 3(c)),在外力作用下,分子构象发生了较大程度的平面化,相邻分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用增强,导致研磨后样品呈现无定形态,其荧光发射波长红移,量子产率急剧降低^[47]。

芳胺衍生物(图 4)在研磨前荧光发射显示的是“off”状态,量子产率极低($\Phi=0.4\%$),研磨使得化合物的荧光发射向“on”状态的变化,量子产率增至 12.3%^[48]。图 4(c)中的分子堆积表明,研磨前,由

于分子构象极具扭曲,分子内至存在较弱的 ICT 效应,荧光发射淬灭。外力刺激作用使得分子晶格结构坍塌,从而导致其分子构象趋于平面化,分子内的 ICT 效应增强,荧光增强^[39-48]。

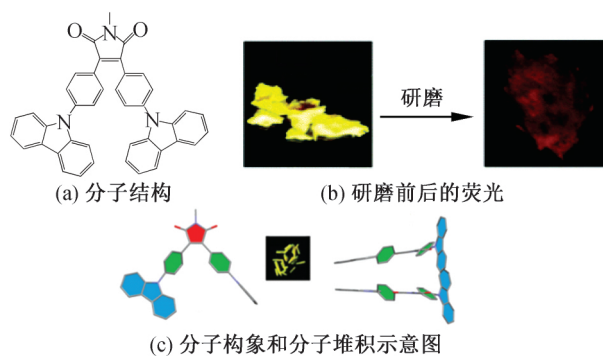


图 3 马来酰亚胺衍生物分子结构、荧光、分子构象和分子堆积图^[47]

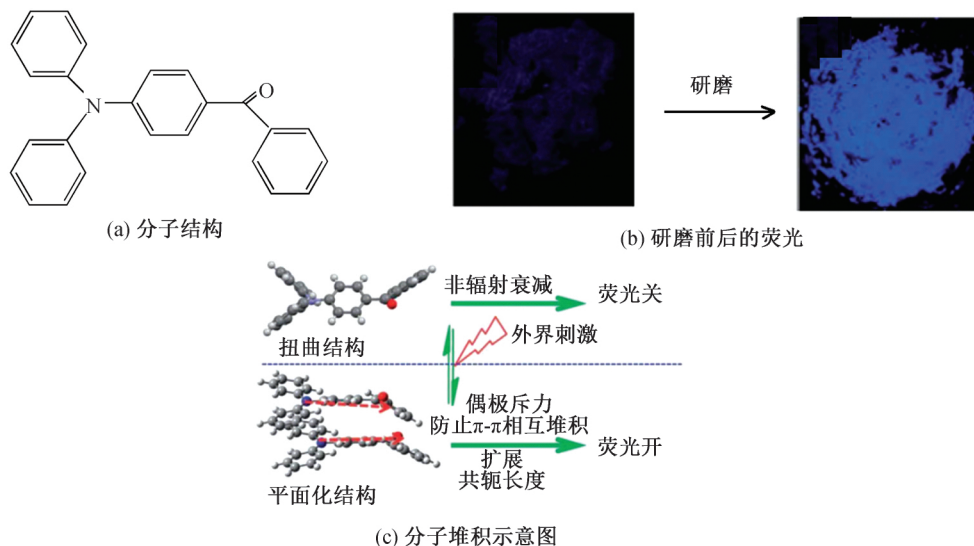
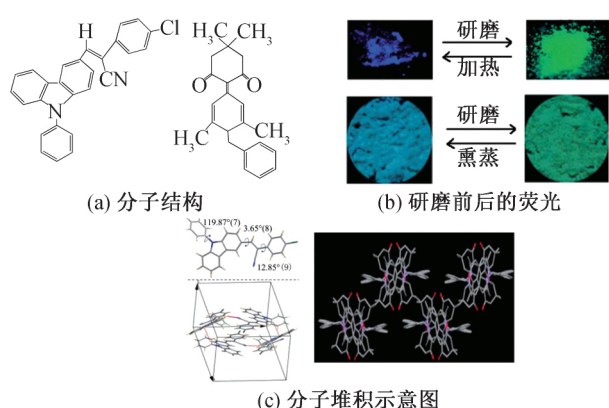


图 4 芳胺衍生物分子结构、荧光及分子堆积图^[48]

采用 Pd 催化溴吡诺咪唑 2 与 4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯基硼酸酯醇酯和 2-(4-萘烯基)-3,3-二苯基丙烯腈的交联反应合成化合物的荧光发射从研磨前的 417 nm (蓝色) 红移至研磨后的 446 nm (绿色),红移近 30 nm,该化合物的分子构象高度扭曲,有效的阻止 $\pi-\pi$ 相互作用,而在研磨后,分子的构象趋于平面, $\pi-\pi$ 相互作用增强,荧光发射波长红移^[49]。两个化合物(Z)-2-(4-氯苯基)3-丙烯腈(9-苯基-9H-咔唑-3-基)丙烯腈和 2-(1-苯基-2,6-二甲基吡啶-4(1H)-亚甲基)5,5-二甲基环己烷-1,3-二酮(图 5(a))研磨前的荧光发射分别为蓝紫色和湖蓝色,发射波长分别为 $\lambda=469$ nm 和 463 nm,研磨后的荧光发射分别为草绿色和蓝绿色,发射波长分别为 $\lambda=579$ nm 和

482 nm(图 5(b)),研磨前后,分子由扭曲构象趋向变为具有平面性,荧光发射波长红移,前者主要是由于研磨作用力使得分子内的有效共轭长度增长,后者主要是由于分子中形成的二聚体以错位堆积的方式分布(图 5(c)),较为松散,而研磨使得分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用增强^[50-51]。具有结构不对称的新型蓝色荧光化合物 2-(4-((4-(9H-咔唑-9-yl)苯基)磺酰)-[1,1'联苯]-4-基)-1-(4-叔丁基苯基)-1H-邻二氮杂菲[9,10-d]咪唑的固体荧光发射光谱显示,研磨前其发射波长为 424 nm,而研磨后则红移至 474 nm,分子的构象非常扭曲,分子间只存在较弱相互作用力,因此在外力刺激下化合物的晶格极易发生塌陷,且分子构象趋向于平面化,荧光发射波长红移^[39,52]。

图5 分子结构、荧光及分子堆积示意图^[50-51]

2 分子 MFC 性能的构效关系及影响因素

2.1 烷基链的长度

调控烷基链的不同长度是调节固体有机分子 MFC 活性的一种重要手段,不同长度的烷基链的引入会导致分子间的范德华力的强度产生差异,且烷基链还具有隔离生色团的作用。烷基链的增长对 MFC 活性体系发射波长的影响取决于范德华力与 $\pi-\pi$ 相互作用或 $C-H\cdots\pi$ 相互作用间的平衡,进一步会影响分子的堆积密度^[53-54]。晶体内部具有适度的空间,生色团才能采取合适的扭曲构象,当受到外力刺激后,晶体坍塌且分子构象平面化^[55]。烷基链增长可能会导致化合物结晶困难而无法获得固体,引入的烷基链长度是要在实验过程中探索的,如 9,10-双(N-烷基吡啶-3-基-乙炔基-2)蒽化学物中,当 $n=2,7,8$ 和 12 时,化合物的荧光发射红移分别为 62、46、40 nm 和 27 nm^[56],N-烷基长度越短,MFC 红移变化越小,烷基链增长,晶体熔点降低。当 N-烷基链增长后,对应的化合物晶体中的分子空间较大,分子堆积松散,而受到外力作用后,晶体结构坍塌,分子构象也区域平面化^[56]。而 9,10-双[(9,9-二烷基芴-2-酰基)乙炔基]蒽化合物(FLA-Cn)($n=3,5,12$)中,受力后红移发射的幅度随烷基链增长而增加; $n=3,5,12$ 时红移波长分别为 16、24 nm 和 40 nm^[39];烷基链长度的增加,对应化合物的冷结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)逐渐降低;当 $n=12$ 时,分子的 T_c 值远低于其 T_m 值,在研磨后出现自恢复现象^[57]。苏钰涵等^[58]合成 3 个含有受阻吡啶结构单元的 9,10-二苯乙炔基蒽 DSA-C_nP($n=2,6,12$)化合物,荧光性能测试结果表明,三种化合物对压力的刺激响应与烷基链长度紧密相关,当改变烷基链长度时,样品的荧光发射波长红移增大;且当 $n=12$ 时,研磨后的化合物能快速恢复,由于其化合物中含有高位阻含

氮杂环,分子呈现扭曲构象,聚集较为疏松,当外界压力刺激时,分子结构由晶态转变为非晶态,荧光发射波长红移。

2.2 基团的空间异构

基团的空间异构主要有两种类型:a) 区域异构,指相同的基团处于分子的不同区域,是分子整体上的调整;b) 位置异构,指相同的基团在分子同一区域中的不同位置,是分子局部的调整。但这两种调整都会引起分子全局的偶极矩、电子效应、分子构象、结晶性能等的差异,由此引起了分子间相互作用如 $\pi-\pi$ 、 $C-H\cdots\pi$ 、氢键或偶极-偶极等的变化,分子堆积模式也随之发生改变,从而有机固体荧光的性能也会发生变化^[59-60]。固态下分子间存在强烈的相互作用,致使固体本身的荧光特性及其 MFC 活性不仅取决于单分子水平上的分子结构,也取决于超分子水平上的分子间相互作用(即分子堆积方式)^[61-62],荧光特性分子通常都具有明显的分子内电荷转移效应,使得分子内的 π 电子易于流动而较易受激产生荧光^[61-62]。分子构象对固体的荧光特性起着关键性作用,分子构象不仅取决于分子结构本身,分子构象需要进行适当调整后才能使分子达到热力学稳定状态,而这种调整的幅度取决于分子间相互作用^[63]。当氢键或偶极作用这些分子间强相互作用确定了堆积时分子的排列取向这个关键性因素后(相当于粗调), $\pi-\pi$ 、 $C-H\cdots\pi$ 以及范德华力等分子间弱相互作用再进而对分子构象做出局部或全局的调整(相当于细调),以使晶体获得最大的晶格能。氢键具有方向性,分子的偶极矩是个矢量,决定了基团在分子上不同的空间位置必然会对上述两者产生显著的影响,进而在堆积时对分子的排列取向以及构象产生相应的作用^[64-65]。

对固体荧光分子的 MFC 行为而言,分子构象起着重要作用,其力刺激响应机制通常有两种:分子具有扭曲构象时,分子间由于无法形成致密堆积而易于在外力作用下成为无定形态,失去晶格约束的分子其构象将进一步平面化,使得分子内给电子与吸电子基团之间的共轭程度增大,产生应激性的发射红移与一定程度的发射强度下降^[66-69]。分子具有平面化构象时,分子间易于形成 H -聚集体或激基复合物,受力后这些聚集体或复合物的解离使得固体的荧光主要以单体的荧光为主,从而出现应激性的发射蓝移与发射强度提高^[70-73]。基团在分子上不同的空间位置而使分子在堆积时产生的排列取向以及构象差异必然会对固体的 MFC 行为产生不同的

影响,如,顺式四苯乙烯核基化合物的荧光在研磨前后的红移仅存在约 10 nm,化合物结晶较完全;而反式四苯乙烯核基化合物的荧光发射波长可从研磨前的 $\lambda=447$ nm(蓝色)变为研磨后的 $\lambda=477$ nm(绿色)^[74],化合物部分结晶;这表明分子的结晶度明显的受到了基团的区域异构的影响,其中反式分子由于具有更好的结构对称性而易于有序堆积^[74]。基于给体-受体分子偶极矩的 2,7-二芳基-[1,2,4]三唑啉[1,5-a]嘧啶(2,7-二芳基-TAPs)两种化合物 6-1 和 6-2(图 6(a))的分子具有官能团区域异构,两种化合物在研磨的荧光发生明显不同,前者的荧光发射由研磨前的 524 nm 红移至 588 nm,而后者荧

光发射波长则由研磨前的 624 nm 蓝移至研磨后的 563 nm(图 6(b));通过对这两个化合物的 PXRD 结果进行分析,发现第一个分子中相邻的两个 2-芳基-[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶平面间呈现出面对面反平行堆积,分子构象扭曲,当外力作用后,分子构象趋于平面化,荧光发射波长发生红移,而第二个分子中的两平面则呈现出交叉平行堆积,分子间 $\pi-\pi$ 相互作用较强,在外力的刺激下,分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用受到破坏,荧光发射波长发生蓝移(图 6(c)),基团的区域异构会引起分子间的偶极矩发生变化,而这种变化则会导致分子采取不同的空间平行排列方式(图 6(d)),从而导致荧光发射性能存在差异^[75]。

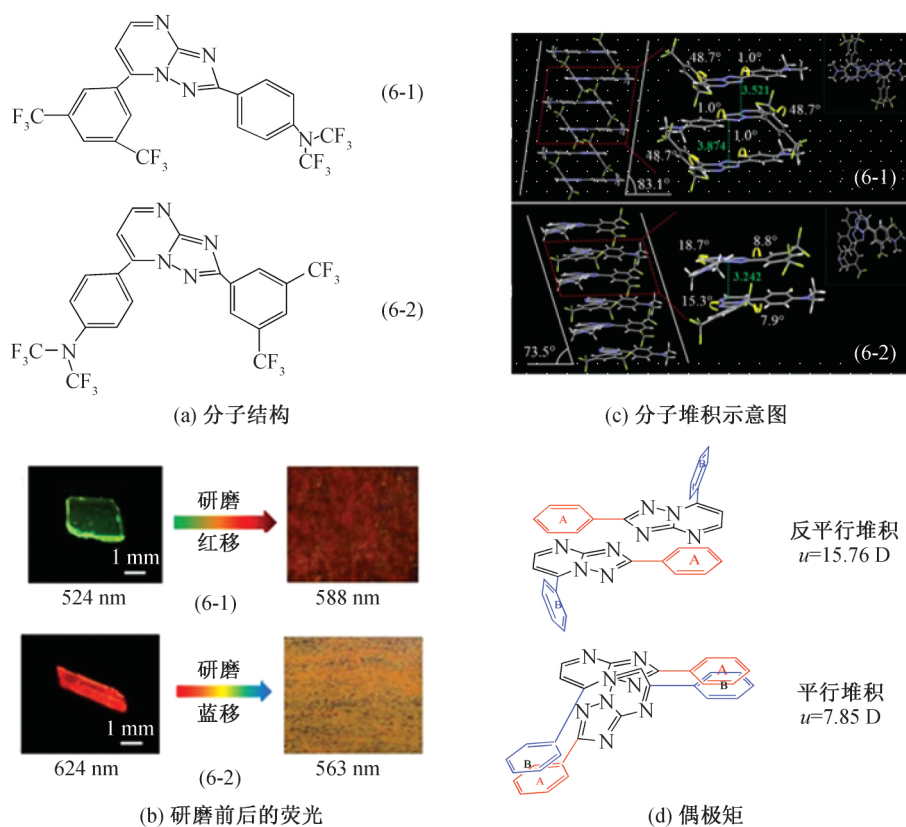
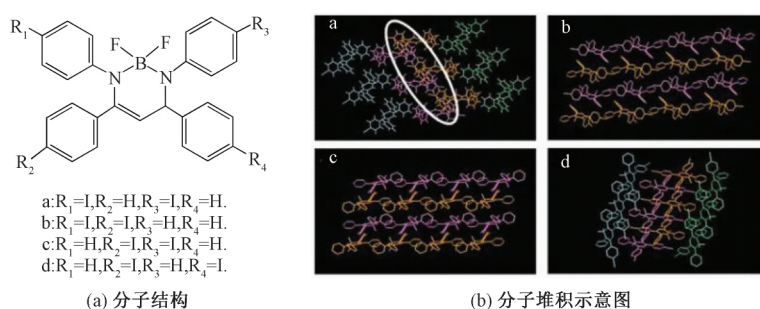


图 6 化合物 6-1、6-2 的分子结构、荧光及模拟计算^[75]

固态发射型二碘砷二亚胺酸盐中(图 7(a)),碘原子的取代位置不同,a、b、c 和 d 四个化合物的荧光发射也存在差异,研磨前后,其荧光发射波长分别红移 23、5、10 nm 和 1 nm^[76];四种化合物的晶体衍射分析结果(图 7(b))表明,碘原子的位置不同,化合物的构象也不同,其中 a 中的相邻分子间的苯环高度重叠,b 和 c 中的相邻分子的排列呈现平面形式,仅有部分区域重叠;d 中的相邻分子间呈现垂直排列形式^[76]。

三个四苯乙烯取代苯并咪唑位置异构体研磨前后的荧光发射分别从 396、394 nm 和 450 nm 红移

至 493、494 nm 和 493 nm;前两种化合物晶体的衍射峰较为尖锐,而第三种衍射峰则强度较低,峰较宽,表明前两者的结晶度比第三种的要高^[77]。本课题组研究过程中也发现,当二甲氨基苯基与苯并噻唑甲叉基在中心苯环上以邻位方式摆放时可以得到具有显著 MFC 活性的 V-型荧光分子,而两个基团在中心苯环上以对位方式摆放得到的线型异构体则毫无固体荧光,也无 MFC 活性^[78]。对位异构体分子良好的平面构象致使分子间 $\pi-\pi$ 相互作用增强而引起固体荧光淬灭^[39],固体样品的低结晶度使其 MFC 呈现惰性^[79]。

图7 化合物二碘硼二亚胺酸盐(a,b,c,d)的分子结构及分子堆积示意图^[76]

以上研究结果表明基团空间异构导致分子在氢键、偶极矩、构象、对称性等方面的差别都将对堆积时的分子排列取向、堆积密度、结晶度等产生影响,从而引起异构体 MFC 活性的不同。

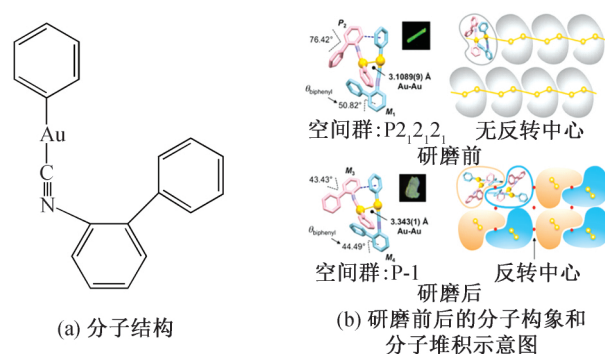
2.3 相态间的转变

除在单分子水平上改变分子结构调节分子堆积外,由于晶态向无定形态转变是绝大多数具有力致变色性能的有机荧光分子的工作原理^[80-81],在超分子水平上,晶态向晶态、非晶态向晶态的转变也能对有机固体的荧光性能进行调节。

2.3.1 晶相与晶相的转变

机械力作用下使得一些热力学稳定的晶态向热力学亚稳定的另一种晶态转变。Seki 等^[82]报道一种含有 Au 原子的有机化合物,研磨前后的化合物荧光发射发生红移(由 $\lambda = 522 \text{ nm}$ 至 $\lambda = 588 \text{ nm}$);研磨后化合物的 XRD 特征峰发生了变化,但衍射强度仍较高;晶体在外力作用前后其分子构象均具有平面性,但分子堆积明显不同;晶体研磨前相邻两分子的平面相互倾斜, Au 原子与 Au 原子间最短距离是 0.3706 nm ,这个值较 Au 原子的范德华半径的总和要大,意味着分子中 Au 原子间的相互作用较弱。但是经过研磨的作用力后,分子堆积变得较为随机, Au 原子与 Au 原子间的距离变化为 0.3119 nm 或 0.3281 nm ,原子间相互作用较强。

Jin 等^[83]发现另一种含有 Au 原子的晶体化合物(图 8(a)),通过研磨作用晶体由手性晶体向非手性晶体转变,荧光发射波长在研磨前为 $\lambda = 515 \text{ nm}$ (绿色),研磨后则变化为 $\lambda = 539 \text{ nm}$ (黄绿色),荧光发射波长发生了红移;手性晶体和非手性晶体都由不等价的两个分子组成二聚体,但研磨前二聚体的堆积方式是手性的,而研磨后二聚体的堆积方式是非手性的(图 8(b))。根据 Wallach 经验规则,手性晶体中分子构象更扭曲,分子堆积更松散,晶体化合物的荧光发射波长较短。

图8 含 Au 原子的晶体化合物的分子结构及分子结构模拟^[83]

具有两亲性的偶极- π 共轭体系化合物的分子荧光发射波长可从研磨前的 $\lambda = 545 \text{ nm}$ (黄色)红移至研磨后的 $\lambda = 587 \text{ nm}$ (橙色)。对样品的晶体衍射图对比研究后发现,化合物在研磨前后存在晶相-晶相之间的转变,研磨前分子间存在部分 $\pi-\pi$ 相互作用,研磨后的分子间则不存在这种相互作用^[84]。

2.3.2 非晶相向晶相的转变

无定形态中的分子是随机排布的,而晶体中三维空间上的分子排列具有高度有序性^[85],目前,鲜有报道从分子排列完全无序的溶液态转变成为晶态产生荧光变色的材料。Zheng 等^[86]报道对机械力刺激具有“off-on”荧光响应特性的基于非晶态向晶态转变的三种 2-氨基苯偶氮酮衍生物,通过用力刮擦三种化合物构造的薄膜,可以明显的观察到它们分别呈现出了蓝色(463 nm),明亮的青色(475 nm)和绿色(492 nm);对此类化合物的 XRD 图谱分析后发现,在外力作用下,非晶态的固体转变为晶态固体,使得化合物具备了荧光开关效应。

3 结论与展望

具有力致变色性能的有机固体荧光分子从分子结构的角度可分为平面共轭性和非平面性共轭性两大类。平面共轭性分子间存在较强的 $\pi-\pi$ 相互作用形成局部或整体的 J 聚体或激基缔合物,分子受

激后荧光辐射的强度较低、波长较长。非平面性共轭性分子间存在较弱的 $\pi-\pi$ 相互作用形成 H -聚集体,在外力刺激下滑移成为 J -聚体。烷基链的引入、基团的空间异构、不同相态之间的转变都能明显的影响有机固体的力致荧光变色性能。随着社会的快速发展,具有力致变色性能的荧光材料将在压力传感、信息传感、秘密书写、记忆储存等领域获得更广泛的应用。目前,已设计合成的多种具有外界力荧光响应特性的有机化合物,无论是数量还是性能远未满足实际应用的要求。首先,从分子结构上来说,两个共轭臂的 X-型分子由于其高度扭曲的构象具有较好的力致变色活性,但其较大的分子结构不利于溶解或结晶。而最新研发的 V-型分子体系,若单分子形成高度扭曲的构象且存在强烈的 ICT 效应,且形成晶体时结晶度适度,则其力致变色活性较好。其次,现有的有机小分子尽管具有较好的溶解性,但其变色范围较窄,部分样品甚至没有明显的力致荧光变色性能。

今后研究仍要从分子设计入手,设计出的分子主要有以下特点:a)力致变色明显,变色范围较宽,b)有较高溶解度。深入研究化合物 MFC 活性差异与基团空间异构之间的构效关系:根据异构体分子的各项性质,并结合量子化学理论计算,从单分子水平(分子本身结构引起的共轭效应、分子内电荷转移效应、分子偶极矩等)以及超分子水平(分子堆积时的排列取向、分子间相互作用、堆积密度、空间群)等方面揭示基团空间异构对分子 MFC 活性产生差异的本质因素。近年来,在研究过程中发现基团空间异构导致分子在氢键、偶极矩、构象、对称性等方面的差别都将对堆积时的分子排列取向、堆积密度、结晶度等产生显著影响,从而引起异构体 MFC 活性表现的不同。尽管可以在单分子水平上设计和调控分子的结构,但通常无法预测在形成固体时分子的堆积模式,这使得该领域的研究工作充满了机遇与挑战。

参考文献:

- [1] Thomas K R J, Lin J T, Tao Y T, et al. Star-shaped thieno-[3, 4-b]-pyrazines: A new class of red-emitting electroluminescent materials[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(11): 822-826.
- [2] Sagara Y, Mutai T, Yoshikawa I, et al. Material design for piezochromic luminescence: hydrogen bond-directed assemblies of a pyrene derivative[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(6):1520-1521.
- [3] Sase M, Yamaguchi S, Sagara Y, et al. Piezochromic luminescence of amide and ester derivatives of tetraphenylpyrene-role of amide hydrogen bonds in sensitive piezochromic response[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(23): 8347-8350.
- [4] Sandra G E, Pilar de la C, Aljarilla A, et al. Panchromatic push-pull chromophores based on triphenylamine as donors for molecular solar cells[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(19): 5362-5365.
- [5] Sauer M. Single-molecule-sensitive fluorescent sensors based on photo-induced intramolecular charge transfer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(16):1790-1793.
- [6] Mallick A, Haldar B, Chattopadhyay N. Spectroscopic investigation on the interaction of ICT probe 3-acetyl-4-oxo-6, 7-dihydro-12H-Indolo [2, 3-a] quinolizine with serum albumins[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(30):14683-14690.
- [7] Qian F, Zhang C, Zhang Y, et al. Visible light excitable Zn^{2+} fluorescent sensor derived from an intramolecular charge transfer fluorophore and its in vitro and in vivo application [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(4): 1460-1468.
- [8] Wu D, Zhang Y, Zhang J, et al. Dibenzocarbazolediiimides: synthesis, solid structure, self-assembly behavior, and optoelectronic properties [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10(6): 1344-1353.
- [9] Toal S J, Jones K A, Magde D, et al. Luminescent silole nanoparticles as chemoselective sensors for Cr(VI) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(33): 11661-11665.
- [10] Marsden J A, Miller J J, Shirtcliff L D, et al. Structure-property relationships of donor/acceptor-functionalized tetrakis(phenylethynyl)benzenes and bis (dehydrobenzoannuleno) benzenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(8):2464-2476.
- [11] Weder C. Mechanoresponsive materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(23): 8235-8236.
- [12] Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(5):1741-1754.
- [13] Ern J, Bens A T, Martin H D, et al. Ring-opening and-closure reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(9): 1654-1660.
- [14] Tanaka M, Nakamura M, Salhin M A A, et al. Synthesis and photochromism of spirobenzopyran

- derivatives bearing an pxymethylcrown ether moiety; Metal ion-induced switching between positive and negative photochromisms[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(5):1533-1537.
- [15] Morimitsu K, Shibata K, Kobatake S, et al. Dithienylethenes with a novel photochromic performance[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(13):4574-4578.
- [16] Gavara R, Laia C A T, Parola A J, et al. Formation of a leuco spirolactone from 4-(2-Carboxyphenyl)-7-diethylamino-4'-dimethyl amino-1-benzopyrylium; design of a phase-change thermochromic system based on a flavylum dye[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2010, 16(26): 7760-7766.
- [17] Chen J R, Yang D Y. Design and synthesis of an σ -hydroxyphenyl-containing spiropyran thermochromic colorant[J]. *Organic Letters*, 2009, 11(8):1769-1772.
- [18] Shiraishi Y, Itoh M, Hirai T. Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41): 13737-13745.
- [19] Wang Y, Tan X, Zhang Y M, et al. Dynamic behavior of molecular switches in crystal under pressure and its reflection on tactile sensing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(2): 931-939.
- [20] Kohno Y, Tamura Y, Matsushima R. Simple full-color rewritable film with photochromic fulgide derivatives [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 201(2/3):98-101.
- [21] Huang G J, Ho J H, Prabhakar C, et al. Site-selective hydrogen-bonding-induced fluorescence quenching of highly solvatofluorochromic GFP-like chromophores [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(19):5034-5037.
- [22] Lin C T, Shih J H, Chen C L, et al. Synthesis of novel triketone-based acidichromic colorants[J]. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46(30): 5033-5037.
- [23] Wojtyk J T C, Wasey A, Xiao N N, et al. Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(13):2511-2516.
- [24] Chen L, Wu J, Schmuck C, et al. A switchable peptide sensor for real-time lysosomal tracking[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(49): 6443-6446.
- [25] 边高峰, 黄华, 占玲玲, 等. 有机荧光分子 2-氰基-3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯酰胺的可逆压致变色和质子刺激响应性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(2): 589-594.
- [26] 杜瑾, 廖睿, 张幸林, 等. 电致荧光变色材料的主要分类及变色机理[J]. *化学进展*, 2018, 30(2-3): 286-294.
- [27] Davis D A, Hamilton A, Yang J L. Force-induced activation of covalent bonds in mechano responsive polymeric materials[J]. *Nature*, 2009, 459(7243): 68-72.
- [28] Meng X, Qi G Y, Zhang C. Visible mechanochromic responses of spiropyrans in crystals via pressure-induced isomerization[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 9320-9323.
- [29] Kenichiro I, Youichi O, Yoshida J. Triarylethene-based extended π -systems: programmable synthesis and photophysical properties [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(7): 2778-2792.
- [30] Dong Y J, Xu B, Zhang J B. Piezochromic luminescence based on the molecular aggregation of 9, 10-Bis ((E)-2-(pyrid-2-yl) vinyl) anthracene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(43): 10782-10785.
- [31] Gu J F, Xie G H, Zhang L. Dumbbell-shaped spirocyclic aromatic hydrocarbon to control intermolecular $\pi-\pi$ stacking interaction for high-performance nondoped deep-blue organic light-emitting devices[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(19): 2849-2853.
- [32] Davis D A, Hamilton A, Yang J, et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials[J]. *Nature*, 2009, 459(7243), 68-72.
- [33] Schenber A, Elkaschew M, Nosseir M, et al. Experiments with 4-thiopyrones and with 2, 2', 6, 6'-tetraphenyl-4, 4'-dipyrylene. The piezochromism of diflavylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(23): 6312-6315.
- [34] Jia J H, Zhang H J. Mechanofluorochromic properties of tert-butylcarbazole-based AIE-active D- π -A fluorescent dye [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 521-526.
- [35] Sagara Y, Mutai T, Yoshikawa I, et al. Material design for piezochromic luminescence: hydrogen-bond directed assemblies of a pyrene derivative [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(6): 1520-1521.
- [36] Sase M, Araki K, Sagara Y, et al. Piezochromic luminescence of amide and ester derivatives of tetraphenylpyrene-role of amide hydrogen bonds in sensitive piezochromic response [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(23): 8347-8354.

- [37] Nagura K, Saito S, Yusa H, et al. Distinct responses to mechanical grinding and hydrostatic pressure in luminescent chromism of tetrathiazolylthiophene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10322-10325.
- [38] Wang L, Wang K, Zou B, et al. Luminescent chromism of boron diketonate crystals: distinct responses to different stresses[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2918-2922.
- [39] 付宏宇. 一些具有新颖 V-型结构的机械力刺激响应的固体荧光小分子的设计、合成及其光物理性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018: 1-20.
- [40] Wen P, Gao Z X, Zhang R, et al. A- π -D- π -A carbazole derivatives with remarkable solvatochromism and mechanoresponsive luminescence turn-on[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(25): 6136-6143.
- [41] Guo K P, Zhang F, Guo S, et al. Achieving red/near-infrared mechanoresponsive luminescence turn-on: mechanically disturbed metastable nanostructures in organic solids[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(7): 1309-1312.
- [42] Zhang G, Lu J, Sabat M, et al. Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state difluoroboron avobenzene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(7): 2160-2162.
- [43] Xue P, Yao B, Sun J, et al. Phenothiazine-based benzoxazole derivatives exhibiting mechanochromic luminescence: the effect of a bromine atom[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(20): 3942-3950.
- [44] Yu H Y, Ren W, Lu H G, et al. Synthesis and piezochromic luminescence study of a coumarin hydrozone compound[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(46): 7387-7389.
- [45] Xu B J, Chi Z G, Zhang J Y, et al. Piezofluorochromic and aggregation-Induced-emission compounds containing triphenylethylene and tetraphenylethylene moieties[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2011, 6(6): 1470-1478.
- [46] Dong Y, Xu B, Zhang J, et al. Piezochromic luminescence based on the molecular aggregation of 9, 10-Bis((E)-2-(pyrid-2-yl) vinyl) anthracene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(43): 10782-10785.
- [47] Mei X F, Wen G X, Wang J W, et al. A π -shaped donor- π -acceptor- π -donor molecule with AIEE and CIEE activity and sequential logic gate behaviour[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7267-7271.
- [48] Zhang Y, Sun J, Zhuang G, et al. Heating and mechanical force-induced luminescence on-off switching of arylamine derivatives with highly distorted structures[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(1): 195-200.
- [49] Jadhav T, Dhokale B, Mobin S M, et al. Aggregation induced emission and mechanochromism in pyrenoidimidazoles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(38): 9981-9988.
- [50] Zhao H, Wang Y T, Harrington S, et al. Remarkable substitution influence on the mechanochromism of cyanostilbene derivatives[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(65): 66477-66483.
- [51] Zhou Z B, Qian L B, Liu M C, et al. The influence of different N-substituted groups on the mechanochromic properties of 1, 4-dihydropyridine derivatives with simple structures[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(81): 51444-51451.
- [52] Li G, Zhao J W, Zhang D, et al. Mechanochromic asymmetric sulfone derivatives for use in efficient blue organic light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(37): 8787-8794.
- [53] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [54] Xue S, Qiu X, Sun Q, et al. Alkyl length effects on solid-state fluorescence and mechanochromic behavior of small organic luminophores[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(8): 1568-1578.
- [55] Zheng M, Zhang D T, Sun M X, et al. Cruciform 9, 10-distyryl-2, 6-bis(p-dialkylamino-styryl) anthracene homologues exhibiting alkyl length-tunable piezochromic luminescence and heat-recovery temperature of ground states[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(10): 1913-1920.
- [56] Sun Q K, Liu W, Ying S A, et al. 9, 10-Bis(N-alkylindole-3-yl-vinyl-2) anthracenes as a new series of alkyl length-dependent piezofluorochromic aggregation-induced emission homologues[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(89): 73046-73050.
- [57] Bu L, Sun M, Zhang D, et al. Solid-state fluorescence properties and reversible piezochromic luminescence of aggregation-induced emission-active 9, 10-bis[(9, 9-dialkyl fluorene-2-yl) vinyl]anthracenes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(10): 2028-2035.
- [58] 苏钰涵, 滕欣余, 王博威, 等. 稳定型 9,10-二苯乙烯基蒽类变色材料的合成及性能[J]. *化工进展*, 2018,

- 37(1): 212-222.
- [59] Chen P Z, Niu L Y, Chen Y Z, et al. Difluoroboron β -diketonate dyes: spectroscopic properties and applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 350: 196-216.
- [60] Han T, Gu X, Lam J W Y, et al. Diaminomaleonitrile-based Schiff bases: aggregation-enhanced emission, red fluorescence, mechanochromism and bioimaging applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(44): 10430-10434.
- [61] Wang J, Tang B Z, et al. Click synthesis, aggregation-induced emission, E/Z-isomerization, self-organization, and multiple chromism of pure stereoisomer of a tetraphenylethene-cored luminogen [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 9956-9966.
- [62] Zhao N, Yang Z, Lam J W Y, et al. Benzothiazolium-functionalized tetraphenylethene: an AIE luminogen with tunable solid-state emission [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(69): 8637-8639.
- [63] Zhang X Q, Xu J R, et al. Piezofluorochromic properties and mechanism of an aggregation-induced emission enhancement compound containing N-hexylphenothiazine and anthracene moieties [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2011, 115(23): 7606-7611.
- [64] 李庆, 易平贵, 陶洪文, 等. 溶剂效应和取代基效应对2-(2-氨基苯基)苯并噻唑光谱性质及激发态分子内质子转移的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(7): 1425-1432.
- [65] 白清云, 陈柳青, 赵造成, 等. 氢键作用对基于异佛尔酮发光材料的荧光性能的影响[J]. *发光学报*, 2016, 37(8): 899-905.
- [66] Dong Y, Xu B, Zhang J, et al. Piezochromic Luminescence Based on the Molecular Aggregation of 9, 10-Bis ((E)-2-(pyrid-2-yl) vinyl) anthracene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(43): 10782-10785.
- [67] Mei X F, Wen G X, Wang J W, et al. A Λ -shaped donor- π -acceptor- π -donor molecule with AIEE and CIEE activity and sequential logic gate behaviour [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7267-7271.
- [68] Zhao H, Wang Y T, Harrington S, et al. Remarkable substitution influence on the mechanochromism of cyanostilbene derivatives [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(72): 66477-66483.
- [69] Zhou Z B, Qian L B, Liu M C, et al. The influence of different N-substituted groups on the mechanochromic properties of 1, 4-dihydropyridine derivatives with simple structures [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(81): 51444-51451.
- [70] Nagura K, Saito S. Distinct responses to mechanical grinding and hydrostatic pressure in luminescent chromism of tetrathiazolylthiophene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10322-10325.
- [71] Wang L, Wang K, Zou B, et al. Luminescent chromism of boron diketonate crystals: distinct responses to different stresses [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2918-2922.
- [72] Guo K P, Zhang F, Guo S, et al. Achieving red/near-infrared mechanoresponsive luminescence turn-on: mechanically disturbed metastable nanostructures in organic solids [J]. *Chemical Communication*, 2017, 53(7): 1309-1312.
- [73] Yu H Y, Ren W, Lu H G, et al. Synthesis and piezochromic luminescence study of a coumarin hydrozone compound [J]. *Chemical Communication*, 2016, 52(46): 7387-7389.
- [74] Wang J, Mei J, Hu R R, et al. Click synthesis, aggregation-induced emission, E/Z isomerization, self-organization, and multiple chromisms of pure stereoisomers of a tetraphenylethene-cored luminogen [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 9956-9966.
- [75] Wu J, Cheng Y Y, Lan J B, et al. Molecular engineering of mechanochromic materials by programmed C-H arylation: making a counterpoint in the chromism trend [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12803-12812.
- [76] Yamaguchi M, Ito S, Hirose A, et al. Modulation of sensitivity to mechanical stimulus in mechanofluorochromic properties by altering substituent positions in solid-state emissive diiodo boron diimines [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(23): 5314-5319.
- [77] Jadhav T, Choi J M, Shinde J, et al. Mechanochromism and electroluminescence in positional isomers of tetraphenylethylene substituted phenanthroimidazoles [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(24): 6014-6020.
- [78] Wu D E, Lu X L, Xia M. Study on the solution and solid-state fluorescence of novel BF₂ complexes with (Z)-2-[phenanthridin-6(5H)-ylidene]-1-phenylethanone and its derivatives as ligands [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(8): 6465-6473.

- [79] Fu H Y, Liu X J, Xia M. Tunable solid state emission of novel V-shaped fluorophores by subtle structure modification: polymorphism, mechanofluorochromism and micro-fabrication [J]. RSC Advances, 2017, 7 (80): 50720-50728.
- [80] Su J, Chen W, Wu F, et al. Synthesis, luminescent and multiple stimuli-responsive properties of π -extended BF_2 β -diketone complexes that containing N-alkyl acridone unit [J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 808-814.
- [81] Li A, Liu Y, Han L, et al. Pressure-induced remarkable luminescence-changing behaviours of 9, 10-distyrylanthracene and its derivatives with distinct substitutes [J]. Dyes and Pigments, 2019, 161: 182-187.
- [82] Seki T, Takamatsu Y, Ito H. A screening approach for the discovery of mechanochromic gold (I) isocyanide complexes with crystal-to-crystal phase transitions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138 (19): 6252-6260.
- [83] Jin M, Seki T, Ito H. Mechano-responsive luminescence via crystal-to-crystal phase transitions between chiral and non-chiral space groups[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (22): 7452-7455.
- [84] Yagai S, Okamura S, Nakano Y, et al. Design amphiphilic dipolar p-systems for stimuli-responsive luminescent materials using metastable states [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4013-4022.
- [85] Lv Y, Liu Y, Ye X, et al. The effect of mechano-stimuli on the amorphous to-crystalline transition of mechanochromic luminescent materials [J]. Cyst Eng Comm, 2015, 17(3): 526-531.
- [86] Zheng X K, Zheng Y, Peng L, et al. Mechanoresponsive fluorescence of 2-aminobenzophenone derivatives based on amorphous phase to crystalline transformation with high "off-on" contrast ratio[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(39): 21610-21615.

(责任编辑:廖乾生)