

有机共晶非线性光学材料及应用研究进展

郝良滕^a 朱伟钢^{*,a,b}

(^a天津市分子光电科学重点实验室 天津大学理学院化学系 天津 300072)

(^b电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

摘要 随着二次谐波(SHG)和双光子吸收(TPA)的产生,有机非线性光学(NLO)材料近十年来在激光频率转换、生物成像、微纳加工、光限幅以及太赫兹波(THz)等领域发挥越来越重要的应用,引起了广泛兴趣。迄今为止,报道的绝大多数有机非线性光学活性材料为单一组分,它们化学合成繁琐、实验条件苛刻且难以打破单一组分固有属性的限制。而复合材料可通过共混、掺杂、共结晶等简易形式迅速地拓宽新材料种类,通过一种分子以上基于分子间非共价相互作用的有机共晶已在很大程度上朝着调节和修改分子固体的物理化学性质的方向发展。然而,目前国内外并没有关于有机共晶在非线性光学领域中的系统性总结与介绍。本综述首先介绍二阶、三阶非线性光学性能参数及其测试方法;接着,介绍共晶材料在该领域的最新研究进展,包括材料的种类、制备方法、产生光学非线性效应的机理等;其次,讨论共晶非线性光学材料潜在的应用;最后,对该领域的发展提供了一些展望,希望能为有机共晶与非线性光学领域的同行研究者们提供一定的借鉴参考。

关键词 有机分子共晶;非线性光学;二次谐波;双光子吸收;太赫兹波

Research Progress on Organic Cocrystals Nonlinear Optics Materials and Applications

Hao, Liangmeng^a Zhu, Weigang^{*,a,b}

(^a Department of Chemistry, School of Science, Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072)

(^b State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract With the appearance of second harmonic generation (SHG) and two-photon absorption (TPA), organic nonlinear optical (NLO) materials have played an increasingly important role in laser frequency conversion, biological imaging, micro-nano processing, optical limiting, terahertz wave (THz) and other fields in the past decades, arousing widespread interest. So far, most of the organic nonlinear optical active materials reported are single component which chemical synthesis is cumbersome, experimental conditions are rigorous and it is difficult to break the limit of the inherent properties of the single component. While organic composite material can rapidly broaden the variety of materials through simple forms such as blending, doping and cocrystallization, organic cocrystals based on intermolecular non-covalent interactions through more than one molecule have been developed to a large extent towards tuning and modifying the physicochemical properties of molecular solids. However, there is no systematic introduction of organic cocrystals in nonlinear optics at home and abroad. Firstly, the second-order and third-order nonlinear optical performance parameters and their testing methods are introduced; then, the latest research progress of molecular cocrystals materials in this field is introduced, including the types of materials, preparation methods, and the mechanism of optical nonlinearity effect; next, the possible applications of cocrystals nonlinear optical materials are discussed. Finally, some prospects for the development of this field are provided, and it is believed that this review can provide some reference for researchers in the field of organic cocrystals and nonlinear optics.

Keywords organic molecular cocrystals; nonlinear optics; second harmonic generation; two-photon absorption; terahertz waves

1 引言

自1961年Franken等^[1]发现光学倍频效应(SHG)以来,科学家们发现非线性光学(NLO)材料在光折变效

应^[2]、激光变频效应^[3]、电光效应^[4]和光限幅^[5]等方面都具有很大的应用价值。比如,光学和电子学的主要目标之一是在不同光谱范围内寻找新的相干辐射源,一种常用的技术就是通过非线性光学过程对体系成熟的激光

* E-mail: w_zhu10@tju.edu.cn; Tel.: 022-83613121

Received October 1, 2022; published November 8, 2022.

Project supported by the Open Foundation of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices (No. KFJJ202001).

项目受电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放课题(No. KFJJ202001)资助。

源的偏振辐射进行激光频率转换来实现新的相干光源^[6]。作为光子学领域的基石,非线性光学的出现加速了光子信号的传输、处理和存储等方向的发展,并满足了人们对当今信息时代的一些日益增长的需求^[7]。随着非线性光学理论的成熟和发展,无机材料率先被应用到非线性光学的各个领域当中。例如,有从可见光到红外波段的频率转换晶体,主要以磷酸盐^[8]、铌酸盐^[9]和碘酸盐^[10]晶体为代表;陈创天^[11]开发的偏硼酸钡(BBO)晶体还可以实现紫外波段的频率转换,BBO晶体也是迄今国际上应用最多的非线性光学晶体材料;随后,陈创天还与王继杨团队^[12]合作合成了1.8 mm厚的单晶——氟代硼铍酸钾(KBBF),该晶体是一种深紫外NLO晶体,从此开启了全固态深紫外光源的大门^[13],在国际上打出了“中国牌”晶体的声誉;还有目前已发现的其他电光晶体:磷酸二氢钾(KDP)^[14]、氯化亚铜^[15]等;光折变晶体:碲化镓^[16]、钛酸钡^[17]等晶体材料^[18]。值得一提的是,我国科学家在无机非线性光学晶体材料研究方面处于国际领先地位。

除了传统的无机材料之外,近年来,有机单组分材料也被广泛地应用到该领域当中^[19-20]。比如金属-有机框架材料(MOFs),也称为配位聚合物,是通过金属离子或团簇与有机配体自组装的晶体材料^[21],选择合适的配体来优化电子结构、提高分子的共轭程度以及具有不同性质的客体分子的组合是提高MOFs材料NLO性质的有效策略^[22-24];共价有机骨架材料(COFs),由有机金属通过共价键链接而成,具有密度低、比表面积大、强烈的 π - π 相互作用等优点,使得COFs材料在三阶非

线性光学中(如双光子荧光)取得了很好的发展^[7];单组分 π 共轭材料,由于具有推拉电子结构的 π 共轭分子体系有较强的光电耦合特征,该材料已广泛应用于太赫兹波(THz)的产生和探测当中^[25]。

然而,这些材料的合成与分离十分繁琐,难以实现大规模的工业化生产和应用。为了简化合成方法,非线性光学领域还出现了掺杂晶体^[26-27]与共混薄膜^[28]等形式的复合材料。比如,苏倩倩课题组^[29]利用稀土元素的亚稳态能级可以吸收两个和多个长波长的光而发出一个短波长的光,探究了钕离子(Nd^{3+})的掺杂浓度对四氟化钆钠(NaGdF_4)基材料上转换发光的影响。然而,关于有机共晶NLO材料却很少有人报道。与无机材料相比,有机分子和聚合物材料来源广泛,具有易于加工和结构高度可调的优点,这有利于构建柔性光学薄膜^[30],并且有机材料的抗光损伤阈值和非线性极化率远大于无机材料,这有助于在较短的相位匹配长度下实现更高的光学倍频效率^[31];与单组分材料相比,共晶有时不仅可以保持单一组分的特性,而且在某些情况下还表现出不同寻常的新颖光学特性^[32]。重要的是,有机共晶符合当今非线性光学材料研究的发展趋势:从无机材料到有机材料;从单一材料到复合材料^[33](图1)。并且自2016年以来,我们课题组^[34-35]在该领域也做出了许多重要的贡献。

有机共晶是指由两种或多种分子或离子化合物按一定的化学计量比组成的单相晶体材料^[36]。众所周知,传统的化学合成方法基于分子间化学键的生成和断裂来构建新的分子,并且通常需要高温高压的严格条件。

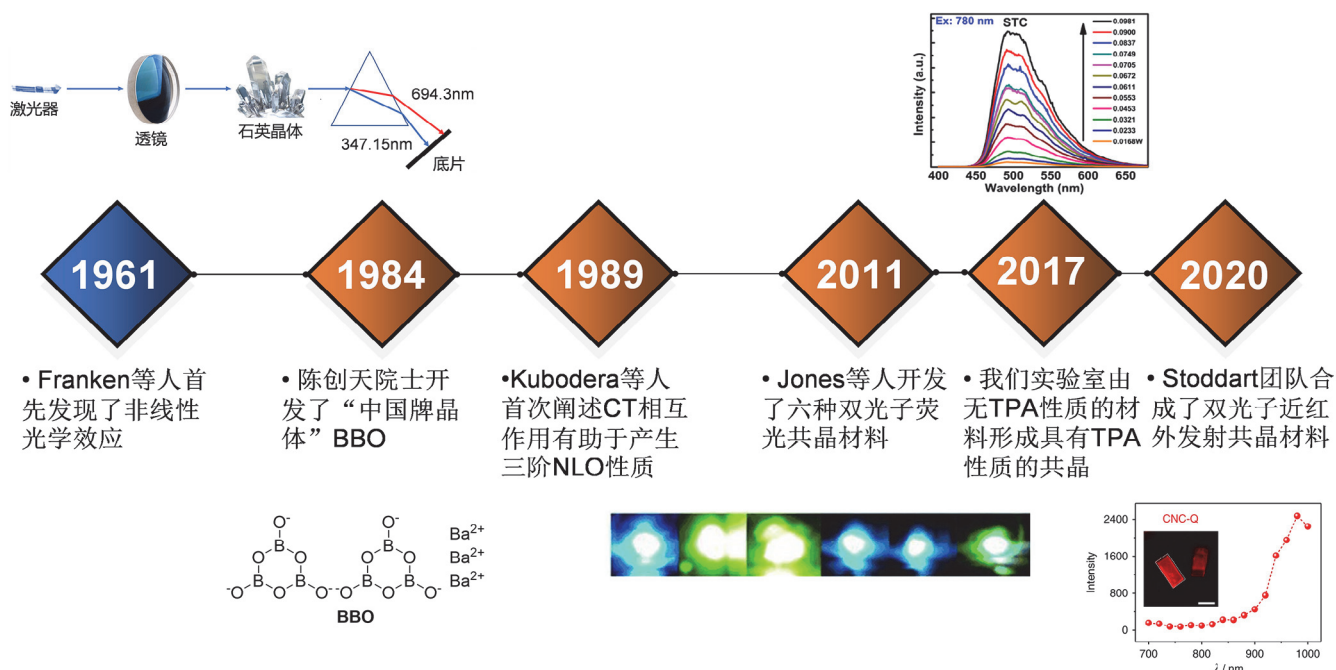


图1 非线性光学材料的发展趋势

Figure 1 Development trend of nonlinear optics materials. Reproduced with the permission from ref.^[76]. Copyright 2011 Wiley-VCH. Reproduced with the permission from ref.^[35]. Copyright 2017 Wiley-VCH. Reproduced with the permission from ref.^[94]. Copyright 2020 Nature Publishing Group

与传统的化学合成方法不同,有机共晶是由分子间作用力(卤键^[37]、氢键^[38]、 π - π 堆积^[39]以及电荷转移相互作用^[40])相互连接在一起所形成的,因此具有易于加工、成本低、结构易于调谐等优点.近年来,有机共晶在近红外光热转换^[41]、室温铁电性能^[42]、有机光伏^[43]、双极性电荷传输^[44]等方面展现出了巨大的应用前景,吸引了国内外科研小组的研究兴趣.自2012年以来,我们课题组^[45]一直致力于功能有机共晶材料的研究,并且率先提出了“1+1>2”的概念.然而,作为一个新的研究领域,有机共晶也面临着诸多的挑战:(1)并不是任何两种有机分子都可以实现共晶,这在很大程度上取决于合成方法、结构匹配程度以及给体和受体自组装的驱动力^[46].(2)共晶的机理目前尚不清楚,实验仍然是当前证明供体和受体分子能否形成共晶的最有效手段^[47].据我们所知,目前国内外并没有关于有机共晶在NLO领域的综述,因此,在本综述中,我们首先简要地介绍了非线性光学概念、发展简史和应用情况以及有机分子共晶的发展和其相对于无机和有机单组分材料的优势;其次,系统介绍了SHG和双光子吸收(TPA)中关键参数的测试方法以及固态薄膜的极化技术;然后,从材料的种类、光学非线性现象产生的机理、分子间相互作用的类型以及共晶的制备方法等讨论了有机共晶的二阶和三阶非线性光学响应;接着,讨论了共晶在非线性光学材料中存在的一些潜在应用:包括近红外成像、THz、双光子荧光探针和光限幅;最后,我们对共晶材料在NLO领域的发展进行了展望,希望能对相关领域的同行研究者们带来一定的启发和帮助.

2 非线性光学效应及关键参数

非线性光学是指一束一定频率的光照射到非线性的介质当中会转换成其他频率的光,或者产生一系列光谱分布呈不同频率和强度的光.对于线性光学来说,极化强度 P 与光电场强度 E 呈线性关系:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (1)$$

其中, ϵ_0 是真空介电常数,极化率张量 χ 是与光电场 E 无关的量;然而对于非线性光学来说,极化强度 P 与光电场强度 E 的关系为:

$$P = \epsilon_0 \chi(E) E \quad (2)$$

极化率张量 $\chi(E)$ 与光电场 E 有关,这也是非线性光学效应的根本所在.在激光发现之前,入射光的光电场即使经过聚焦也远小于介质中的原子内场,因此很难发生非线性光学现象^[48].在非线性光学领域,极化强度 P 与光电场强度 $E_{(t)}$ 的关系为:

$$P_{(t)} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E_{(t)} + \chi^{(2)} E_{(t)}^2 + \chi^{(3)} E_{(t)}^3 + \cdots) \quad (3)$$

其中, $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$...分别为线性、二阶、三阶和高阶极化率^[49].

研究非线性光学的意义是不言而喻的:(1)非线性光学源于光与物质的相互作用,因此可以用于探索研究物

质的内部结构;(2)可以开拓新的相干光源,提供从真空紫外到X射线波段的光源;(3)随着非线性光学的发展,能够促进非线性激光光谱学、非线性光学相位共轭技术、超高速光纤通信的发展和应用^[33].接下来,我们将主要介绍二阶和三阶非线性光学效应,并系统介绍倍频效应中一阶分子超极化率和双光子吸收效应中双光子吸收截面的测试方法以及固态薄膜的极化方法.

2.1 二阶非线性光学效应

二阶非线性光学效应主要包括:线性光电效应、光整流效应、和频、差频、二次谐波(SHG)等,其中SHG是非线性光学混频中最重要的技术,它是指通过SHG过程可使固体激光器的波长减半,从而获得新的可调谐波段.一阶分子超极化率 β 是影响SHG的重要参数,下面我们将介绍一阶分子超极化率 β 的三种常见的测试方法.

2.1.1 溶质变色法

溶质变色法描述了溶液中物质的光谱与其气态的光谱相比发生了变化,这种变化取决于溶剂的极性,该方法基于两级量子力学模型,其中只考虑涉及基态或第一激发单线态的项^[50]:

$$\beta = 3/2(2\pi ch)^2 \mu_{eg}^2 (\mu_e - \mu_g) v_a^2 / (v_a^2 - v_0^2)(v_a^2 - 4v_0^2) \quad (4)$$

其中, c 为光速, h 为普朗克常数, μ_{eg} 为基态到第一激发态的跃迁偶极矩, μ_e 、 μ_g 分别为第一激发态的偶极矩和基态的永久偶极矩, v_a 为基态到第一激发态的跃迁波数, v_0 为激光基频处的波数.一般地,用紫外可见分光光度仪测出待测样品的吸收谱图,计算出样品的 μ_{eg} 和 v_a ,然后用荧光光谱仪测出待测样品的最大发射峰,可以得到 $\mu_e - \mu_g$,从而就可以求出样品的 β 值^[51].

2.1.2 直流电场诱导二次谐波(EFISHG)

EFISHG是指在直流电场下通过测量入射激光束所产生的二次谐波来测定一阶分子超极化率的方法,这是测量一阶分子超极化率最常用、最有效的方法^[52].在EFISHG实验中所测得的是一阶分子超极化率沿着永久偶极矩方向的矢量部分 β_z ,该值满足:

$$\mu \beta_z = 5kT(\Gamma_L - \Gamma_{L0})/(fN) \quad (5)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, Γ_L 和 Γ_{L0} 分别是溶液和纯溶剂的非线性极化系数,通过测定样品和参比的EFISHG强度,则可求得极化系数,然后代入公式(5)即可求得一阶分子超极化率.

2.1.3 超瑞利散射(HRS)

HRS是1991年^[53]发展起来的用于测定非线性光学分子的一阶分子超极化率的方法,相比于EFISHG,该方法不需要外加电场,因此可以测定离子化合物样品,并且该方法不需要测量分子的偶极矩,因此对非极性样品也同样适用^[54].HRS信号强度满足:

$$I_{\omega} = K(\rho_s \beta_s^2 + \rho_c \beta_c^2) I_{\omega}^2 \quad (6)$$

其中, K 是场因子, ρ_s 和 ρ_c 分别是溶剂和样品的密度, β_s

和 β_c 分别是溶剂和样品的一阶分子超极化率, I_ω 是基频光强, 通过拟合 $I_{2\omega}/I_\omega^2$ 与 ρ_c 的关系曲线, 即可求得 β_c 的值.

2.2 固态薄膜的极化技术

自 1982 年 Meredith 团队^[55]将电场极化技术引入聚合物非线性光学材料以来, 关于极化技术的研究就引起了国内外的广泛关注. 常见的薄膜体系主要有: 主客体掺杂型^[56]、侧链型^[57]、主链型^[58]和交联型^[59], 要使得这些聚合物薄膜展现出二阶非线性光学效应, 通常使用极化的技术来打破薄膜的中心对称结构^[60]. 下面我们将着重介绍全光极化和电晕极化这两种最常用的薄膜极化方式.

2.2.1 全光极化

全光极化是由 Charra 等^[61]率先提出的, 是指在基频光(ω)和倍频光(2ω)的共同作用下, 生色团分子发生顺-反-顺(*trans-cis-trans*)的异构循环(图 2a), 从而打破介质的中心对称结构以彰显出二阶非线性光学性质. 全光极化的实验装置图如图 2b 所示, 激光照射 KTP 晶体后产生基频光和倍频光, 然后经过格兰棱镜使得照射到样品中的偏振光均处于竖直方向. 在极化过程当中, 将红玻璃打开, 让基频光和倍频光同时照射样品; 在弛豫过程中, 将红玻璃插入光路当中, 只让基频光照射样品. 该方法不需要直流电场和电极, 而且可以自动满足相位匹配, 因此自提出以来就得到了科学家们的广泛使用^[62-63].

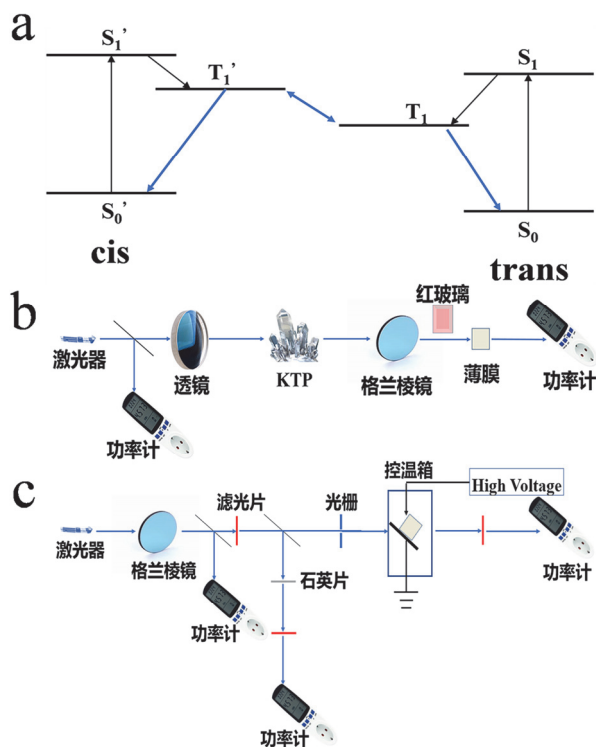


图 2 (a) 异构循环, (b) 全光极化和 (c) 电晕极化示意图

Figure 2 Schematic diagram of (a) heterogeneous cycle, (b) all-optical polarization and (c) corona polarization

2.2.2 电晕极化

电晕极化是通过外加高压电在薄膜表面与地电极之间产生很大的电场, 生色团分子的取向在强极化电场的作用下发生变化, 从而打破中心对称结构, 拥有二阶非线性光学性质^[64]. 电晕极化的基本方法^[65]是: 激光经格兰棱镜起偏后, 透射光经滤光片后又被分光镜分成两束, 其中透射光照射到样品上, 通过电晕针样品极化, 极化开始后测量样品所产生的 SHG 信号; 反射光则照射到石英片上用作参比(图 2c).

2.3 三阶非线性光学效应

三阶非线性光学效应主要包括: 三次谐波、双光子吸收(TPA)、受激拉曼散射、受激布里渊散射等效应, 其中 TPA 是接下来在有机共晶中着重介绍的, 它是指介质吸收一个光子不足以跃迁至激发态, 而是同时吸收两个光子到达激发态的过程. 其中, 双光子吸收截面 δ 是影响 TPA 的一种重要参数, 下面将介绍双光子吸收截面常见的三种测试方法(图 3).

2.3.1 上转换荧光法

上转换荧光法通常用来测试具有荧光性质的有机分子的多光子吸收截面, 并且要求有机分子的斯托克斯(Stokes)位移比较大, 以避免自吸收效应造成荧光强度的不准确测量. 双光子吸收截面计算公式:

$$\delta_s = (\delta_r \phi_r F_s n_r c_r) / (\phi_s F_s n_s c_s) \quad (7)$$

下标 r 代表参比样品, s 代表待测样品, δ_s 表示样品的双光子吸收截面, ϕ 表示荧光量子产率, F 表示荧光积分面积, c 表示样品的摩尔浓度, n 为折射率. 一般地, 参比材料通常选用荧光素或者罗丹明 B 分子. 在具体的测试实验中, 选择特定波长的光, 通过改变激光功率 I_λ , 计算该荧光光谱的积分面积 F_λ , 绘制 $\log(F_\lambda)$ 与 $\log(I_\lambda)$ 的函数关系:

$$\log(F_\lambda) = k + x \log(I_\lambda) \quad (8)$$

若 x 等于 2 左右即可证明该样品满足双光子吸收条件, 若 < 1.7 , 则证明不理想. 确定材料满足双光子吸收荧光条件后, 方可进行双光子吸收截面测量: 固定一个激光功率, 通过改变激光波长, 计算每一波长下的 F_s 和 F_r , 将其代入(7)式即可计算双光子吸收截面的值.

2.3.2 非线性透过率法

非线性透过率法多用于样品荧光较弱的多光子吸收截面的测量. 当入射光束为高斯光束时, 非线性透过率公式满足:

$$T = \ln(1 + I_0 L \alpha) / (I_0 L \alpha) \quad (9)$$

L 为入射光束和介质的相互作用长度, 通过改变入射光强 I_0 来测量一系列透过率 T , 便可与 I_0 的关系中拟合出待测样品的双光子吸收系数 α . 介质的双光子吸收系数 α 与双光子吸收截面 δ 之间存在如下关系:

$$h\nu\alpha = \delta N_A c / 1000 \quad (10)$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数, c 为介质的摩尔浓度, h 为普朗克常数, ν 是入射光的频率. 采用非线性透过率法测量样品的多光子吸收截面时, 通常样品溶液的浓度较高(一般在 10^{-2} mol/L 以上), 需要考虑线性吸收对测量结果的影响. 此外, 利用非线性透过率法测量的结果还可能包含激发态吸收、受激辐射等其他过程的影响, 前者会导致测量的多光子吸收截面比实际值偏大, 而后者会导致测量的结果比实际值偏小. 因此在实验中需要特别小心, 确保实验中没有其他非线性过程对多光子吸收测量结果产生的影响.

2.3.3 Z-扫描法

Z-扫描法适用于样品不发荧光或者荧光较弱的多光子吸收截面测量. 在实际测量中, 采用短脉冲(<1 ps)和低重复频率(<1 kHz)的激光器作为测试光源, 选择远离发生单光子吸收的波长作为激发波长, 可以有效减少由于激发态吸收所导致的测量偏差. 实验时, 待测样品沿着激光传播的方向, 从 $-Z$ 向 $+Z$ 方向移动, 记录下样品在不同位置时的透射光强, 从而得到归一化的光强透过率与 Z 轴位置之间的关系. 利用式(9)对测得的数据进行拟合, 可以得到材料的双光子吸收系数 α , 然后由式(10)就可以进一步求得材料的双光子吸收截面 δ 的数值.

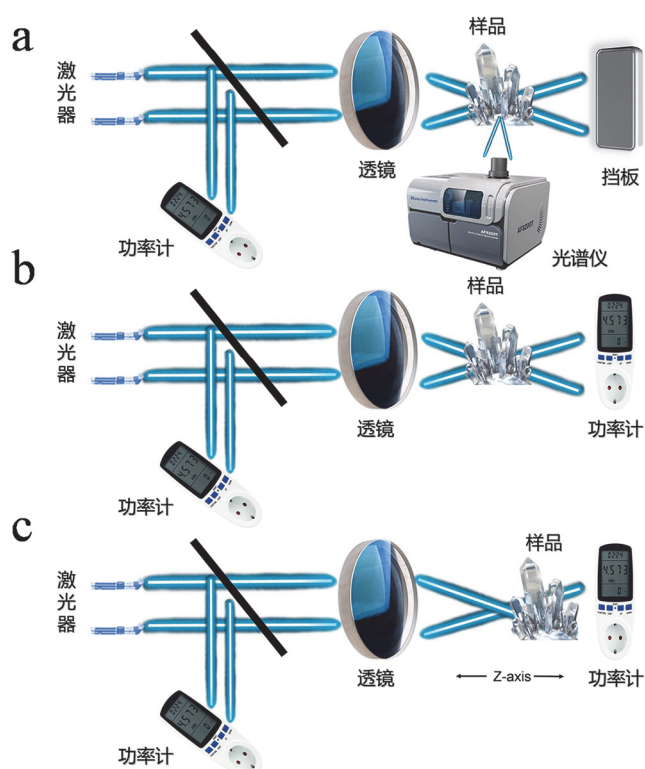


图3 (a) 上转换荧光法, (b) 非线性透过率法和(c) Z-扫描法测试示意图

Figure 3 Schematic diagram of (a) up-conversion fluorescence test, (b) nonlinear transmittance method test and (c) Z-scan method test

3 有机分子共晶材料

近年来, 共晶工程作为一种新的光电材料制备策略得到了科学家们的广泛关注^[66]. 有机共晶是由分子间作用力(卤键、氢键、 π - π 堆积、电荷转移相互作用等)来影响晶体的分子堆叠结构与性能^[67]. 因此, 在这一节中, 将重点介绍分子间相互作用的基本特征、空间点群以及分子的堆叠方式如何影响共晶的二阶和三阶 NLO 性质(表 1).

3.1 卤键共晶

卤素键是一种重要的分子间相互作用, 自 1950 年以来一直用于共晶体的形成^[68]. 它们通常被标记为“ $R-X\cdots Y-Z$ ”, 其中 $R-X$ 为卤键给体, $Y-Z$ 是卤键受体^[69]. 当卤素原子 X 与吸电子基团共价键合时就会发生极化, 可与亲核 Y 原子键合形成亲电区域^[70]. 因此, 通常情况下, 卤素键的强度受三个因素的影响: R 取代基的吸电子能力、 Y 基团的给电子能力以及卤素原子的极化率(即 $I > Br > Cl > F$)^[71]. 并且, 我们实验室发现改变卤素原子的种类和数量可以改变共晶的堆积结构. 当在受体中使用相同的供体但不同数量和种类的卤素原子时, 我们会发现共晶的堆积结构会从分列柱堆砌(图 4b)改变为交替柱堆砌(图 4c). 这些因素使 Bpe-IFB 和

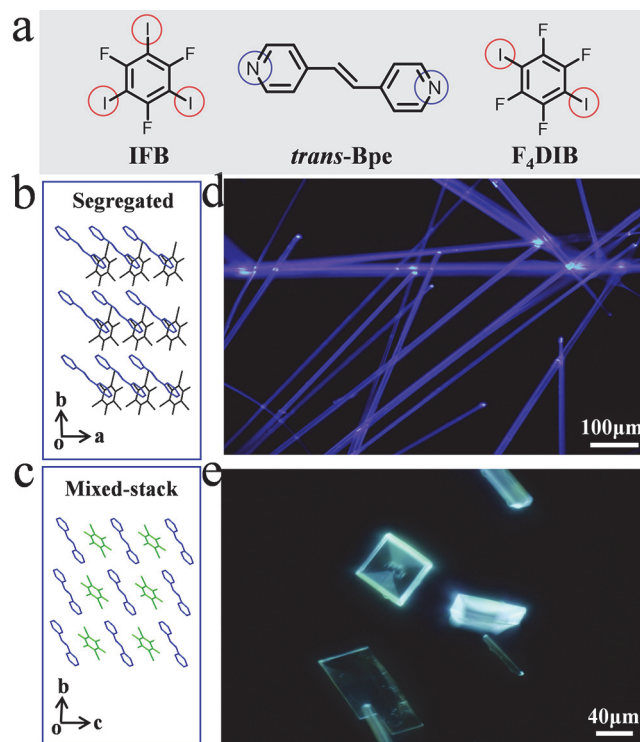
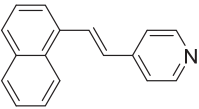
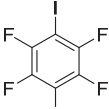
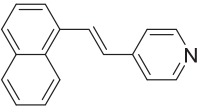
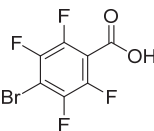
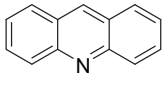
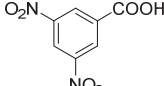
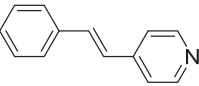
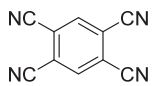
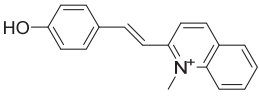
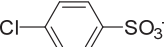
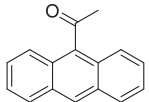
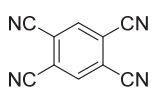
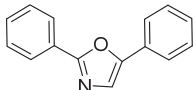
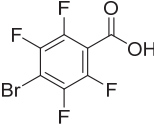
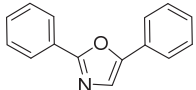
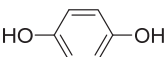
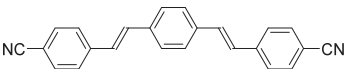
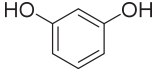


图4 (a) IFB, Bpe 和 F_4DIB 的分子结构. (b) Bpe-IFB 和(c) Bpe- F_4DIB 的分子堆叠结构. (d) Bpe-IFB 和(e) Bpe- F_4DIB 的共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)图像

Figure 4 (a) Chemical structures of IFB, Bpe and F_4DIB . Molecular packing structures of (b) Bpe-IFB and (c) Bpe- F_4DIB . Confocal laser scanning microscopy (CLSM) images of (d) Bpe-IFB and (e) Bpe- F_4DIB . Reproduced with permission from ref.^[72]. Copyright 2015 American Chemical Society

表1 有机非线性光学共晶材料的代表性例子

Table 1 Representative examples of organic nonlinear optics cocrystal material

供体的分子结构	受体的分子结构	方法	晶系	点群	非线性光学性质	参考文献
 4-(1-naphthylvinyl)pyridine Npe	 1,4-diiodotetrafluorobenzene F₄DIB	溶剂缓慢挥发	单斜	$P2_1/c$	TPA	[34]
 4-(1-naphthylvinyl)pyridine Npe	 4-bromotetrafluorobenzoic acid	溶液法	—	—	TPA + AIE	[78]
 acridine Acr	 3,5-dimethylbenzoic acid DNB	固体研磨	六方	$P6_5$	TPA	[86]
 4-styrylpyridine Spe	 1,2,4,5-tetracyanobenzene TCNB	滴铸法	三斜	$P-1$	TPA	[35]
 2-(4-hydroxystyryl)-1-methylquinolinium OHQ	 4-chlorobenzenesulfonate CBS	溶剂缓慢冷却	单斜	Cc	SHG + THz	[98]
 9-acetylanthracene ACA	 1,2,4,5-tetracyanobenzene TCNB	液体辅助研磨	单斜	$P2_1/c$	TPA + AIE	[79]
 2,5-diphenyloxazole DPO	 4-bromotetrafluorobenzoic acid	溶剂缓慢挥发	单斜	$P2_1/c$	SHG	[30]
 2,5-diphenyloxazole DPO	 hydroquinone	溶剂缓慢挥发	正交	$Pca2_1$	SHG	[75]
 1,4-bis- <i>p</i> -cyanostyrylbenzene	 resorcinol	液体辅助研磨	单斜	$P2_1/n$	TPA	[76]

Bpe-F₄DIB(图 4a)显示出不同的光学特性,例如, Bpe-IFB 具有强烈的蓝紫色光致发光(图 4d), Bpe-F₄DIB 则具有独特的白光发射(图 4e)^[72]. 卤键的另一个特征是由于卤素原子的离域 σ -空穴会约束卤键的几何结构和方向,其中 R—X 和 Y 接近 180°. 因此,卤素原子倾向于和卤素键受体形成一维超分子链^[73].

除此之外,有机单组分材料的 NLO 性质可以通过引入卤键形成共晶的方法来调控. 在这方面,我们实验室为解决卤键对材料的 TPA 和 SHG 的影响做出了重要贡献. 比如,我们团队^[34]利用卤键的 $n \rightarrow \sigma^*$ 强相互作用和良好的方向性,表明了共晶对于 Npe 和 Spe 分子的 NLO 性质的影响(图 5a~5c). Npe 分子属于 *P1* 空间群,在 720~780 nm 波长范围下都可以实现上转换发光,且具有 TPA 性质,属于典型的 D- π -A 系统(图 5d). 作者使用溶剂缓慢挥发法合成的共晶 Npe-F₄DIB (NFCs)在更宽的波长范围下(720~840 nm)都可以实现上转换发光,也具有 TPA 过程(图 5e),这归功于 Npe 与 F₄DIB 通过卤键 C—I $\cdots$ N (0.2815 nm)将 D- π -A 共轭体系延伸所致. 并且最重要的是,共晶 NFCs 的厚度高达 4 mm,这具有很

好的实际应用前景. Spe 分子在 740~1000 nm 波长范围下具有 SHG 效应,这是由分子内电子极化所致的 D-A 构型及其非中心对称的 *Pa* 点群所决定的. 然而,作者使用溶液滴铸法制备的共晶 Spe-F₄DIB (SFCs)却没有 SHG 效应,这是因为共晶 SFCs 具有中心对称的 *P2_{1/n}* 点群. 因此,Spe 与 Npe 的非线性光学性质可以通过共晶的方法来调控.

3.2 氢键共晶

2011 年,国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)将氢键定义为来自分子或分子片段的氢原子 X—H(其中 X 通常为 N, O 和 F 原子)和同一分子或不同分子中的一个原子或一组原子之间的弱相互作用——X—H $\cdots$ A^[74]. X—H 基团作为质子给体, A 基团作为质子受体. 因此,我们可以改变 X 和 A 的种类来调整氢键的强度. 通常情况下,质子给体主要由共晶体中苯环上的羧基、羟基和氢原子来提供. 闫东鹏团队^[30]使用间二苯酚、对二苯酚和 4-溴代四氟苯甲酸(图 6a)作为质子供体来合成有机共晶,以改变单组分材料的二阶和三阶 NLO 性质. 通过溶剂缓慢挥发的方法,使用 2,5-二苯基噁唑(DPO) (A)和 4-溴代四氟苯甲酸(C)自组装形成共晶, A 与 C 分子通过氢键—COOH $\cdots$ N (0.190 nm)和卤键 N $\cdots$ Br (0.297 nm)自组装(图 6c),晶体结构表明,质子从羧基基团转移到噁唑中的 N 原子,从而形成盐. 由于卤键与氢键相似的作用强度从而导致共晶 2A-C 分子内的无序取向. 这无疑降低了生色团分子的对称性,从而在 800 nm 激光的照射下表现出 SHG 响应(图 6e). 有趣的是,该晶体属于中心对称的 *P2_{1/c}* 空间群,按道理来说是不应该有 SHG 响应的,这可能是由于 SHG 强度较非中心对称的晶体弱^[75]或者是与氢键导致盐的形成有关. 在 A 与对二苯酚(E)形成的共晶 2A-E 分子当中,通过两个 OH $\cdots$ N 氢键(图 6b)自组装形成正交晶系的 *Pca2₁* 空间群. 共晶 2A-E 中 DPO 的分子构象发生严重扭曲,两个苯环以及苯环和噁唑环之间的二面角分别为 17.21°、24.87°和 37.41°. 但是在 800 nm 激光照射下却表现出非常强的 SHG 响应(图 6d),这在 DPO 当中是不存在的^[75]. 因此,通过氢键来调节分子间相互作用是一种有效的方法去改变单组分材料的二阶 NLO 性质. 在三阶 NLO 当中,也可以利用氢键来设计新型有机发光材料. 闫东鹏课题组^[76]使用 1,4-二(4'-氰基苯基)苯(B)和间二苯酚(D)以及 4-溴代四氟苯甲酸(C)分别形成共晶 B-2D 和 B-C. 共晶 B-2D 由两种 C $\equiv$ N $\cdots$ H—O 和一种 C $\equiv$ N $\cdots$ H—C 氢键形成,在 800 nm 激光激发下呈现出黄光发射(图 6f); 而 B-C 则由卤键和氢键共同形成,由于卤键和氢键的强度相似从而导致分子排列的无序取向,在 800 nm 激光激发下呈现出蓝绿光发射(图 6g).

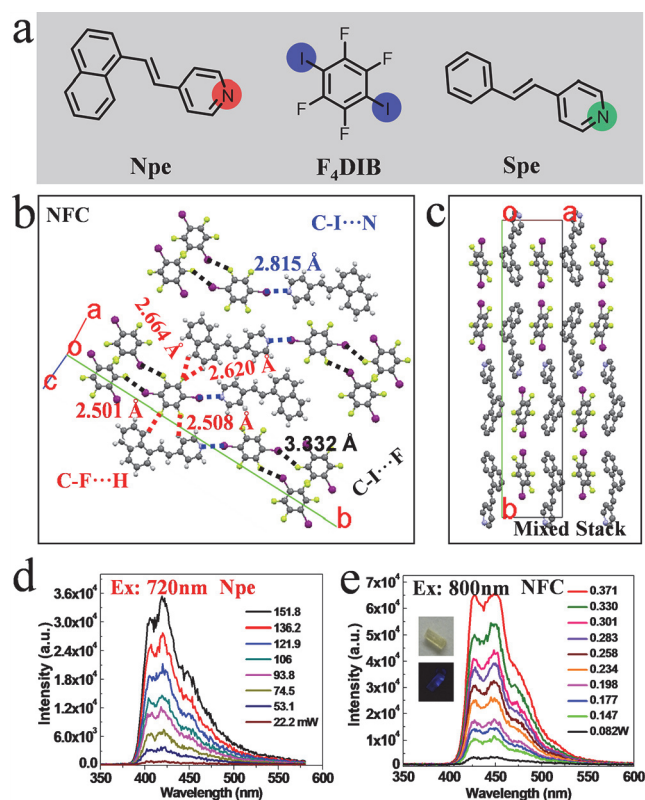


图 5 (a) Npe, F₄DIB 和 Spe 的分子结构. (b) NFC 的分子间相互作用和 (c) 分子堆叠结构. (d) Npe 和 (e) NFC 的上转换光致发光光谱
Figure 5 (a) Chemical structures of Npe, F₄DIB and Spe. (b) Intermolecular interactions and (c) molecular packing structures of NFC. The up-conversion PL spectra of (d) Npe and (e) NFC. Reproduced with permission from ref.^[34]. Copyright 2016 Wiley-VCH

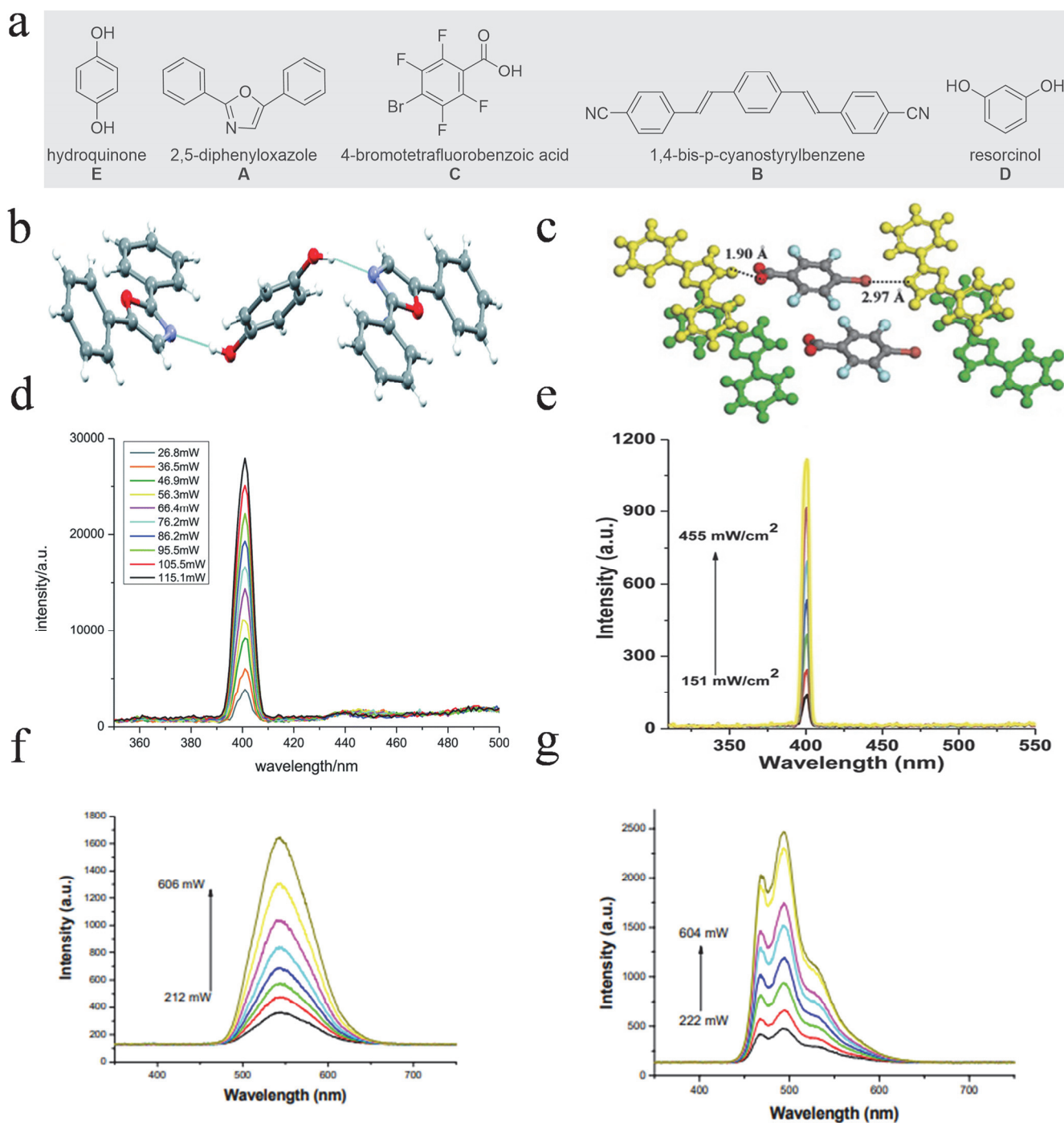


图6 (a) A~E的分子结构. (b) 2A-E和(c) 2A-C的分子间相互作用. 上转换光致发光光谱(d) 2A-E, (e) 2A-C, (f) B-2D和(g) B-C
Figure 6 (a) Chemical structures of A~E. The intermolecular interactions of (b) 2A-E and (c) 2A-C. The up-conversion PL spectra of (d) 2A-E and (e) 2A-C. Reproduced with permission from ref.^[73]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry. The up-conversion PL spectra of (f) B-2D and (g) B-C. Reproduced with permission from ref.^[76]. Copyright 2011 Wiley-VCH

此外, 基于氢键的共晶还展现出不同于单组分材料的 NLO 性质并且还丰富了 NLO 材料的性质, 比如, 近年来具有聚集诱导发射(AIE)的材料不断应用于 NLO 当中, 因为 AIE 基的材料解决了传统材料聚集诱导猝灭(ACQ)的问题^[77]. 闫东鹏课题组^[78]发现具有 AIE 性质的 Npe(图 7a)在 400~700 nm 波长下的上转换发光很弱, 但是与 4-溴代四氟苯甲酸(C)形成共晶以后呈现出很强

的上转换发光, 并且光致发光量子产率(PLQY)值高达 50.38%, 荧光寿命为 8.85 ns. Npe—C 共晶由 C—H···F (0.272 nm 和 0.266 nm), O—H···N (0.169 nm)氢键和 π - π 相互作用(0.337 nm)自组装成交替柱堆砌结构. Npe—C 在 513 nm 处显示出强烈的绿色双光子荧光发射(图 7b), 与 365 nm 紫外光下的单光子发射相比, 其位置相似. 此外, 这些共晶的发射强度的对数与激发光功率近似呈线

性增加. 这表明该发射过程是由双光子激发态到基态的一个过程. 重要的是, 共晶保留了 Npe 的 AIE 性质(图 7d), 这无疑丰富了 NLO 材料的性质. 他们不仅使用二苯乙烯型结构的供体观察到了共晶同时具有 AIE 和 NLO 性质, 还在不具有 AIE 性质的供体当中通过共晶的策略发现了同时具有 AIE 和 TPA 的共晶——9-乙酰蒽(ACA)-TCNB^[79], ACA-TCNB 通过 C—H $\cdots$ N 氢键和 π - π 相互作用的共同作用下自组装成共晶, 不仅保留了 ACA 的 TPA 性质, 而且还呈现出 ACA 所不具有的 AIE 性质(图 7e). 当水的浓度达到 95% 时, 在 563 nm 处的光

致发光强度是纯丙酮的 338 倍. 因此共晶为解决 ACQ 又提供了一种新的方法, 并且 ACA-TCNB 的 PLQY 值高达 45.52%, 荧光寿命为 6.97 ns. 该共晶不仅保留了单组分的 TPA 性质, 而且还展现出了新颖的 AIE 特性(图 7c).

3.3 π - π 作用共晶

在各种分子间相互作用当中, π - π 相互作用是芳香环之间典型的范德华相互作用, 自共晶工程开始以来一直是人们关注的焦点^[80]. 这种相互作用可以产生分子

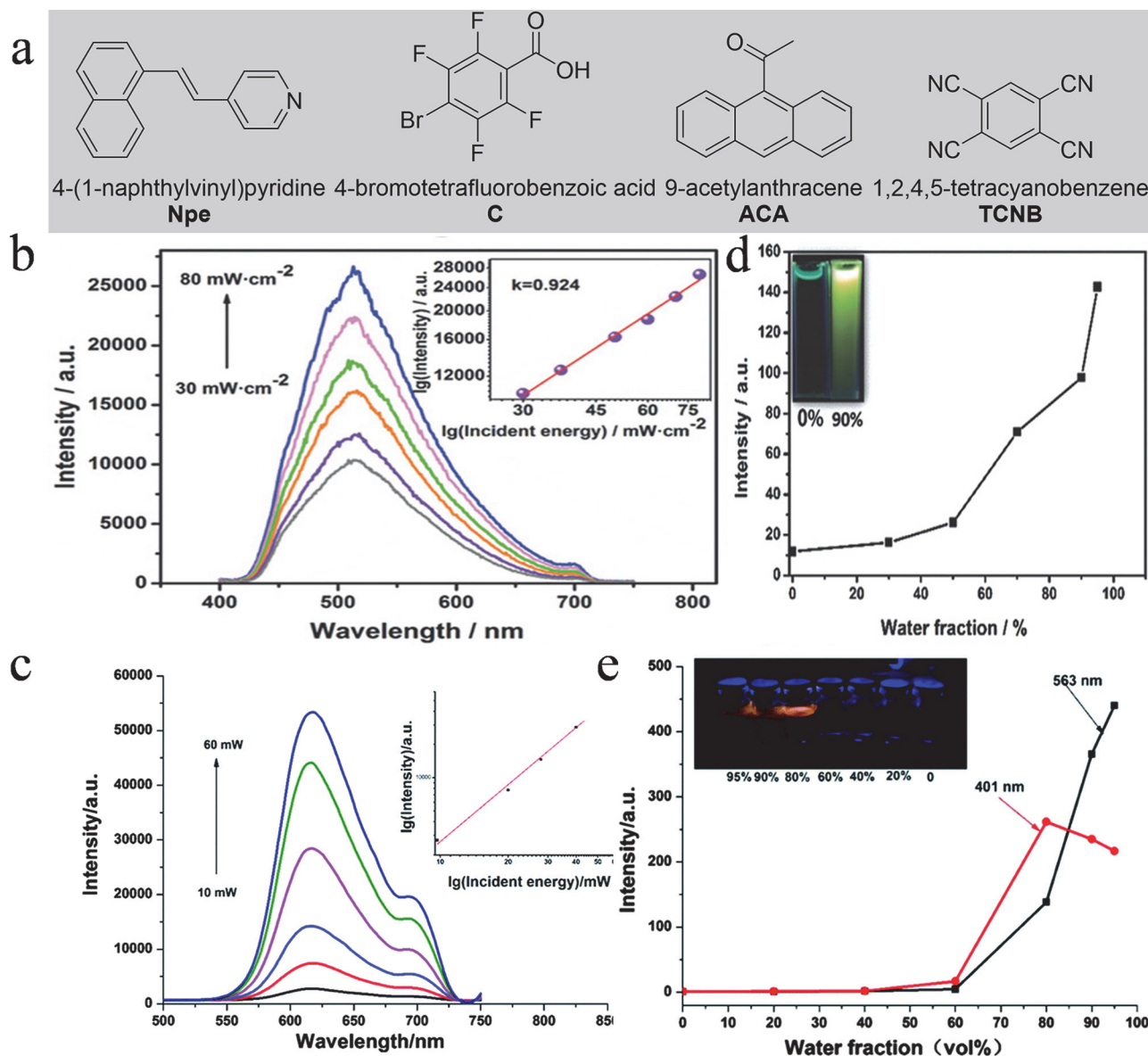


图 7 (a) Npe, 4-溴代四氟苯甲酸, ACA 和 TCNB 的分子结构. (b) Npe-C 的双光子荧光光谱. (c) ACA-TCNB 在不同泵浦强度下由 800 nm 激光器激发的双光子荧光光谱图, 插图显示了强度随泵浦强度的增加而变化. (d) Npe-C 在不同含水量的荧光强度变化. (e) ACA-TCNB 在丙酮-水溶液($\phi_w = 0 \sim 95\%$)中的荧光强度图, 插图代表在 365 nm 紫外线灯照射下拍摄的不同比例丙酮-水混合物的照片

Figure 7 (a) Chemical structures of Npe, 4-bromotetrafluorobenzoic acid, ACA and TCNB. (b) Two-photon fluorescence spectra of Npe-C. (c) Two-photon fluorescence spectra figure of ACA-TCNB excited by a 800 nm laser under different pump intensities. Insets show the changes in intensity with increasing pump intensity. (d) Fluorescence intensity changes of Npe-C at different water contents. Reproduced with permission from ref.^[78]. Copyright 2018 Wiley-VCH. (e) Fluorescence intensity of ACA-TCNB in acetone-water mixtures ($\phi_w = 0 \sim 95\%$), the insets represent photos of different ratios of acetone-water mixtures taken under 365 nm UV lamp. Reproduced with permission from ref.^[79]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry

间电子离域,这就赋予了有机材料的光电特性^[81].此外, π - π 相互作用的强度可以通过 π - π 间的距离(0.34 ± 0.04 nm)来判断^[82].众所周知, π 共轭半导体材料由于其良好的分子间电子离域而表现出优异的光电性能^[83].基于 π - π 相互作用的共晶通常由 π 共轭的给体和受体分子组成^[84].通常情况下,供体分子和受体分子的比例是1:1,这样的共晶通常有两种堆积方式:分列柱堆砌和交替柱堆砌.分列柱堆砌是指供体和受体分子各自分开排列,分子间存在较强的 π - π 相互作用;交替柱堆砌是指供体和受体分子采取面对面的方式排布^[85].共晶的堆积结构对其光学性质有显著影响,比如我们前面报道过的Bpe-IFB和Bpe-F₄DIB^[72].

最近,庞智勇课题组^[86]利用 π - π 堆积相互作用使用绿色无溶剂的纯固态研磨法(图8b)形成了黄色共晶吡啶(Acr)-3,5-二硝基苯甲酸(DNB)(图8a).Acr-DNB的D-A间的距离为:0.3370 nm($\pi \cdots \text{COOH}$)和0.3398 nm($\pi \cdots \text{NO}_2$)(图8d).为了证明Acr-DNB具有很强的共结晶能力,作者将Acr和DNB粉末相邻放置在石英板上,然后用抹刀将它们压平,并使它们能够相互接触.大约60 h后,在没有任何机械化学搅拌的情况下,在其边界周围清晰地观察到黄色共晶的生成(图8c).并将这种无需任何外界作用下就可以生长成共晶归因于Acr具有很高的蒸气压(一个大气压下为46.02 kPa).重要的是,Acr与DNB都不具有TPA性质,但是在740~880 nm的激光范围下,Acr-DNB都展现了很强的TPA性质(图8e).

π - π 共晶还为通过分子工程调节黄色荧光蛋白(YFP)和其他结构相关的荧光蛋白的TPA特性提供了一种有效的手段.Beerepoot团队^[87]使用CAM-B3LYP和RI-CC2的计算方法描述了分子间电荷转移(CT)可以增强YFP π -堆积系统中的双光子吸收截面,这项工作首次全面研究了YFP的双光子吸收光谱,并进行了迄今为止最大规模的双光子吸收耦合团簇计算.作者发现YFP-络氨酸203(Tyr 203)之间存在 π - π 相互作用(生色团中苯环与Tyr 203酚环间的距离为0.34 nm,图8f),并且共晶分子在理想波长下具有很高的双光子吸收截面(δ_{TPA}).作者分析了这种堆叠系统中的ICT跃迁,并表明ICT是增强YFP中TPA截面的重要机制.他们还研究了ICT的距离依赖性,并表明它们的TPA截面强烈依赖于芳香部分的分离(图8g).

3.4 电荷转移作用共晶

电荷转移(CT)共晶最早于1989年被Egawa团队^[88]报道,他们首次阐述了CT相互作用有助于三次谐波的产生.电荷转移相互作用存在于由供体(D)和受体(A)组成的有机共晶分子当中.通常情况下,D-A系统中的LUMO与HOMO之间的带隙较窄,使得CT共晶相对于单组分的紫外可见(UV-Vis)吸收将发生红移,因此我们可以通过UV-Vis吸收光谱初步判断是否存在CT相互作用^[47].除此之外,我们实验室^[72]还使用电子自旋共振

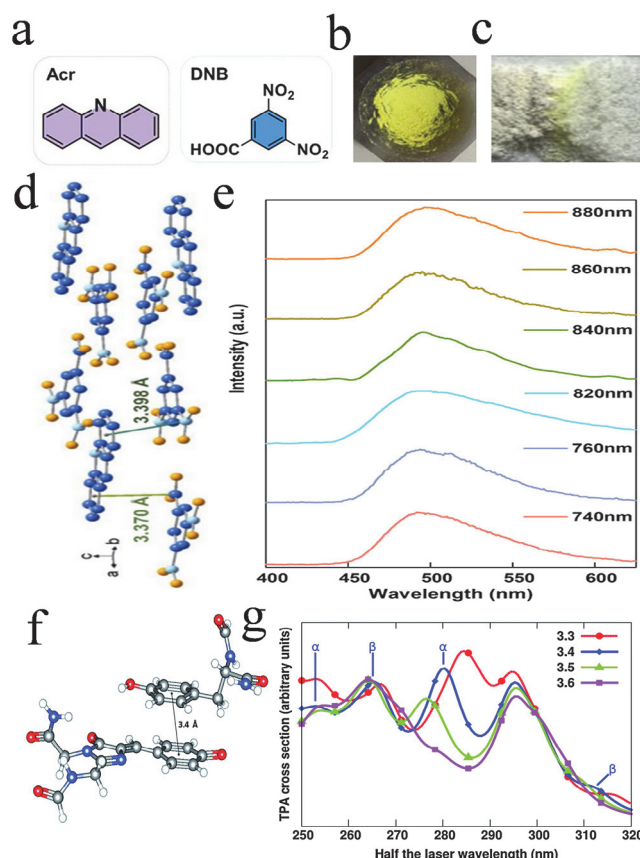


图8 (a) Acr和DNB的分子结构以及Acr-DNB的颜色.(b) Acr-DNB的分子间相互作用.(c)在自然光下无机械作用下反应60 h后形成的共晶.(d)共晶Acr-DNB的双光子激发范围.(f)YFP和Tyr203的分子间相互作用.(g)YFP和Try203在不同分子距离下的TPA截面

Figure 8 (a) Chemical structures of Spe and TCNB and the color of Acr-DNB. (b) The intermolecular interactions of Acr-DNB. (c) The co-crystal was obviously formed after reaction for 60 h under natural light and non-mechanical action. (d) The two-photon excitation window of Acr-DNB co-crystals. Reproduced with permission from ref.^[86]. Copyright 2022 Royal Society of Chemistry. (f) The intermolecular interactions of YFP and Tyr203. (g) TPA cross sections of YFP and Try203 at different molecular distances. Reproduced with permission from ref.^[87]. Copyright 2014 Royal Society of Chemistry

(ESR)验证了Bpe-IFB的CT性质.

近年来,我们实验室利用CT相互作用由两种无TPA性质的材料(4-苯乙烯基吡啶(Spe)与TCNB)共结晶形成具有TPA性质的有机共晶材料^[35].在共晶Spe-TCNB(图9a)分子当中,D-A和D-D的距离分别为0.347 nm和0.381 nm.这就很容易在另一个分子轴中通过C-H $\cdots$ N(0.2349 nm)氢键来连接供体和受体(图9b).由于单组分Spe和TCNB晶体分子都没有 π - π 相互作用,电子离域程度不够,因此都不具有TPA性质.但是共晶STC却具有TPA性质,这是由于Spe与TCNB分子间的CT相互作用所致.在720~880 nm激光的激发下,STC可以发射出500 nm的光(图9c),此外,发射强度与入射光强的平方成线性关系,进一步证实了该上转换发射源于TPA过程.此外,STC共晶的PLQY值为10.20%,较高的固态发光量子产率允许观察到TPA现象.遗憾的

是, 共晶 STC 属于中心对称的 $P1$ 点群, 导致 Spe 分子固有的 SHG 效应消失. 此外, 作者还深入研究了共晶 STC 基态和激发态的分子间电荷转移(CT)相互作用, 实验结果与典型的 CT 共晶的结果一致. 第一, STC 共晶显示出明显的红移吸收光谱, 这是由 D-A 系统中的带隙变窄造成的(图 9d); 第二, 拉曼光谱中的细微变化说明, TCNB 受体极化和离域相邻层中 Spe 的电子云密度, 从而重新调整共晶 STC 中的电荷分布, 形成 CT 系统(图 9e); 第三, ESR 测试显示出相对较强的信号, 表明该 CT 过程中存在活性自由基和未配对电子(图 9f). 最后, 碳谱显示 π -电子转移的方向是从 Spe 到 TCNB. 这说明 STC 共晶的基态是 CT 态, CT 引起的电子离域导致了无 TPA 材料中的 TPA 性能(图 9g).

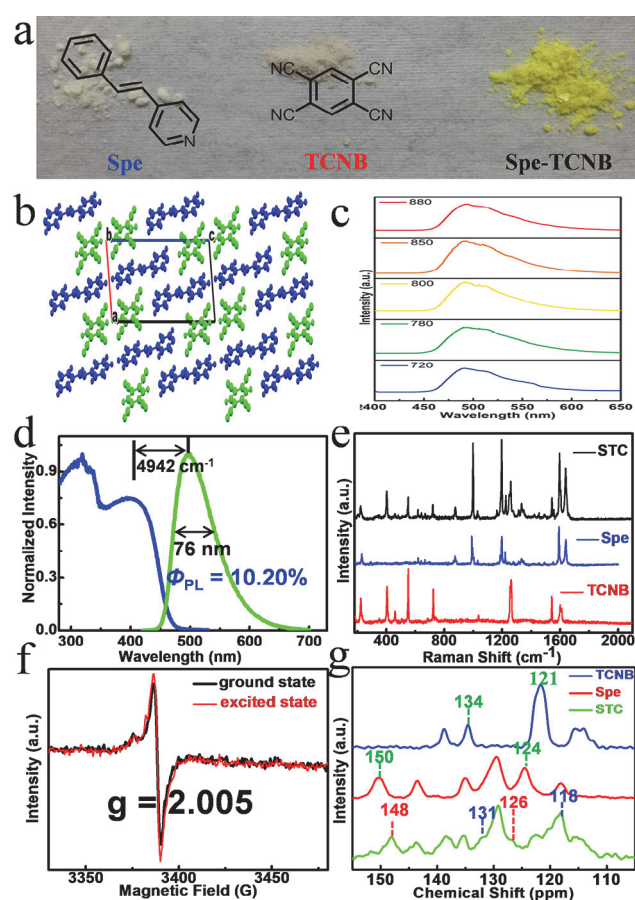


图9 (a) Spe 和 TCNB 的分子结构和颜色. (b) STC 的分子间相互作用. (c) 共晶 STC 的双光子激发范围. (d) STC 的(d) 吸收和发射光谱, (e) 拉曼光谱, (f) 基态和激发态的 ESR 光谱, (g) 基态和激发态的 ESR 光谱和(e)固态 ¹³C NMR 谱

Figure 9 (a) Chemical structures and color of Spe and TCNB. (b) The intermolecular interactions of cocrystals STC. (c) The two-photon excitation window of STC cocrystals. (d) The absorption and PL spectra, (e) Raman spectra, (f) the ground and excited state ESR spectra, (g) solid-state ¹³C NMR spectra of STC cocrystal. Reproduced with permission from ref.^[35]. Copyright 2017 Wiley-VCH

4 非线性光学共晶材料的潜在应用

4.1 近红外成像

由于近红外光(NIR: 650~1700 nm)具有高穿透性且不损伤生物组织, 近红外成像已在临床医学方面得到了大规模应用^[89]. 对于近红外吸收材料, 我们可以利用材料的多光子吸收性质将激发光从可见光转换为波长更长的近红外光. 比如, 为了创建可触发的药物释放系统, 将上转换纳米颗粒与光响应药物载体相结合, 在 NIR 激光照射下, 上转换纳米颗粒将近红外光转换为紫外光或可见光, 从而实现药物的释放^[90]. 而双光子激发的近红外发射材料是细胞成像^[91]、光动力学治疗^[92]、光学数据储存^[93]等方面的理想材料. 基于共晶的合成方法也可以实现双光子发射, Stoddart 团队^[94]使用 1,4,5,8-萘四甲酸酐基的三角形衍生物(NDI-Δ)和晕苯(COR)设计了一种双光子激发的近红外发射材料, 由于分子尺寸的良好匹配, NDI-Δ 和 COR 可以形成两种不同形貌的晶体——CNC-T(三角形)和 CNC-Q(四边形)(图 10a 和 10c). 双光子激发光谱表明: COR 和 NDI-Δ 在 700 nm 处展现出最强的上转换荧光, 而共晶 CNC-T 和 CNC-Q 都在 980 nm 处体现出最强的上转换荧光(图 10b 和 10d), 这表明, 与单个分子的晶体相比, 共结晶导致 TPA 光谱红移(图 10e~10h). 值得注意的是, CNC-Q 作为一种同时显示双光子响应和近红外发射的共晶, 这为通过分子共晶来实现近红外成像提供了一种简易可行的方法.

4.2 太赫兹波的产生与检测

近年来, 太赫兹波(THz)在医疗诊断、设备检查、透视分析和环境传感等方面具有潜在应用^[95]. THz 是指频率在 0.1~10 THz (3000~30 μm)范围内的电磁波, 它具有穿透性好、波长短和光谱信息丰富等优点^[96]. 与无机非线性光学半导体晶体(如 ZnTe 和 GaP)相比, 有机非线性光学晶体有利于高效的宽带太赫兹波产生和检测^[97]. Kwon 团队^[98]利用—SO₃⁻···H—Ar 氢键和库仑相互作用自组装成新的三组分 OHQ 基单晶材料(图 11a), 该材料可以用于 NLO 和 THz 产生. 作者提出了一种“伪同构共晶”的概念让共晶分子既保留了 OHQ 材料的有序性, 又可以显著改变其他晶体特性(例如, 晶体空间群)和物理性质(例如, THz 产生). 所谓的“伪同构共晶”是指在晶体状态下, 两种单晶具有相似的分子排列顺序, 但是具有不同的空间点群(图 11c 和 11d). 粉末 SHG 测试表明: 在 1300 nm 波长照射下, 共晶 OHQ-CBS:T(物质的量比 1:5)和 OHQ-CBS:T(物质的量比 1:6)都展示出很强的 SHG 信号(图 11e 和 11f). 并且, OHQ-CBS:T(物质的量比 1:6)显示出了良好的结晶性以及高的表面平整度(图 11b). 重要的是, 0.92 mm 厚的共晶 OHQ-CBS:T(物质的量比 1:6)展现出较高的 THz 转换效率, 在 1300 nm 处比无机基准物 ZnTe 晶体高出一个数量级(图 11g 和 11h). 这为开发新型有机晶体带来一种非常有前景的

方法, 该晶体在 NLO 和 THz 中具有潜在应用价值.

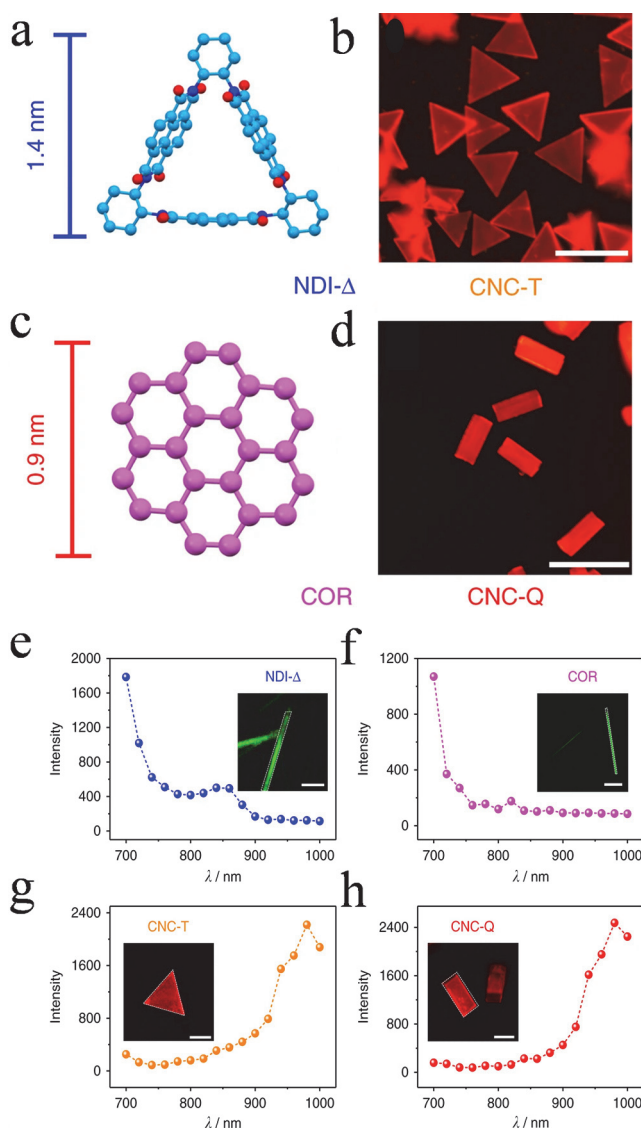


图 10 (a) NDI-Δ 和 (c) COR 的分子结构. (b) CNC-T 和 (d) CNC-Q 的荧光光谱图. (e) NDI-Δ, (f) COR, (g) CNC-T 和 (h) CNC-Q 的双光子激发光谱

Figure 10 Chemical structures of (a) NDI-Δ and (c) COR. Fluorescence microscopy images of (b) CNC-T and (d) CNC-Q. Two-photon excited spectra of (e) NDI-Δ, (f) COR, (g) CNC-T and (h) CNC-Q. Reproduced with permission from ref^[94]. Copyright 2020 Nature Publishing Group

4.3 双光子荧光探针用于生物成像

分子荧光探针是研究生物系统的一种十分有吸引力的多功能材料^[99]. 目前, 已开发出 2000 种商业化的单光子荧光探针, 但是由于单光子荧光探针的激发光(紫外-可见光)穿透能力小, 因此不利于深度组织成像^[100]. 双光子荧光探针是使用近红外光作为激发光源, 因此具有穿透能力强、光损伤小和光散射弱等优点^[101]. 双光子荧光探针不仅可以检测细胞中溶酶体^[102]、线粒体^[103]、金属离子^[104]、pH^[105]、葡萄糖^[106]以及核酸^[107]等, 而且还可以用于医疗诊断^[108]. 比如 Cho 团队^[109]开发了一种 2-甲氧基-6-(5-噁唑基)萘作为生色团, 吡啶作

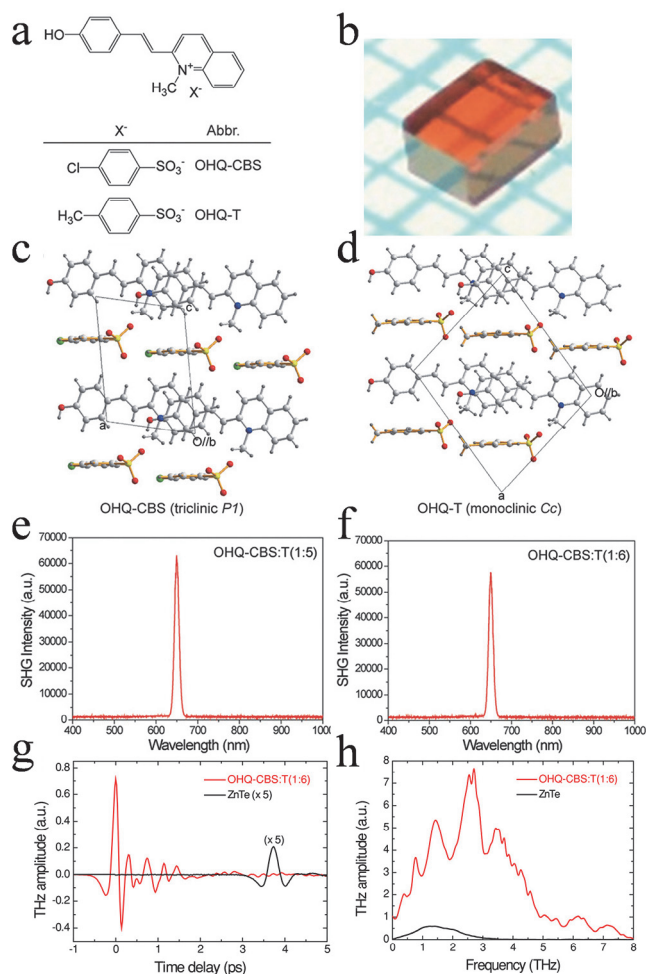


图 11 (a) OHQ-CBS 和 OHQ-T 的分子结构. (b) OHQ-CBS:T(物质的量比 1 : 6) 的图片. (c) OHQ-CBS 和 (d) OHQ-T 的空间点群. 粉末 SHG 测试(e) OHQ-CBS:T(物质的量比 1 : 5), (f) OHQ-CBS:T(物质的量比 1 : 6). 0.92 mm 厚的 OHQ-CBS:T(物质的量比 1 : 6) 共晶体中的 THz 产生(g)时间追踪, (h)傅里叶变换光谱

Figure 11 (a) Chemical structures of OHQ-CBS and OHQ-T. (b) The photograph of OHQ-CBS:T (molar ratio 1 : 6). The space group of (c) OHQ-CBS and (d) OHQ-T. Powder SHG of (e) OHQ-CBS:T (molar ratio 1 : 5), (f) OHQ-CBS:T (molar ratio 1 : 6). THz wave generation in 0.92 mm thick OHQ-CBS:T (molar ratio 1 : 6) cocrystal (g) time traces, (h) Fourier-transform spectra. Reproduced with permission from ref^[98]. Copyright 2018 Wiley-VCH

为质子化位点的衍生物——NP1, 该双光子荧光探针可以用于胃食道反流病的检测. 胃食道反流病是一种常见的胃肠道疾病, 是由于胃酸频繁回流至食管所引起的, 与食管的 pH 值变化有关. NP1 探针随着 pH 变化显示出由蓝到绿的发射颜色变化(图 12a); 并且由 $I_{\text{blue}}/I_{\text{green}}$ 与 pH 的拟合曲线(图 12c)可以证实 NP1 探针可以通过比率计量法来测定双光子模式下的 pH 值. 使用 NP1 标记胃和食管组织的双光子荧光图像表明, 食管炎患者的 pH 值明显低于正常人的 pH 值(图 12d 和 12e). 因此该双光子荧光探针为胃食道反流病的诊断提供了一种潜在的方法. 开发双光子荧光探针主要基于以下三点要求^[91]: (1)具有较大的双光子吸收截面; (2)对组织和细胞具有

一定的水溶性; (3)对目标检测物的高特异性. 虽然当前并没有有机共晶材料应用到双光子荧光探针当中, 但是我们认为有机非线性共晶材料在不远的将来会应用到该领域当中. 因为偶极、四极和八极结构的分子是非线性光学与双光子荧光探针当中常见的有机分子^[110-112], 这些分子都具有高特异性和较大的双光子吸收截面; 水溶性则可以利用分子间相互作用设计构筑分子或引入水溶性官能团来解决^[113]. 因此, 我们相信未来将会有共晶材料应用到双光子荧光探针领域.

4.4 光限幅

随着激光技术的迅速发展, 保护眼睛和器件免受强激光伤害的光限幅材料引起了人们的广泛关注^[114]. 光限幅是指当材料被激光照射时, 在低强度激光照射下具有高透过率, 而在高强度激光的照射下透过率降低^[115]. 将强给电子基和吸电子基引入 D- π -A 系统^[110], 增强分子的共平面性^[116]以及树状大分子结构^[112]都是改善光限幅特性的有效方法. 比如, 徐洪耀团队^[114]设计并制备

了三种偶氮杂环类衍生物(**3a**~**3c**), 由于喹啉和三种不同末端氢键识别能力基团的引入, 使得分子间相互作用差异很大(图 12b). 这有助于扩展 D- π -A 离域系统, 促进分子间电荷转移. Z-扫描透过率曲线表明: 随着末端氢键识别能力的增强, 非线性光学性质呈现出 **3c**>**3b**>**3a**(图 12f), 但都比偶氮苯基染料的光限幅能力强, 这是由于喹啉的引入使得目标分子的电子云分布更加均匀, 从而有利于激发态的电子转移所导致. 该工作向我们展示了有机共晶分子在光限幅领域当中的应用潜力, 我们也希望未来将会有有机共晶材料应用到该领域当中.

5 总结与展望

作为一个在未来很有前景的新兴研究领域, 通过非共价相互作用的有机共晶在双光子荧光材料、改变生色团分子的 NLO 性质、调节上转换发射的波长和强度、近红外吸收和发射、THz 等方面已经展现出了巨大的应用前景. 并且我们发现共晶具有以下优势: (1)共晶的制

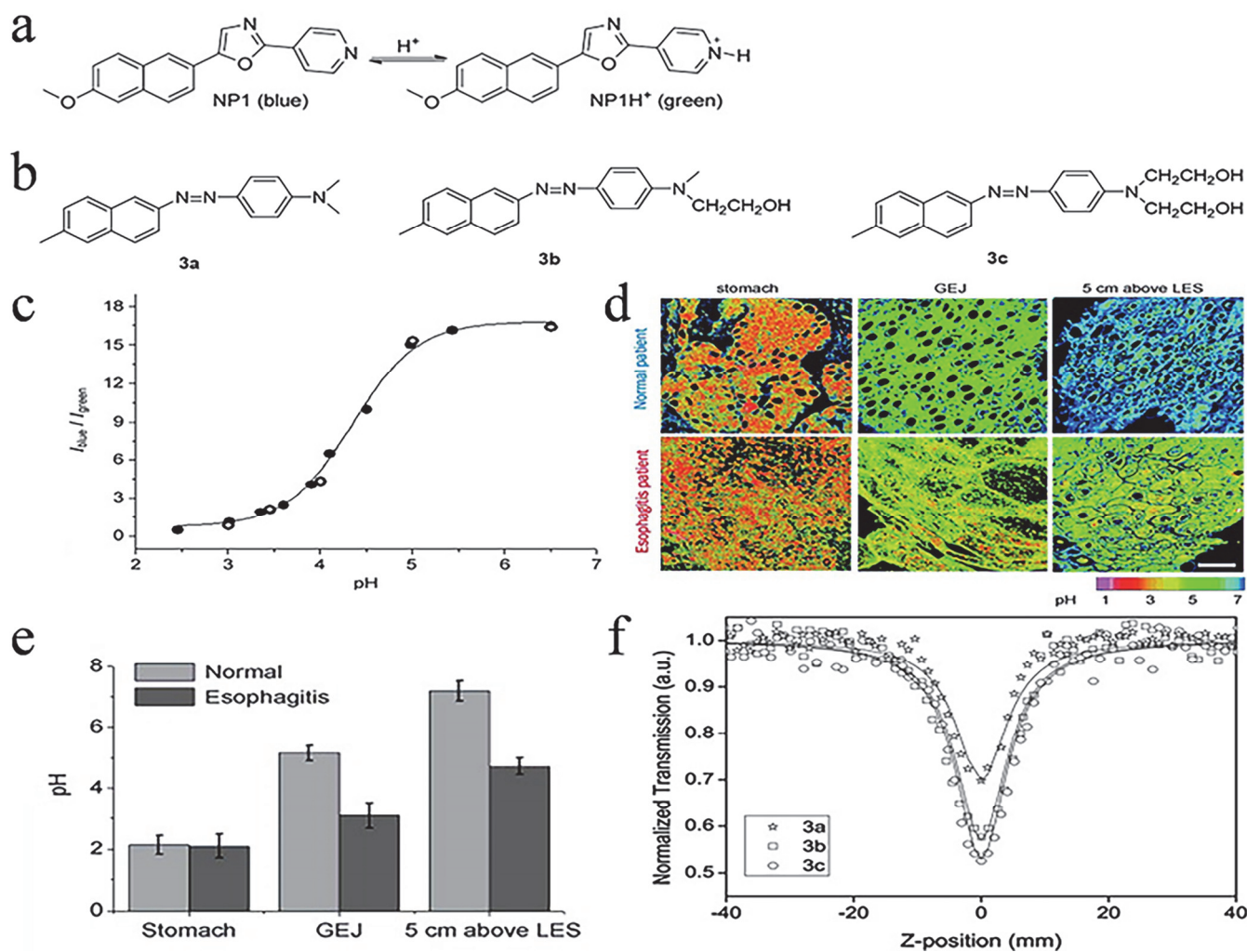


图 12 (a) NP1 和(b) **3a**~**3c** 的分子结构. (c) $I_{\text{blue}}/I_{\text{green}}$ 与 pH 的拟合曲线. (d) 20 mmol/L NP1 标记胃和食管炎组织的双光子荧光光谱图像. (e) 根据 $I_{\text{blue}}/I_{\text{green}}$ 比值和荧光滴定曲线估计的 pH 值. (f) Z-扫描透过率曲线

Figure 12 Chemical structures of (a) NP1 and (b) **3a**~**3c**. (c) Fitted curve of $I_{\text{blue}}/I_{\text{green}}$ and pH. (d) TPM images of stomach and esophagitis tissues labeled with 20 mmol/L NP1. (e) The pH values that were estimated from the $I_{\text{blue}}/I_{\text{green}}$ ratios and fluorescence titration curve. Reproduced with permission from ref.^[109]. Copyright 2012 Wiley-VCH. (f) Z-scan transmittance curve. Reproduced with permission from ref.^[114]. Copyright 2013 Elsevier

备方法与传统的合成单组分晶体方法类似, 既可行又易于实现, 而且便于宏量工业化生产和应用, 药物共结晶技术就是现成的一个放大生产应用的例子. (2)共晶的性质与其分子堆积和形态有关, 这两者都可以通过晶体工程进行调节, 而无需进一步的化学合成. (3)共晶不仅保持了单个组分的特性, 而且在某些情况下还表现出不同寻常的新颖光电特性.

最后我们简要总结当前该领域存在的困难与挑战, 并进行一定的展望: (1)目前共结晶的机制尚不清楚. 对于有机共晶分子的化学结构来说, 当前应用于 NLO 的共晶大多是二苯乙烯型、DPO 基、以及 TCNB 基组装体. 希望未来可以通过扩大主客体分子的选择、优化合成方法来设计更多有价值的共晶分子材料. (2)选择性制备不同主客体比例的共晶难以实现, 这就需要对共晶分子的物理化学性质进行大量研究, 以归纳总结得到规律性的结论. (3)有机共晶在非线性光学领域中的发展还处于初期阶段, 如何合理地选择生色团和构筑分子去调控生色团的取向和排列以产生 NLO 性质还比较困难. 但是我们相信, 有机共晶 NLO 材料在未来会展现出更有价值的应用, 比如荧光探针、光限幅甚至是生物医学领域, 因为双光子激发的入射光的波长大概是单光子激发的二倍, 这样就可以避开紫外-可见光区域, 从而减少蛋白质和其他组织自身产生的荧光. 我们认为可以通过以下几点来合理设计非线性光学材料: (1)使用刚性分子, 如蔡、蒽和亚苯基乙烯等来降低无辐射跃迁的概率; (2)分子结构具有一定的空间位阻以抑制聚集诱导发光; (3)选择单组分下具有非线性光学性质的材料用作生色团或是改变供受体的强度来调节材料的非线性光学响应; (4)构筑分子可以基于合成子的概念合理选择, 以产生最佳的分子排布取向. 并且随着国内外课题组不断深入了解不同自组装的有机分子间的结晶成核机理以及分子间的堆积方式对其性质的影响, 未来将会有更多的有机共晶分子出现, 从而应用到非线性光学领域当中, 以开发新一代非线性光学器件.

作者简介



郝良, 1999 年出生于山东菏泽, 2021 年获山东师范大学化学化工与材料科学学院学士学位后, 考研至天津大学理学院化学系, 目前主要研究方向为制备有机共晶材料, 重点在非线性光学领域的应用研究.



朱伟钢, 天津大学英才副教授、特聘研究员、博士生导师, 2011 年本科毕业于电子科技大学, 2016 年博士毕业于中国科学院化学研究所, 2016~2019 年在美国西北大学化学系开展博士后研究, 师从 Tobin J. Marks 教授, 2020 年起在天津大学理学院化学系开展教学科研工作. 研究方向包括超快时间分辨光谱、电子顺磁共振、有机电子学器件、非线性光学和金属氧化物.

References

- [1] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- [2] Ashkin, A.; Boyd, G. D.; Dziedzic, J. M.; Smith, R. G.; Ballman, A. A.; Levinstein, J. J.; Nassau, K. *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 72.
- [3] Gong, Y.-P.; Hu, C.-L.; Ma, Y.-X.; Mao, J.-G.; Kong, F. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 3133.
- [4] Liu, T.; Zhang, D.; Huque, M. R.; Wang, W.; Zapien, J. A.; Tsang, S.-W.; Luo, J. *Sci. China. Chem.* **2021**, 65, 584.
- [5] Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. *Nat. Photonics.* **2010**, 4, 611.
- [6] Ganeev, R. A. *Nonlinear Optical Properties of Materials*, Springer, London, **2012**, p. xiv.
- [7] Shi, R.; Han, X.; Xu, J.; Bu, X.-H. *Small* **2021**, 17, e2006416.
- [8] Risk, W. P.; Lau, S. D. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 3999.
- [9] David, C. H. *Opt. Lett.* **1998**, 23, 171.
- [10] Nash, F. R.; Bergman, J. G.; Boyd, G. D.; Turner, E. H. *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 5201.
- [11] Chen, C. *Sci. China Ser. B* **1984**, 14, 598.
- [12] Wang, J.; Chen, C. *J. Mater. Res.* **2003**, 18, 2479.
- [13] Tadashi, T.; Chen, C. *Opt. Lett.* **2003**, 28, 254.
- [14] Lahav, M.; Kucharczyk, W. *Cryst. Res. Technol.* **1999**, 34, 745.
- [15] Kenneth, H. *IEEE J. Quantum Elect.* **1968**, 4, 243.
- [16] Liu, H.; Cheng, L. *Appl. Optics* **1988**, 27, 1006.
- [17] Hong, Y.; Zhang, H. *Opt. Lett.* **1993**, 18, 772.
- [18] Shi, S.; Chen, G. *Nonlinear Optics*, Xidian University, Xi'an, **2012**, p. 78.
- [19] Tang, R.-L.; Zhou, S.-M.; Cheng, Z.-Y.; Yu, G.; Peng, Q.; Zeng, H.-Y.; Li, Q.-Q.; Li, Z. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 340.
- [20] Li, Z.-A.; Chen, P.-Y.; Xie, Y.-J.; Li, Z.; Qin, J.-G. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 3, 1700138.
- [21] Kong, L.; Zhong, M.; Shuang, W.; Xu, Y.; Bu, X.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 2378.
- [22] Medishetty, R.; Zareba, J. K.; Mayer, D.; Samoc, M.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4976.
- [23] Mingabudinova, L. R.; Vinogradov, V. V.; Milichko, V. A.; Hey-Hawkins, E.; Vinogradov, A. V. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5408.
- [24] Xiong, J.; Qian, X.; Zhao, L.; Xu, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, 105, 20.
- [25] Hafez, H. A.; Chai, X.; Ibrahim, A.; Mondal, S.; Férachou, D.; Ropagnol, X.; Ozaki, T. *J. Opt.* **2016**, 18, 4.
- [26] Sivakumar, T.; Anbarasan, R.; Kalyana Sundar, J.; Anna Lakshmi, M. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, 31, 12943.
- [27] Sivakumar, T.; Eniya, P.; Sundar, J. K.; Thirunavukkarasu, A.; Lakshmi, M. A.; Kanthimathi, G. *Cryst. Res. Technol.* **2021**, 56, 2100016.
- [28] Xu, Y.; Wang, W.; Ge, Y.; Guo, H.; Zhang, X.; Chen, S.; Deng, Y.; Lu, Z.; Zhang, H. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1702437.
- [29] Wang, S.; Shen, B.; Wei, H.-L.; Liu, Z.; Chen, Z.; Zhang, Y.; Su, Y.; Zhang, J.-Z.; Wang, H.; Su, Q. *Nanoscale* **2019**, 11, 10220.

- [30] Yan, D.; Yang, H.; Meng, Q.; Lin, H.; Wei, M. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *24*, 587.
- [31] Zhao, J.; Huang, W. *Aerosp. Sci. Technol.* **1998**, *1*, 16.
- [32] Jiang, M.; Zhen, C.; Li, S.; Zhang, X.; Hu, W. *Front. Chem.* **2021**, *9*, 764628.
- [33] Shi, S.; Chen, G. *Nonlinear Optics*, Xidian University, Xi'an, **2012**, p. 3.
- [34] Zhu, W.-G.; Zhu, L.-Y.; Sun, L.-J.; Zhen, Y.-G.; Dong, H.-L.; Wei, Z.-X.; Hu, W.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14023.
- [35] Sun, L.-J.; Zhu, W.-G.; Wang, W.; Yang, F.-X.; Zhang, C.-C.; Wang, S.-F.; Zhang, X.-T.; Li, R.-J.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7831.
- [36] Aitipamula, S.; Banerjee, R.; Bansal, A. K.; Biradha, K.; Cheney, M. L.; Choudhury, A. R.; Desiraju, G. R.; Dikundwar, A. G.; Dubey, R.; Duggirala, N.; Ghogale, P. P.; Ghosh, S.; Goswami, P. K.; Goud, N. R.; Jetty, R. R. K. R.; Karpinski, P.; Kaushik, P.; Kumar, D.; Kumar, V.; Moulton, B.; Mukherjee, A.; Mukherjee, G.; Myerson, A. S.; Puri, V.; Ramanan, A.; Rajamannar, T.; Reddy, C. M.; Rodriguez-Hornedo, N.; Rogers, R. D.; Row, T. N. G.; Sanphui, P.; Shan, N.; Shete, G.; Singh, A.; Sun, C. C.; Swift, J. A.; Thaimattam, R.; Thakur, T. S.; Kumar Thaper, R.; Thomas, S. P.; Tothadi, S.; Vangala, V. R.; Variankaval, N.; Vishweshwar, P.; Weyna, D. R.; Zaworotko, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2147.
- [37] Yan, D.-P. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4880.
- [38] Zhu, W.-G.; Wang, Y.-L.; Huang, C.-C.; Zhu, L.-Y.; Zhen, Y.-G.; Dong, H.-L.; Wei, Z.-X.; Guo, D.; Hu, W.-P. *Sci. China Mater.* **2020**, *64*, 169.
- [39] Zhou, B.; Zhao, Q.-H.; Tang, L.-C.; Yan, D.-P. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7698.
- [40] Zhu, W.-G.; Yi, Y.-P.; Zhen, Y.-G.; Hu, W.-P. *Small* **2015**, *11*, 2150.
- [41] Wang, Y.; Zhu, W.-G.; Du, W.-N.; Liu, X.-F.; Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3963.
- [42] Wiscons, R. A.; Goud, N. R.; Damron, J. T.; Matzger, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9044.
- [43] Zhang, H.; Jiang, L.; Zhen, Y.; Zhang, J.; Han, G.; Zhang, X.; Fu, X.; Yi, Y.; Xu, W.; Dong, H.; Chen, W.; Hu, W.; Zhu, D. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1500423.
- [44] Qin, Y.; Zhang, J.; Zheng, X.; Geng, H.; Zhao, G.; Xu, W.; Hu, W.; Shuai, Z.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4093.
- [45] Zhu, W.-G.; Dong, H.-L.; Zhen, Y.-G.; Hu, W.-P. *Sci. China Mater.* **2015**, *58*, 854.
- [46] Wuest, J. D. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 74.
- [47] Sun, L.-J.; Zhu, W.-G.; Yang, F.-X.; Li, B.; Ren, X.; Zhang, X.-T.; Hu, W.-P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 6009.
- [48] Shi, S.; Chen, G. *Nonlinear Optics*, Xidian University, Xi'an, **2012**, p. 2.
- [49] Chen, W.; Zhang, F.; Wang, C.; Jia, M.; Zhao, X.; Liu, Z.; Ge, Y.; Zhang, Y.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2004446.
- [50] Bosshard, C.; Knöpfle, G.; Prêtre, P.; Günter, P. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 1594.
- [51] Zhan, C.; Wang, D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1999**, *15*, 805 (in Chinese). (詹传郎, 王夺元, 物理化学学报, **1999**, *15*, 805.)
- [52] Qian, Y.; Sun, Y.-M.; Liu, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 340 (in Chinese). (钱鹰, 孙岳明, 刘举正, 化学学报, **1998**, *56*, 340.)
- [53] Clays, K.; Persoons, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980.
- [54] Meng, F.-Q.; Fang, C.-S.; Cui, Y.-P.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 384 (in Chinese). (孟凡青, 房昌水, 崔一平, 汪昕, 化学学报, **2000**, *58*, 384.)
- [55] Meredith, G.; David, J. *Macromolecules* **1982**, *15*, 1385.
- [56] Shi, W. *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 483.
- [57] Shi, W. *Opt. Commun.* **2000**, *183*, 299.
- [58] Won, D.-S.; Jung, W.-T.; Lee, J.-Y. *Polym. Bull.* **2009**, *62*, 433.
- [59] Muggli, D. J. *Biomed. Mater. Res.* **1999**, *46*, 271.
- [60] Li, Y.; Li, H. *Chinese Journal of Lasers* **2009**, *36*, 2140 (in Chinese). (李云, 李慧, 中国激光, **2009**, *36*, 2140.)
- [61] Charra, F.; Devaux, F.; Nunzi, J. M.; Raimond, P. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2440.
- [62] Jia, Y.-J.; Guo, B.; Wang, G.-M. *High Power Laser and Particle Beams* **2005**, *17*, 193 (in Chinese). (贾亚杰, 郭斌, 王恭明, 强激光与粒子束, **2005**, *17*, 193.)
- [63] Koscienc, E.; Sanetra, J.; Gonddek, E.; Jarosz, B.; Kityk, I. V.; Ebothe, J.; Kityk, A. V. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **2005**, *61*, 1933.
- [64] Wang, L.-T.; Cui, Y.-P. *Optoelectronic Technology* **2007**, *27*, 231 (in Chinese). (王良涛, 崔一平, 光电子技术, **2007**, *27*, 231.)
- [65] Sun, Y.-X.; Wang, W.-J. *Journal of Jinggangshan University* **2011**, *32*, 33 (in Chinese). (孙彦星, 王文军, 井冈山大学学报, **2011**, *32*, 33.)
- [66] Boterashvili, M.; Lahav, M.; Shankar, S.; Facchetti, A.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11926.
- [67] Wang, Y.; Sun, L.-J.; Wang, C.; Yang, F.-X.; Ren, X.-C.; Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1492.
- [68] Erdelyi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3547.
- [69] Aakeröy, C. B.; Wijethunga, T. K.; Desper, J.; Đaković, M. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2662.
- [70] Carletta, A.; Spinelli, F.; d'Agostino, S.; Ventura, B.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R.; Wouters, J.; Grepioni, F. *Chemistry* **2017**, *23*, 5317.
- [71] Riley, K. E.; Murray, J. S.; Fanfrlik, J.; Rezac, J.; Sola, R. J.; Concha, M. C.; Ramos, F. M.; Politzer, P. J. *Mol. Model.* **2011**, *17*, 3309.
- [72] Zhu, W.-G.; Zheng, R.-H.; Zhen, Y.-G.; Yu, Z.-Y.; Dong, H.-L.; Fu, H.-B.; Shi, Q.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11038.
- [73] Li, A.; Wang, J.; Liu, Y.; Xu, S.; Chu, N.; Geng, Y.; Li, B.; Xu, B.; Cui, H.; Xu, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 30297.
- [74] Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1619.
- [75] Fan, G.; Yang, X.; Liang, R.; Zhao, J.; Li, S.; Yan, D.-P. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 240.
- [76] Yan, D.-P.; Delori, A.; Lloyd, G. O.; Friscic, T.; Day, G. M.; Jones, W.; Lu, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12483.
- [77] Zhang, J.-R.; Yan, J.; Xing, X.-Y.; Zhao, G.-J. *SmartMat* **2021**, *2*, 554.
- [78] Li, S.; Yan, D. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800445.
- [79] Li, S.; Lin, Y.; Yan, D.-P. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2527.
- [80] Thakuria, R.; Nath, N. K.; Saha, B. K. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 523.
- [81] Ostroverkhova, O. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279.
- [82] Khan, A.; Wang, M.; Usman, R.; Sun, H.; Du, M.; Xu, C. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1251.
- [83] Harada, J.; Ohtani, M.; Takahashi, Y.; Inabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4477.
- [84] Wang, Y.; Zhu, W.-G.; Dong, H.-L.; Zhang, X.-T.; Li, R.; Hu, W.-P. *Top. Curr. Chem. (Cham)* **2016**, *374*, 83.
- [85] Park, S. K.; Cho, I.; Gierschner, J.; Kim, J. H.; Kim, J. H.; Kwon, J. E.; Kwon, O. K.; Whang, D. R.; Park, J. H.; An, B. K.; Park, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 203.
- [86] Zhou, Q.; Du, H.; Yu, Y.; Liu, C.; Li, J.; Ren, J.; Ji, Z.; Pang, Z. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 13381.
- [87] Beerepoot, M. T.; Friese, D. H.; Ruud, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5958.
- [88] Gotoh, T.; Kondoh, T.; Egawa, K. *J. Opt. Soc. Am. B* **2020**, *6*, 703.
- [89] Ji, Y.; Jones, C.; Baek, Y.; Park, G. K.; Kashiwagi, S.; Choi, H. S. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2020**, *167*, 121.
- [90] Jalani, G.; Naccache, R.; Rosenzweig, D. H.; Haglund, L.; Vetrone, F.; Cerruti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1078.
- [91] Kim, H. M.; Cho, B. R. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5014.
- [92] Sun, C.-L.; Li, J.; Wang, X.-Z.; Shen, R.; Liu, S.; Jiang, J.-Q.; Li, T.; Song, Q.-W.; Liao, Q.; Fu, H.-B.; Yao, J.-N.; Zhang, H.-L. *Chem* **2019**, *5*, 600.
- [93] Shao, B.; Baroncini, M.; Qian, H.; Bussotti, L.; Di Donato, M.; Credì, A.; Aprahamian, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12323.
- [94] Wang, Y.; Wu, H.; Li, P.; Chen, S.; Jones, L. O.; Mosquera, M. A.; Zhang, L.; Cai, K.; Chen, H.; Chen, X. Y.; Stern, C. L.; Wasielewski, M. R.; Ratner, M. A.; Schatz, G. C.; Stoddart, J. F. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4633.
- [95] Matsukawa, T.; Mineno, Y.; Odani, T.; Okada, S.; Taniuchi, T.; Nakanishi, H. *J. Cryst. Growth* **2007**, *299*, 344.
- [96] Wang, Y.; Zhang, X.; Zhang, X.; Zhou, T.; Cui, Z.; Zhang, K. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 1780.
- [97] Kim, S. J.; Kang, B. J.; Puc, U.; Kim, W. T.; Jazbinsek, M.; Rotermund, F.; Kwon, O. P. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2101019.
- [98] Shin, M. H.; Lee, S. H.; Kang, B. J.; Jazbinsek, M.; Yoon, W.; Yun, H.; Rotermund, F.; Kwon, O. P. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1805257.
- [99] Kobayashi, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2620.
- [100] Watt, W. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 7075.
- [101] Helmchen, F.; Denk, W. *Nat. Methods* **2005**, *2*, 932.
- [102] Kim, H. M.; An, M. J.; Hong, J. H.; Jeong, B. H.; Kwon, O.; Hyon, J.-Y.; Hong, S.-C.; Lee, K. J.; Cho, B. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2231.

- [103] Yang, W.; Chan, P. S.; Chan, M. S.; Li, K. F.; Lo, P. K.; Mak, N. K.; Cheah, K. W.; Wong, M. S. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49, 3428.
- [104] Kim, M. K.; Lim, C. S.; Hong, J. T.; Han, J. H.; Jang, H. Y.; Kim, H. M.; Cho, B. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 364.
- [105] Charier, S.; Ruel, O.; Baudin, J. B.; Alcor, D.; Allemand, J. F.; Meglio, A.; Jullien, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4785.
- [106] Tian, Y. S.; Lee, H. Y.; Lim, C. S.; Park, J.; Kim, H. M.; Shin, Y. N.; Kim, E. S.; Jeon, H. J.; Park, S. B.; Cho, B. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8027.
- [107] Feng, X.; Wang, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2194.
- [108] Kang, D. E.; Lim, C. S.; Kim, J. Y.; Kim, E. S.; Chun, H. J.; Cho, B. R. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 5353.
- [109] Park, H. J.; Lim, C. S.; Kim, E. S.; Han, J. H.; Lee, T. H.; Chun, H. J.; Cho, B. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 2673.
- [110] Ouyang, X.; Zeng, H.; Ji, W. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 14565.
- [111] Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L. *Science* **1998**, 281, 1653.
- [112] Su, X.; Guang, S.; Li, C.; Xu, H.; Liu, X.; Wang, X.; Song, Y. *Macromolecules* **2010**, 43, 2840.
- [113] Pang, X.; Tao, Y.-L.; Zhang, J.-F.; Ren, G.-J. *J. Mol. Struct.* **2023**, 1271, 134079.
- [114] Yan, Z.; Guang, S.; Xu, H.; Liu, X.-Y. *Dyes Pigments* **2013**, 99, 720.
- [115] Hou, X.; Sun, J.; Liu, Z.; Yan, C.; Song, W.; Zhang, H. L.; Zhou, S.; Shao, X. *Chem. Commun. (Camb)*. **2018**, 54, 10981.
- [116] Naoto, S.; Atsushi, H. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 20.

(Cheng, B.)