

短波有机力致发光材料:从紫外到日盲发光

周 艺, 刘京涛, 王瑞丰, 慎明耀*, 于 涛*

(西北工业大学 柔性电子研究院, 陕西 西安 710100)

摘要: 力致发光是材料在机械刺激下将机械能直接转化为光信号的一类独特发光过程, 在应力可视化、结构健康监测、防伪及信息加密等领域具有重要应用潜力。与传统发光方式相比, 力致发光无需外加电源或持续光激发, 特别适用于机械行为的原位监测。然而, 目前绝大多数有机力致发光材料的发射光谱主要集中于可见光区域(400 - 780 nm), 在强背景光环境及高信噪比探测场景中受到明显限制。相比之下, 紫外(200 - 400 nm)力致发光材料, 尤其是发射位于日盲紫外区域(<280 nm)的材料, 由于该波段太阳辐射会被臭氧层强烈吸收, 具有天然低背景、高信噪比和强抗干扰能力等独特优势, 因此在明场应力探测、隐蔽标记及特种传感领域展现出重要应用价值。然而, 实现高效紫外力致发光仍面临较大挑战: 一方面, 分子需具备足够大的能级差以产生短波发射; 另一方面, 机械作用产生的激发态必须发生有效辐射跃迁而非被分子振动或晶格缺陷快速耗散。因此, 紫外有机力致发光材料的构筑需要围绕分子结构、晶体堆积及能量转化机制进行系统设计。本文总结了力致发光波长在(日盲)紫外区的特种有机力致发光材料的产生机制、从可见光向紫外拓展的构筑策略、日盲紫外力致发光的代表性成果与应用, 并对该领域的挑战与未来方向进行了展望。

关键词: 力致发光; 有机材料; 紫外发射; 日盲紫外

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260183

CSTR: 32170.14.CJL.20260183

Short-wavelength Organic Mechanoluminescent Materials: From Ultraviolet to Solar-blind Emission

ZHOU Yi, LIU Jingtao, WANG Ruifeng, SHEN Mingyao*, YU Tao*

(Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710100, China)

* Corresponding Authors, E-mail: iamshenmao@mail.nwpu.edu.cn; iamtyu@nwpu.edu.cn

Abstract: Mechanoluminescence (ML) is a unique luminescent process in which materials directly convert mechanical energy into light signals under mechanical stimulation. It holds significant potential for applications in stress visualization, structural health monitoring, anti-counterfeiting, and information encryption. Unlike conventional luminescence methods, ML operates without external power sources or continuous optical excitation, making it particularly suitable for the in situ monitoring of mechanical behaviors. However, the emission spectra of most currently reported organic ML materials are concentrated in the visible region (400 - 780 nm), which severely limits their utility in environments with strong background light or in scenarios requiring detection with a high signal-to-noise ratio. In contrast, short-wavelength mechanoluminescent (ML) materials emitting in the ultraviolet region (200 - 400 nm), particularly those emitting in the solar-blind ultraviolet region (<280 nm), offer unique advantages, including naturally low background interference, high signal-to-noise ratios, and strong anti-interference capability, because solar radiation in this spectral range is strongly absorbed by the ozone layer. Consequently, these materials show great promise for bright-field stress detection, covert marking, and specialized sensing applications. Nevertheless, achiev-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(62275217); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-JCQN-51); 中央高校基础研究经费; 西北工业大学博士研究生创新基金。

Supported by National Natural Science Foundation of China (62275217); Natural Science Basic Research Programme of Shaanxi (2024JC-JCON-51); Fundamental-Research Funds for the Central Universities, and Innovation Foundation for Doctor Dissertation of Northwestern Polytechnical University.

ing efficient ultraviolet ML remains a formidable challenge. On the one hand, molecules must possess sufficiently large energy gaps to generate short-wavelength emission; on the other hand, the mechanically generated excited states must undergo effective radiative transitions rather than being rapidly dissipated through molecular vibrations or lattice defects. Therefore, the development of short-wavelength organic ML materials requires systematic design involving molecular structure, crystal packing, and energy conversion mechanisms. This review summarizes the generation mechanisms of short-wavelength organic ML materials with emission in the ultraviolet and solar-blind ultraviolet regions, discusses strategies for shifting ML emission from the visible to the ultraviolet region, highlights representative achievements and applications of solar-blind ultraviolet ML, and outlines the challenges and future directions in this field.

Keywords: mechanoluminescence; organic luminescent materials; ultraviolet emission; solar-blind emission

1 引 言

力致发光(mechanoluminescence, ML)是指材料在受到摩擦、压缩、拉伸、弯折、断裂等机械刺激时产生光发射的现象^[1,2]。作为一种能够将机械能直接转化为光信号的独特发光过程,力致发光材料在材料损伤监测、健康监测、应力传感以及防伪加密等领域展现出重要应用潜力^[3-6]。与传统电致发光、光致发光或化学发光相比,力致发光不需要外加电源或持续光激发即可在机械刺激下产生瞬时光信号,因此特别适用于机械行为的原位监测和可视化表达^[7]。近年来,随着智能材料、柔性电子和特种光学探测需求的快速发展,力致发光材料逐渐从基础发光现象研究走向功能化和器件化应用^[8]。

根据材料组成的不同,力致发光材料大体可分为无机力致发光材料、有机力致发光材料以及有机-无机复合力致发光材料^[9]。其中,无机力致发光材料通常具有较高的发光强度、较好的稳定性和较成熟的器件基础,其柔性复合器件化亦取得进展,是当前力致发光研究中的重要组成部分^[10-14]。早在上世纪初,基于 ZnS:Mn 等无机材料的传统力致发光体系已被广泛研究,相关无机材料(包括力致发光、光致变色等体系)亦在信息存储领域有所探索^[15],然而,无机体系也常面临组成复杂、加工柔性不足、波长调控依赖掺杂离子以及与柔性基底兼容性有限等问题^[16-18]。相比之下,有机力致发光材料具有分子结构明确、化学修饰灵活、发光颜色可调、质轻柔性、易于加工以及与聚合物基体兼容性较好等优势^[19-21]。通过合理的分子设计、晶体工程和聚集态调控,有机分子能够在机械刺激下实现从分子构象变化、晶体破裂、电荷分离到激发态发光的一系列能量转换过程,为构

筑新型机械响应发光材料提供了丰富的设计空间^[22]。

然而,目前绝大多数有机力致发光材料的发射光谱集中于可见光区域(400 - 780 nm),尤其是蓝光、绿光和红光力致发光体系^[23-28]。此类材料在可视化传感和防伪显示方面具有直观优势,但在强背景光环境、高信噪比探测以及特殊光学应用场景中仍存在一定限制^[29]。相比之下,短波有机力致发光材料,尤其是发射波长位于紫外和日盲紫外区域的力致发光材料,具有更为特殊的应用价值。紫外发射通常对应更高能量的激发态,其实现不仅要求分子具有较大的能隙和稳定的高能发射中心,还需要材料在机械作用过程中有效抑制非辐射衰减^[30]。对于有机体系而言,由于分子间相互作用、聚集态猝灭、晶体缺陷以及高能激发态稳定性等因素的影响,实现高效、稳定且可重复的紫外光致发光仍然具有较大挑战。

近年来,研究者围绕有机力致发光的短波化开展了一系列探索,部分研究已经开始关注日盲紫外光致发光材料的构筑,并展示出其在高背景环境下机械信号识别和自供能光学传感方面的潜力^[31]。这些进展表明,有机力致发光材料的研究正在从传统可见光显示逐渐拓展到紫外探测、日盲成像和特种传感等更具挑战性的方向。

基于此,本文围绕有机力致发光材料的短波化设计与应用展开综述。首先,简要介绍有机力致发光的产生机制和材料设计基础;随后,总结有机力致发光从可见光向紫外区域发展的主要策略,包括分子结构调控、晶体工程、聚集态调控和复合体系构筑等;之后,进一步重点讨论日盲紫外光致发光材料的研究进展、设计难点及潜在应用;最后,对该领域目前存在的问题和未来发展方向

进行展望。通过对代表性文献的归纳和比较, 本文旨在为短波有机力致发光材料的分子设计、性能优化和潜在应用提供参考。

2 有机力致发光产生机制

有机力致发光的产生机制复杂多样, 目前研究较为深入的包括以下几种:

2.1 压电效应机制

压电效应机制是解释有机及无机晶体力致发光现象的经典物理模型, 其核心在于晶体结构对称性的破缺。当材料结晶于非中心对称空间群时, 在外部机械刺激(如摩擦、挤压或断裂)作用下, 晶格发生形变导致晶胞内正负电荷中心发生相对位移, 从而在断裂界面处产生瞬态强电场; 该电场足以击穿周围气体分子(如氮气)产生紫外光放电, 进而激发晶体中的发光中心, 使电子从基态跃迁至激发态, 最终通过辐射跃迁回到基态并释放光子, 即产生力致发光^[32]。

压电效应机制最早由 Jeffrey I. Zink 通过对六苯基碳二磷烷等经典 ML 化合物的系统研究提出^[33], Chandra 团队后续发展了断裂力学与 ML 关系的理论框架^[34]。近年来, 研究者逐渐认识到, 压电效应需与分子层面的堆积特征相结合, 方能全面揭示有机 ML 的本质。李振教授及其团队通过系统统计大量纯有机 ML 化合物的晶体学数据发现, 绝大多数 ML 活性材料确实结晶于非中心对称空间群, 这为压电效应机制提供了有力的实验支撑。然而, 该机制并非普适性理论——例如纯碳氢化合物四(4-乙炔基苯基)乙烯(TETPE)虽属于中心对称空间群 C_2 , 却仍表现出明亮的 ML 活性, 表明压电效应仅是有机 ML 的激发途径之一而非唯一途径^[35]。单晶结构分析表明, TETPE 分子在晶格中采取中心对称排列(如图 1 所示), 其力致发光活性无法通过传统压电效应机制解释, 这为发展新的激发机制提供了重要线索。

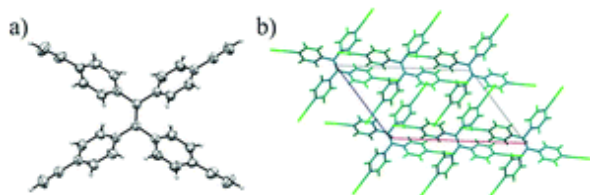


图 1 (a) TETPE 晶体的 ORTEP 图。(b) TETPE 的晶胞^[35]

Fig. 1 (a) ORTEP diagram of the TETPE crystal. (b) Unit cell of TETPE.^[35]

2.2 分子堆积与分子间相互作用机制

分子堆积与分子间相互作用机制是李振教授及其团队提出的核心创新观点, 标志着有机 ML 研究从宏观物理视角向分子聚集态化学视角的重要转变。该机制认为, 有机 ML 的本质是“分子聚集态的光物理响应”, 即具有 ML 活性的有机发光体通常具备刚性芳香骨架和紧密/互锁的分子堆积模式, 分子间存在强的非共价相互作用力(如 $C-H \cdots \pi$ 相互作用、 $C-H \cdots O$ 相互作用、氢键、卤键等)。这种紧密堆积在机械刺激下能够有效抑制分子滑移防止激发态能量通过分子间相对运动以非辐射途径耗散, 从而为辐射跃迁创造有利条件^[36]。

该机制得到了多个实验体系的验证。以 TMPE 多晶型体系为例, C_p 型晶体因具有更刚性的分子构象和更强的分子间氢键网络而表现出优异 ML 活性, 而 C_c 型晶体堆积松散、分子易滑移, 则完全无 ML 活性^[37]。更具代表性的是李振团队报道的咪唑酰胺衍生物 CAC 系列——通过精准调控烷基链长度, 该团队首次发现了 ML 的“奇偶效应”: 偶数碳链(CAC-2, 4, 6, 8)能够形成交联氢键网络, 有效抑制非辐射跃迁; 而奇数碳链(CAC-3, 5, 7)仅形成孤立二聚体, 缺乏有效的分子间氢键相互作用, 故无 ML 活性。单晶结构解析清晰地展示了这种差异(如图 2 和图 3 所示): 偶数碳链化合物通过 $C-H \cdots O$ 相互作用形成三维交联网络, 而奇数碳链化合物仅形成孤立的分子对。这一发现深刻揭示了分子间相互作用网络对 ML 的决定性作用, 也为理性分子设计提供了新的思路^[38]。

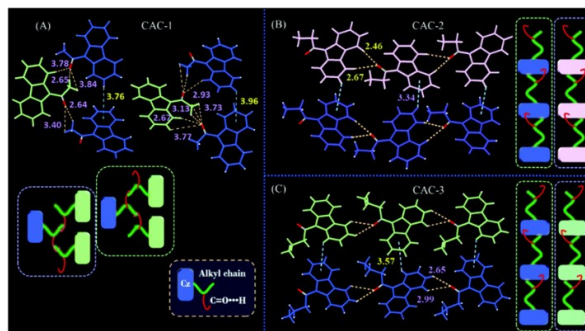


图 2 CAC-1(A)、CAC-2(B)和 CAC-3(C)单晶结构中分子聚集体间的分子间相互作用。^[38]

Fig. 2 Intermolecular interactions within the molecular aggregates of CAC-1(A), CAC-2(B), and CAC-3(C) single crystals.^[38]

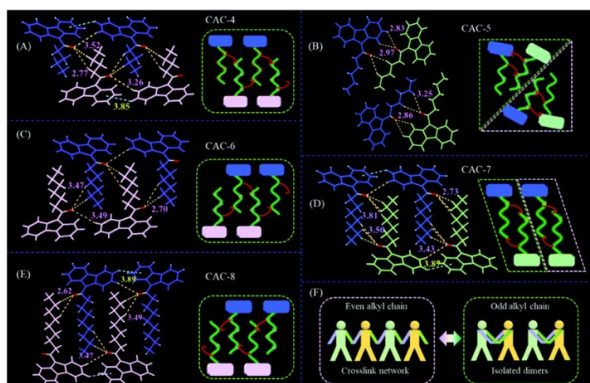


图3 CAC-4 (A)、CAC-5 (B)、CAC-6 (C)、CAC-7 (D)和CAC-8 (E)单晶结构中分子聚集体间的分子间相互作用。(F)在奇数和偶数晶体中分子堆积示意图。^[38]

Fig. 3 Intermolecular interactions within the molecular aggregates of CAC-4 (A), CAC-5 (B), CAC-6 (C), CAC-7 (D), and CAC-8 (E) single crystals. (F) Schematic illustration of molecular packing in odd and even crystals.^[38]

2.3 分子构象转变机制

分子构象转变机制揭示了柔性有机分子在机械刺激下发生的动态结构变化及其对发光性能的调控规律。该机制适用于分子中含有可旋转或翻转的柔性基团(如吩噻嗪、四苯乙烯等)的体系。

在持续机械力作用下,这些柔性基团发生构象转变,导致分子的前线分子轨道(HOMO-LUMO)能隙发生显著变化,进而引起发光颜色或强度的动态响应^[39]。

李振教授及其团队报道的吩噻嗪衍生物FCO-CzS是该机制的典型代表^[39]。吩噻嗪基团具有准轴向(quasi-axial)和准平伏(quasi-equatorial)两种稳定构象:前者因分子扭曲程度较大、共轭效应较弱而呈现较大能隙,发射蓝光;后者分子平面性更好、共轭效应增强、能隙减小,发射黄光。在持续机械研磨过程中,FCO-CzS的构象逐渐从准轴向向准平伏转变,导致ML光谱发生连续红移,宏观上观察到发光颜色从蓝色经白色最终变为黄色。如图4所示,时间分辨力致发光光谱清晰记录了这一动态演变过程,为分子构象转变机制提供了直接的实验证据。这种时间依赖的动态ML现象首次证明了力致发光性质具有高度的分子构象依赖性。此外,F原子的引入增强了分子间相互作用并降低了非辐射衰减速率,对光致发光和ML均有促进作用。该机制不仅丰富了ML的物理内涵,也为开发具有应力记忆或时间分辨功能的智能发光材料奠定了理论基础。

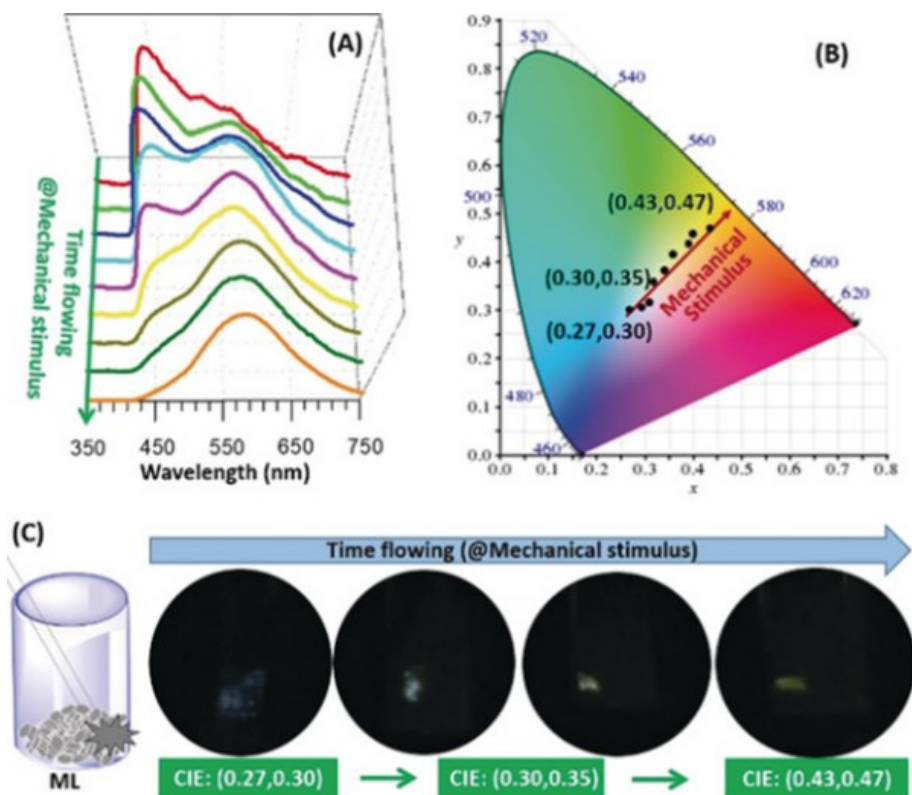


图4 FCO-CzS基于分子构象转变机制的力致发光图^[39]

Fig. 4 Mechanoluminescence of FCO-CzS based on a molecular conformation transition mechanism^[39]

2.4 静电电子相互作用机制

静电电子相互作用机制是对传统压电效应机制的重要补充, 特别适用于解释结晶于中心对称空间群但仍具有 ML 活性的有机化合物。该机制的核心在于: 即使晶体整体不具有宏观压电效应, 分子中特定富电子基团之间的局域静电相互作用仍可在机械断裂过程中产生激发态^[35]。

李振教授及其团队报道的纯碳氢化合物 TETPE 为这一机制提供了关键实验证据^[35]。TETPE 的单晶属于中心对称空间群 $C2$, 按传统压电效应理论不应产生 ML。然而, TETPE 分子末端含有 sp 杂化的炔基 ($-C\equiv C-H$), 根据杂化轨道理论, sp 杂化碳的电负性在碳的各种杂化状态中最高。因此, TETPE 分子中丰富的炔基提供了高电子密度区域。在晶体断裂过程中, 这些富电子基团之间的静态电子相互作用被急剧改变, 足以产生局部电场或直接的电子激发, 从而引发 ML。这一发现打破了“纯有机 ML 必须依赖非中心对称晶体和压电效应”的传统认知, 证明通过调控分子内电子分布同样可以开发新型 ML 材料, 显著拓展了有机 ML 材料的设计空间。

显然, 根据上述四种机制, 目前有机力致发光波长向紫外区发展仍存在巨大挑战。首先, 从压电效应机制看, 紫外发射需要更大的激发能量, 而有机晶体在机械断裂时产生的压电场强度有限, 难以提供足以驱动宽带隙跃迁的高能量激发; 其次, 从分子堆积与相互作用机制看, 紧密堆积虽能抑制非辐射跃迁, 但分子间强相互作用 (如 $C-H\cdots\pi$ 、氢键) 易导致激发态稳定化, 使发射红移, 同时刚性堆积限制了分子振动自由度, 反而可能促进低能激发态的形成; 然后, 从分子构象转变机制看, 柔性基团在机械力作用下的构象调整通常使分子平面性增加、共轭效应增强, 导致 HOMO-LUMO 能隙减小, 发射波长红移而非蓝移; 最后, 从静电电子相互作用机制看, 富电子基团间的相互作用主要涉及 π 电子或杂原子孤对电子, 其能级差本身较小, 难以产生高能紫外光子。

3 近紫外有机力致发光材料的构筑策略与研究进展

有机力致发光材料的研究早期主要集中于可见光发射区域。近年来, 随着对短波发光机制理解的深入, 有机力致发光逐渐向近紫外 (300 -

400 nm) 乃至日盲紫外 (< 280 nm) 区域拓展。实现这一波长蓝移涉及分子结构、晶体堆积、聚集态及复合体系等多层面的协同调控。

3.1 分子结构调控

分子能级结构是决定发射波长的内在基础, 但向紫外甚至日盲紫外区域的波长拓展, 不仅需要保持短共轭结构^[40]或引入吸电子基团^[38]来增大能隙, 更依赖于晶体堆积对激发态衰减路径的精准调控^[41]。咔唑单元因其刚性平面结构和较大的本征能隙^[42], 成为构建短波发射中心的重要平台, 而其周边的化学修饰 (如引入烷基链) 则可通过调控分子间相互作用, 有效抑制非辐射跃迁, 从而实现高效的短波力致发光。

2017 年, 唐本忠院士及其团队将咔唑发光核心与胆固醇片段连接, 得到咔唑-胆固醇衍生物。该分子同时具有近紫外/深蓝力致荧光、可调室温磷光以及多晶型行为。在机械刮擦下, 分子发射约 385~390 nm 的近紫外光; 胆固醇片段通过空间位阻调控分子堆积, 抑制非辐射衰减, 咔唑单元则作为高能发射中心确保短波发射。值得注意的是, 该分子的晶型和构象决定了室温磷光 (room temperature phosphorescence, RTP) 是否开启, 但 ML 在不同固态中均可观察, 表明机械激发过程对晶体破裂和局部堆积更为敏感^[41]。由于该近紫外 ML 可与绿色、黄色、红色荧光染料吸收重叠, 该咔唑-胆固醇衍生物可作为能量供体实现多色力致发光, 在力触发显示和防伪发光材料领域展现出应用潜力。

除咔唑外, 三联吡啶骨架为 ML 的短波化提供了又一思路。池振国团队及其合作者设计了一种基于三联吡啶的衍生物 BP-TPY, 其力致发光波长位于 372 nm^[40]。该材料具有多态发光特征: 溶液和固态均能发光, 且 ML 光谱与光致发光光谱 (368 nm) 几乎完全一致, 表明不同激发模式下处于相同的激发态。该晶体属于非中心对称的压电空间群, 分子间存在强烈的相互作用, 有助于抑制非辐射跃迁。值得关注的是, 该材料是少数已知的具有非聚集诱导发光活性且发射近紫外的有机 ML 材料, 为理解力致发光机制提供了重要理论依据。由于近紫外光能有效激发其他荧光掺杂剂, BP-TPY 可作为主体通过原位能量传递产生各种可见光, 从而扩展力致发光的颜色范围。

上述研究主要围绕刚性芳香骨架展开,而环硼酸酯化反应为卟啉衍生物的晶体堆积调控提供了新途径。杨文君教授及其团队将4-(卟啉-9-基)苯基硼酸与二元醇环酯化,获得EE分子^[43]。该分子尺寸较小、结构规整、容易结晶,其晶体属于压电 *Cc* 空间群,研磨时产生约372 nm的蓝色力致发光。ML光谱与荧光光谱基本匹配,表明机械激发主要产生 S_1 态发射,源于机械断裂诱导的电荷分离和复合过程,而非室温力致磷光。晶体中 $C-H \cdots \pi$ 和 $C-H \cdots O$ 等弱相互作用有助于锁定分子构象、抑制非辐射弛豫,使机械能更有效地转化为光信号。EE分子是筛选有机 RTP/ML材料的一种简洁分子设计范例,由于发射位于近紫外区,其还可作为力致发光基质,通过掺杂不同荧光染料实现全色 ML 发射。

除此之外,在2018年的一项研究中,池振国教授的团队及其合作者通过引入柔性烷基链,获得 *N*-卟啉衍生物 Cz-alkyl-6,其力致发光波长为375 nm^[42]。该材料具有极低的发光压力阈值,最显著的特征是具有原位太阳能可再生性。晶体破碎后,在阳光下照射约60秒即可原位重结晶恢复发光性能,且可重复数百次,解决了传统有机力致发光材料一次性使用且难以回收的难题。图5展示了其太阳能再生循环过程,即晶体从破碎到光诱导重结晶恢复的完整路径,为理解其可重复性机制提供了直观依据。通过掺杂不同有机染料,研究人员还可实现从蓝光到红光甚至白光的全彩调控,应用涵盖大面积夹层式器件、可视化的手写动态监控、彩色压电显示以及高灵敏度的光学传感器(如指纹触控、气流传感)等领域。

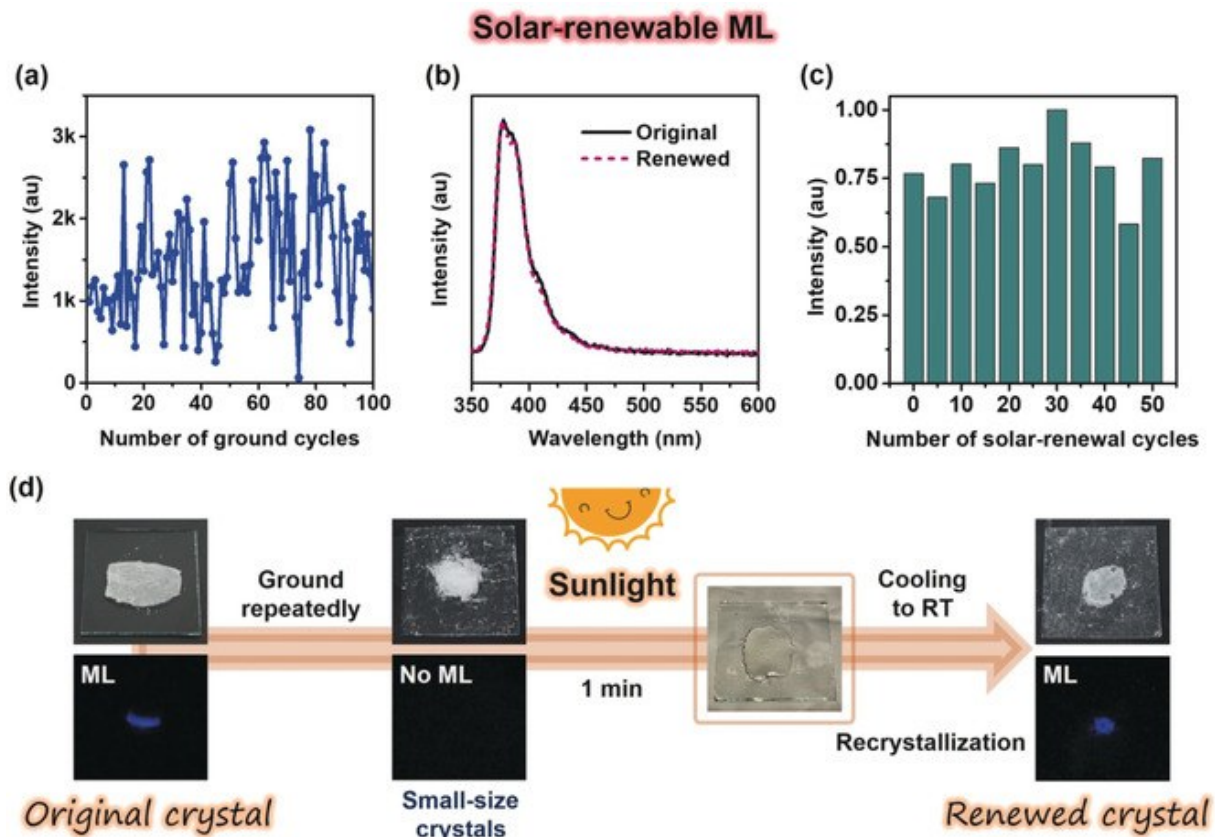


图5 太阳能再生的“循环”图^[42]

Fig. 5 Schematic diagram of solar-regenerated "cycle"^[42]

上述研究通过精准调控分子骨架、引入功能基团或改变侧链结构,实现了近紫外发射。图6展示了代表性的有机力致发光分子的化学结构,涵盖卟啉衍生物(CAC-R、Cz-alkyl-6)、三联吡啶类(BP-TPY)、四苯乙烯类(mm-TPE(PI)₂、*o*-TPF)、三苯胺类(FCO-TPA、TTPA-CHO)以及日盲紫外分

子(DPO3C)等。这些分子分别通过刚性平面骨架、吸电子基团引入或共轭长度调控等策略,实现了力致发光从可见光到紫外区域的波长拓展。

3.2 晶体工程

晶体堆积模式直接决定机械能向光能的转化效率^[44-46]。非中心对称空间群有利于压电效应的

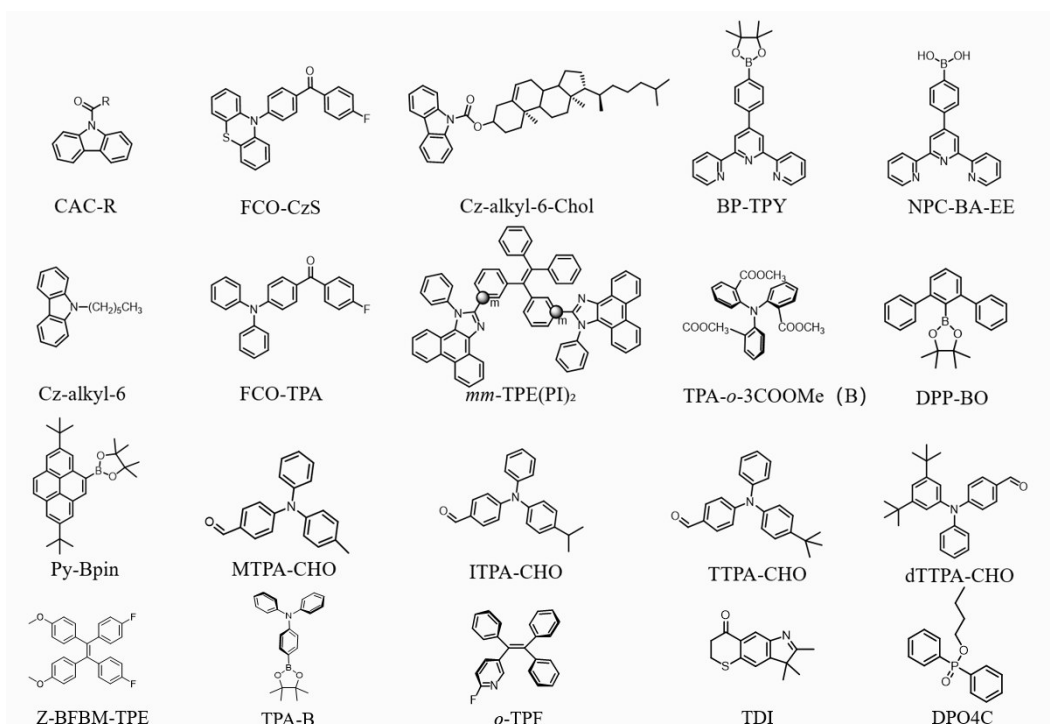


图6 代表性有机短波力致发光分子的化学结构

Fig. 6 Chemical structures of representative short-wavelength organic mechanoluminescent molecules.

产生,而紧密的分子间相互作用则可抑制非辐射跃迁^[44, 45]。与分子结构调控关注“设计什么样的分子”不同,晶体工程更关注“让分子以特定方式堆积”^[46],二者相辅相成,共同决定材料的最终ML性能。

非中心对称空间群是实现高效ML的结构基础。李振教授及其团队报道的FCO-TPA分子晶体属于非中心对称 $Pna2_1$ 空间群,轻微研磨即可产生约472 nm的蓝色ML,亮度达到日光下可见^[44]。该分子的发光机制并非单纯依靠普通荧光,而是将D-A分子中的杂化局域与电荷转移激发态与晶体堆积协同利用:局域激发成分保证较高辐射效率,电荷转移成分有利于高位三重态向 S_1 的反系间窜越,从而提高机械断裂后产生激子的利用率。其晶体中大量C-H \cdots O与C-H \cdots F弱接触锁定堆积,减少非辐射耗散。该分子适合作为日光可读的应力/裂纹可视化材料,也可拓展到防伪图案和力响应光学标签领域。

然而,空间群对称性并非决定ML的唯一因素,连接位点调控为ML性能优化提供了新思路。2018年,李振团队设计了一对异构体,将经典聚集诱导发光单元四苯乙烯与大平面菲并咪唑片段连接起来,扩大了四苯乙烯类有机ML分子的 π 共轭体系^[45]。研究发现,间位连接的mm-TPE(PI)₂

具有力致发光活性(约445 nm),而对位类似物无ML。间位连接打断部分共轭,分子构型更扭曲,固态样品在室温下重刮即可发出肉眼可见的蓝色ML,甚至在日光下也能观察到;其ML峰位相比原始粉末和晶体的光致发光峰(405/417 nm)有一定红移。晶体中菲并咪唑片段的近垂直堆积及C-H \cdots N/C-H \cdots π 相互作用共同抑制滑移和非辐射通道。该体系表明ML性能不只由是否非中心对称决定,分子构型与堆积的协同作用至关重要,可作为蓝光力响应材料,也为通过连接位点调控堆积和ML性能提供了设计依据。

同一分子的不同晶型可能表现出截然不同的发光行为,这一现象为理解ML与RTP的竞争关系提供了独特视角。基于此,2019年,李振教授及其团队发现TPA-o-3COOMe的晶型B具有力致发光活性(452 nm),但无可见RTP;晶型A则表现出明显RTP(寿命33 ms),却无可见力致发光^[46]。晶型B具有不均匀的堆积模式,易于机械断裂产生电荷积累;晶型A的紧密规则堆积有利于抑制非辐射跃迁产生磷光。如图7所示,两种晶型的单晶结构揭示了其本质差异:晶型B具有不均匀的堆积模式,易于机械断裂产生电荷积累;晶型A的紧密规则堆积有利于抑制非辐射跃迁产生磷光。该工作首次在同种分子的同质多晶中实现了

ML与RTP的分离,为理解这两种发光形式的内在机制提供了明确模型。这一发现对智能发光材料的设计具有重要指导意义:通过调控分子堆积,如

从晶型A的紧密堆积转变为晶型B的错位堆积,可以定向设计出具有特定发光功能(如高灵敏度应力传感或长余辉显示)的有机晶体材料。

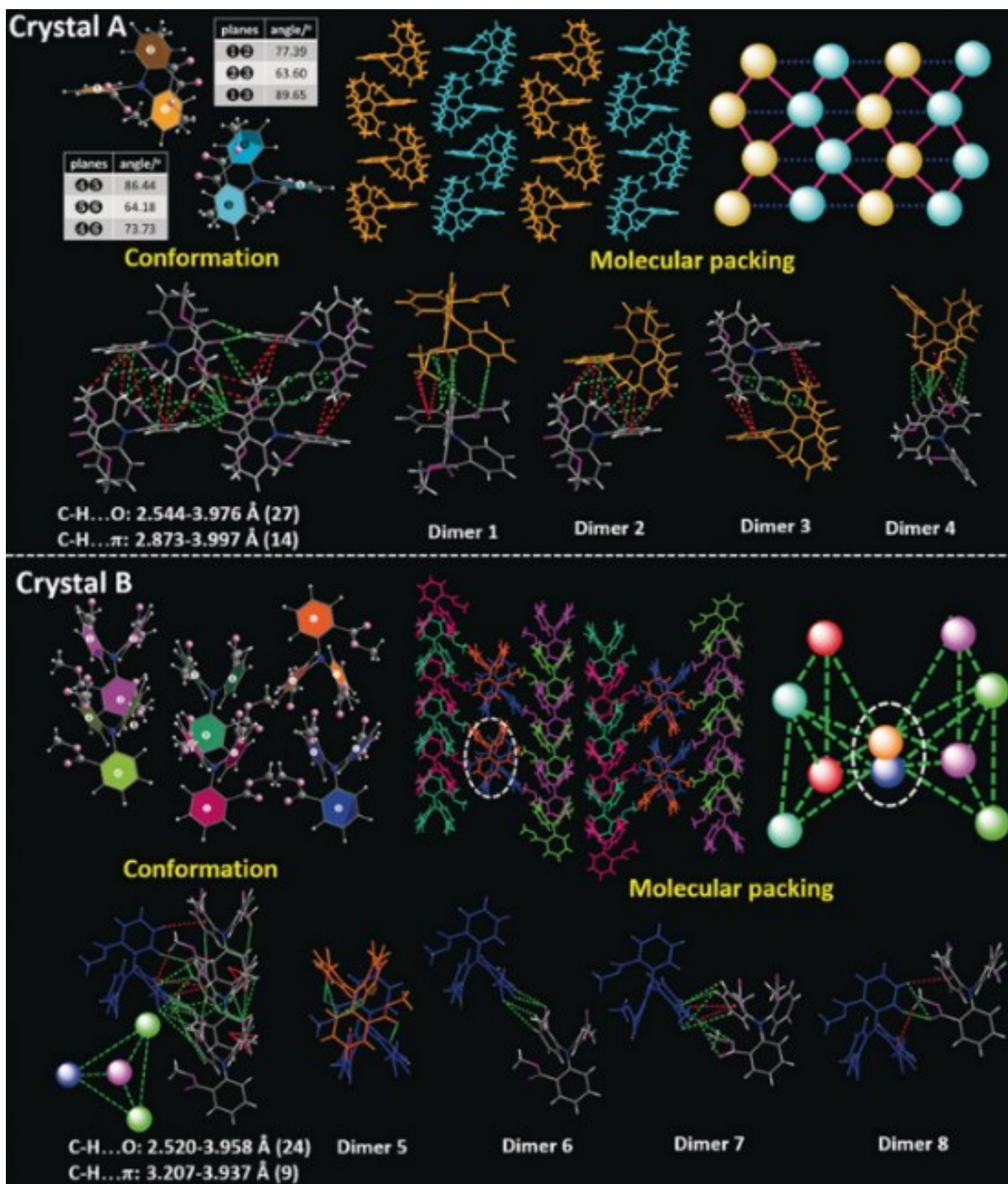


图7 晶体A和晶体B的分子构象、堆积模式及分子间相互作用^[46]

Fig. 7 Molecular conformations, packing modes, and intermolecular interactions of Crystal A and Crystal B.^[46]

此外,分子间相互作用不仅影响非辐射跃迁,还可通过调控系间窜越(intersystem crossing, ISC)效率开辟新的激发态发射途径。2017年,李振教授及其团队报道了首例具有荧光-磷光双发射特

性的AIE型力致发光分子DPP-BO^[47],这一开创性工作首次在单组分纯有机材料中实现了室温力致磷光,打破了有机力致发光仅限于荧光发射的传统认知,为理解机械激发下的激发态动力学提供

了全新的研发思路。其单晶分析揭示晶胞内存在强/弱两种耦合模式的分子对: 强耦合分子对中 O 原子与相邻分子苯环形成的 C-H \cdots O 相互作用显著增强了 S₁→T_n 的 ISC 跃迁, 理论计算证实强耦合模式下存在四条能量差小于 0.15 eV 的 ISC 通道, 使 DPP-BO 在机械研磨下同时产生~350 nm 的荧光和~450 nm 的磷光, 后者在 77 K 下寿命长达 2.2 s。该工作首次在单组分有机 ML 材料中实现了室温力致磷光, 证明了通过精准调控分子间耦合强度可在聚集态层面调控激发态弛豫路径。

上述研究揭示了分子间相互作用对激发态途径的调控作用, 但此类相互作用如何与分子几何特征协同以突破传统结构限制仍需探索。长期以来, 高亮度的有机 ML 被扭曲结构和 AIE 特性主导, 平面分子因聚集诱导猝灭效应被认为难以实现高效 ML。2018 年, 李振教授及其团队基于苊类分子的特殊堆积行为, 首次证明平面分子同样可获得高亮度的 ML^[48]。其中, Py-Bpin 的晶体呈独特二维人字形堆积(呈端面-边面排列, 二面角为 34.5°), 强 C-H \cdots O 相互作用抑制了分子滑移和非辐射耗散, 而弱分子堆积避免了低能激基缔合物陷阱态。该分子在日光研磨下可以产生明亮的双通道 ML, 表现出~404 nm 单体与~470 nm 激基缔合物发射, 是首例兼具力致变色和力致发光活性的平面分子。

晶体工程通过空间群、连接位点和多晶型等手段优化了堆积模式, 但现有策略多聚焦于定性筛选, 缺乏堆积参数与 ML 性能的定量构效关系。建立可量化的结构-性能关联模型, 实现 ML 活性的精准调控, 是该领域亟待解决的关键问题。基于此, 雷自强教授及其团队从烷基位阻调控角度给出了解决思路。该团队在三苯胺骨架上引入不同位阻的烷基取代基, 系统研究了位阻效应对聚集态及 ML 性能的影响规律。其中, TTPA-CHO 在仅 0.1 N 的极低机械力下即可产生明亮 ML, 发射波长 480 nm, 为目前灵敏度最高的有机 ML 材料之一^[49]。单晶分析表明, 适当的烷基位阻形成了顾机械激发与非辐射抑制的堆积构型, 且修正了“越紧密 ML 越强”的认知——适度分子间距更有利于晶格形变与电荷分离。基于其超灵敏特性, 团队构建了力触发信息加密装置。该研究为晶体工程理性设计高灵敏度 ML 材料提供了可量化的结构调控参数。

从位阻效应到电子效应, ML 定量构效关系的构建逐渐深入。2019 年, 李振教授及其团队基于 E/Z 异构体偶极矩差异的经典原理, 设计了一系列氟取代四苯乙烯异构体^[50], 阐明了分子偶极矩对分子间相互作用的调控作用, 进而建立了其与 ML 亮度之间的构效关系。Z-BFBM-TPE 因甲氧基与氟原子同侧排列而具有最大偶极矩, 其晶体中形成 18 种 C-H \cdots F、12 种 C-H \cdots O 和 15 种 C-H \cdots π 相互作用, 远多于 E 异构体; 强相互作用网络使晶体研磨后仍保持结晶性, 产生明亮的日光可见 ML, 发射波长~425 nm。相反, E-BFBM-TPE 因偶极矩最小、相互作用最弱, 晶体易碎且完全无 ML 活性。在该研究中, 团队提出了“氟原子策略”, 可增强相互作用、增大偶极矩并保持 AIE 特性, 为短波 ML 材料平衡激发态稳定性与机械能转化效率提供了解决思路。

晶体工程通过调控空间群对称性、连接位点和多晶型等手段, 有效优化了分子堆积模式。此外, 烷基位阻调控为建立可量化的结构-性能关联提供了新思路, 修正了“堆积越紧密 ML 越强”的传统认知。然而, 现有策略多聚焦于刚性晶体体系的静态堆积优化, 对于含有柔性基团的有机分子, 聚集态结构在机械刺激下可能发生动态变化, 从而产生传统静态 ML 无法实现的时域可调谐特性。如何充分利用聚集态的动态响应特征, 并进一步通过复合体系设计拓展 ML 的功能维度, 成为该领域的前沿发展方向。

3.3 聚集态调控与复合体系构筑

聚集态结构决定激发态的衰变途径。刚性主体晶体不仅能够通过压电效应将机械能转化为激子能量, 还能通过紧密的分子间相互作用限制客体分子的非辐射跃迁^[51]。此外, 单一 ML 分子难以同时满足短波发射、高效率、多色可调等需求^[40], 主客体掺杂等复合策略为此提供了有效解决方案。

单一发光分子往往功能有限, 而主客体复合体系通过能量传递实现了性能的显著拓展。基于 EE^[43]、BP-TPY^[40]等近紫外 ML 基质, 掺杂荧光染料可实现全色 ML 发射^[38]。董宇平教授及其团队构建的 RTP/ML 双功能体系更具特色: 光激发下显示长寿命黄色磷光(>200 ms, >30%), 力激发下显示蓝色荧光(419~444 nm)^[51]。该体系利用磷光寿命差异和力致发光特性, 可实现多级防伪(如光照与摩擦响应不同)和数据加密(利用余辉时间差显

示不同图案)。该主客体体系的防伪演示(如图8所示)展示了其在多级信息加密中的应用潜力:光激发与力激发可分别呈现不同的发光图案,两种模式相互独立又互补。机理研究表明,在磷光过

程中,主体协助客体进行系间窜越;在力致发光过程中,主体晶体的压电效应产生能量并转移给客体。该研究阐明了主客体能量传递的双重机制,为设计多功能发光材料提供了新策略。

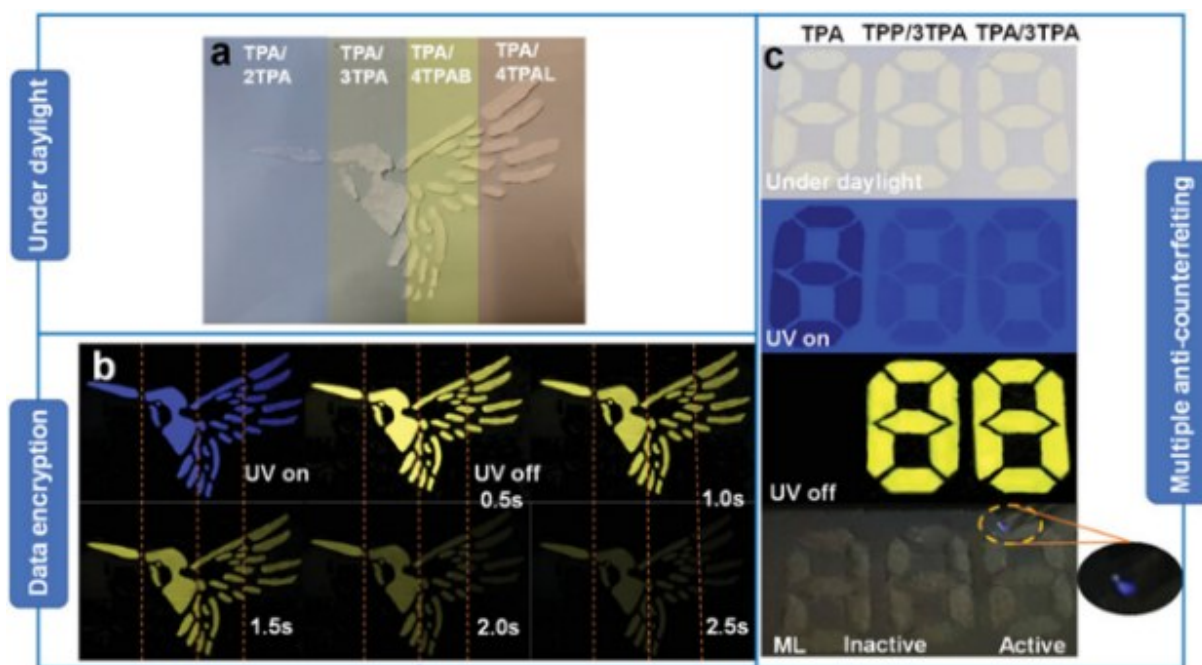


图8 主客体复合的“防伪演示”图^[51]

Fig. 8 Schematic diagram of "anti-counterfeiting demonstration" based on host-guest composites^[51]

此外,将光响应特性与ML相结合,亦是一种新型设计思路。2023年,黄维院士、于涛教授及其研发团队创新性地通过赋予有机力致发光分子可逆光致变色特性,成功构建了有机光开关力致发光材料 *o*-TPF。该晶体是一种含氟四芳基乙烯衍生物,旨在将光致变色与力致发光特性集成于一体。结晶态的 *o*-TPF 展现出明亮的蓝色力致发光(发射峰位于 453 nm)及显著的光致变色性,其颜色可从白色急剧转变为紫红色,且力致发光特性可随光致变色过程实现便捷的“开-关”可逆调控。为深入阐明光开关力致发光的内在机制,研究团队系统开展了光物理研究、单晶结构分析和密度泛函理论计算。研究揭示, *o*-TPF 独特的光可切换力致发光特性主要归因于光致变色过程中 *o*-TPF 与光致变色产物 *c*-TPF 之间偶极矩的可逆性变化,这一分子层面的结构转变赋予了材料高稳定性与优异的可重复性^[52]。基于此材料特性,团队进一步开发了一种光控限域应力传感装置,可通过掩模版和紫外光预先得应力监测范围,实现了高分辨率的靶向应力检测,为智能传感领域提供了全新的技术路径。

除光开关特性外,将机械响应与光诱导发光调控相结合,亦可实现更为丰富的功能集成。2019年,李振团队报道了一类三苯胺衍生物 TPA-B,首次在单一有机分子中同时实现了明亮 ML 和可逆光诱导 RTP^[53]。该分子具有非中心对称结构,其晶体中独特的“咬合堆积”模式通过强 C-H \cdots O 和 C-H \cdots π 相互作用维持结构刚性,使晶体在研磨后衍射峰位置基本保持不变,ML 在日光下依然明亮。更为独特的是,持续 UV 照射可诱导苯环间二面角微小增大,分子间距离缩短,从而增强 ISC 并稳定三线态,使 RTP 寿命从 5.32 ms 大幅增至 211.13 ms,静置 100 min 后可完全恢复。该工作为设计具有多刺激响应特性的智能 ML 材料提供了重要思路。

上述聚集态调控策略虽拓展了 ML 功能维度,但涉及复杂的多组分界面工程,制备流程繁琐。探索更为简洁高效的性能调控途径,成为该领域的重要发展方向。马骧教授及其团队报道的疏杂色满酮衍生物 TDI 为此提供了新思路。该分子虽具平面共轭结构,却因独特的堆积模式在刮擦下发出明亮蓝色 ML,发射波长约 420 nm^[54]。其特征在于对

O-H 氢键供体的选择性响应: 在含羟基溶剂中, 发射波长红移至约 470 nm 且强度增强。这种氢键依赖的调控机制无需额外掺杂或光响应基团, 仅通过环境溶剂处理即可实现发光性能的可逆切换, 显著简化了材料设计流程。基于该特性, TDI 可实现溶剂触发的信息加密。此外, 其高效 ML 性能也表明平面共轭分子在适当堆积下同样可获得优异 ML 活性, 拓展了有机 ML 分子的结构选择范围。

聚集态调控与复合体系构筑通过能量传递、光响应耦合及氢键微环境调控等策略, 显著拓展了近紫外有机力致发光材料的功能维度。这些研究不仅为理解 ML 的物理机制提供了新视角, 也为开发具有时域响应、多级防伪和智能调控等特

性的新一代发光材料奠定了实验基础。值得注意的是, 基于氢键等超分子相互作用的调控策略无需复杂的多组分掺杂, 为简化制备流程提供了新思路。但是未来如何在保持材料性能的同时进一步提升界面相容性与工艺可重复性, 仍是该方向需要深入探索的课题。

综上所述, 近紫外有机力致发光材料的研究已从早期的可见光发射体系逐步拓展至 300 - 400 nm 区域, 涵盖咪唑衍生物、三联吡啶、环硼酸酯、三苯胺及四苯乙烯等多种分子骨架。表 1 系统总结了代表性近紫外有机力致发光分子的光物理参数与应用特性, 以便读者直观比较不同分子设计策略的波长调控效果及功能导向。

表 1 代表性短波有机力致发光分子的各项性质

Tab. 1 Properties of representative short-wavelength organic mechanoluminescent molecules

| 分子 | 光致荧光发射波长 (nm) | 力致荧光发射波长 (nm) | 荧光寿命 (ns) | 应用领域 | 参考文献 |
|--------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|------|
| CAC-2 | 350, 370 | ~370 | 9.19 | 多色 ML(掺杂染料) | [38] |
| CAC-4 | 342, 369, 389 | 370, 354 | 10.40 | 多色 ML(掺杂染料) | [38] |
| CAC-6 | 350, 370 | 370, 354 | 5.39 | 多色 ML(掺杂染料) | [38] |
| CAC-8 | 349 | 349 | 6.51 | 多色 ML(掺杂染料) | [38] |
| FCO-CzS | 434 | 449, 570 | 0.5 | 光开关、信息加密 | [39] |
| Cz-alkyl-6-Chol-1C-1 | 390 | 390 | 6.14 | 信息加密 | [41] |
| Cz-alkyl-6-Chol-1C-2 | 385 | 385 | 6.89 | 信息加密 | [41] |
| BP-TPY | 368 | 372 | 1.9 | 应力传感、防伪 | [40] |
| NPC-BA-EE | 372 | 372 | - | 防伪、信息存储 | [43] |
| Cz-alkyl-6 | 375 | 375 | - | 生物应力可视化 | [42] |
| FCO-TPA | 470 | 472 | 5.89 | 压力传感、防伪 | [44] |
| mm-TPE(PI) ₂ | 460 | 445 | - | 防伪、信息加密 | [45] |
| TPA- <i>o</i> -3COOMe(B) | 454 | 454 | 10.77 | 多晶型光物理研究 | [46] |
| DPP-BO | 350 | 350 | 5.2 | 应力传感、显示照明 | [47] |
| Py-Bpin | 403 | 404 | 40.84 | 压力传感、显示照明 | [48] |
| MTPA-CHO | 478 | 481 | - | 超灵敏压力传感 | [49] |
| ITPA-CHO | 454 | 474 | - | 压力传感、防伪 | [49] |
| TTPA-CHO | 477 | 480 | - | 超灵敏压力传感 | [49] |
| dTTPA-CHO | 470 | 466 | - | 压力传感、防伪 | [49] |
| Z-BFBM-TPE | 430 | 425 | - | 显示照明、应力传感 | [50] |
| <i>o</i> -TPF | 451 | 453 | - | 光开关应力传感、信息加密 | [52] |
| TPA-B | 410 | 410 | - | 信息加密、防伪安全 | [53] |
| TDI | 418 | 500 | - | 信息加密、防伪、逻辑门 | [54] |
| DPO4C | 293 | 293 | - | 日盲紫外应力传感 | [31] |

3.4 高分子基有机力致发光材料

除小分子晶体体系外, 高分子材料在有机力致发光材料的柔性化、薄膜化和器件化应用中也

具有重要作用^[55]。根据高分子在力致发光过程中的功能差异, 相关体系大致可分为两类: 一类是高分子复合型力致发光材料, 即将有机力致发光分

子、晶体或其他发光组分物理掺杂于高分子基体中;另一类是机械力诱导化学发光型高分子材料,即通过在聚合物链中引入可被机械力激活的化学发光基团,使外力直接接触化学键断裂或重排,并生成激发态产物而发光^[56]。

在 高 分 子 复 合 型 力 致 发 光 材 料 中,高 分 子 基 体 通常不直接作为发光中心,而是作为柔性支撑、应力传递介质和加工平台。常用基体包括聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS)、聚氨酯 (polyurethane, PU) 和聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF) 等^[57]。其中,PDMS 因具有良好的柔性、弹性、光学透明性、化学稳定性和成膜加工性,被广泛用于力致发光复合薄膜和弹性体器件的构筑。典型的 ZnS:Cu/PDMS 无机力致发光体系已证明,高分子弹性体能够有效提升力致发光材料的机械适应性、循环稳定性和器件集成能力^[58]。对于有机力致发光材料而言,高分子复合策略也可改善粉末或晶体材料的成膜性、柔性和可加工性,使其进一步拓展至薄膜、涂层、图案化器件和柔性传感平台。对于短波有机力致发光材料,高分子基体还需具备良好的紫外透过性、较低的背景发光和合适的机械模量,以避免紫外信号被基体吸收或被界面缺陷耗散。与此同时,近期日盲紫外光致发光材料的报道也表明,将大能隙发光中心与 PDMS 等柔性高分子基体结合,可为短波力致发光材料的柔性化和器件化提供重要参考。例如梁延杰教授及其合作团队报道了一种基于 $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2:\text{Pr}^{3+}/\text{PDMS}$ 复合体系的高性能日盲紫外光致发光弹性体,为短波力致发光材料的柔性化与器件化提供了重要范例^[59]。

另一类体系是机械力诱导化学发光型高分子材料。与简单物理掺杂不同,该类材料将力敏化学发光基团引入聚合物主链、侧链或交联网络中^[60]。当材料受到拉伸、压缩、剪切或断裂等机械刺激时,外力可通过聚合物链传递至特定化学键,引发键断裂、重排或氧化反应,进而生成激发态产物并释放光信号。典型力敏化学发光基团包括 1,2-二氧杂环丁烷类结构与双金刚烷取代二氧杂环丁烷^[61]等。该类体系无需外部光激发,能够直接将机械作用转化为化学激发态能量和发光输出,因此与传统意义上的力致发光概念较为接近。与

复合型力致发光材料相比,机械力诱导化学发光型高分子更适合用于监测聚合物内部的应力集中、裂纹萌生和链断裂过程^[61]。然而,目前这类体系的发光多集中于可见光区域,面向紫外尤其是日盲紫外发射的研究仍较少。未来,将大能隙化学发光单元与高效力传递聚合物网络相结合,可能为短波有机力致发光材料提供新的设计思路。

3.5 力致发光强度与循环稳定性

借助分子结构修饰与晶体工程策略,有机力致发光材料的发射波长可实现显著蓝移,但波长的缩短并不直接等同于实用化传感信号的增强。事实上,ML 强度与机械应力之间的构效关系,也是衡量材料传感潜力的另一核心指标^[62]。现有研究表明,二者并非简单的线性正相关,而是呈现出复杂的非线性动力学特征:在低应力区间,受限于载流子的脱陷速率,ML 响应表现出迟滞效应;随着应力增大,强度近似线性上升;然而一旦超过材料的“触发阈值”,晶体内部将发生不可逆的塑性形变乃至破碎,致使发光中心微环境失配,最终导致信号偏离线性轨道并趋于饱和^[63]。李振教授及其团队构建的“三明治”型柔性器件便有力印证了这一点:即便是对于 tPE-2-Th 这类高活性分子,其 ML 强度仍存在固有的饱和极限,且不同粒径分布的样品间存在显著的强度异质性^[6]。这说明了有机 ML 材料的亮度存在极限,单纯依赖外力无法实现信号的无限增长。

目前,绝大多数纯有机 ML 材料遵循“破裂机制”,即发光过程伴随晶体的碎裂和新断裂面的形成。这种一次性消耗特性意味着,单次刺激后分子有序堆积即遭破坏,导致 ML 信号随研磨或按压的持续进行而急剧衰减,甚至完全猝灭。这种循环稳定性差的先天缺陷,构成了该类材料走向实际应用的障碍^[64]。

针对上述瓶颈,当前的解决方案主要聚焦于诱导可恢复的弹性响应或构建活性再生通道:一方面,构建复合体系可规避材料的不可逆破坏,如将 ML 分子嵌入 PDMS 等柔性基质,从而赋予器件循环工作能力及紫外光“再充电”特性^[65];另一方面,针对部分低熔点有机体系,热致重结晶提供了恢复 ML 活性的有效途径^[64]。此外,将活性微晶与高分子基体复合,能够将原本脆性的“破碎发光”转化为由基质可逆形变介导的发光行为^[6]。正如 tPE-2-Th 基器件所展示的,唯有通过精妙的材料

与器件设计, 确保 ML 在持续机械刺激下仍能维持高亮输出, 方能确立稳健的应力与发光强度的定量关系, 从而为构建可循环力学传感器奠定坚实基础^[7]。

4 日盲紫外有机力致发光材料的构筑策略与研究进展

日盲紫外区域(200-280 nm)主要指太阳辐射在穿过大气层后到达地表强度极低的短波紫外区域, 因此该波段具有天然低背景、高信噪比和强抗干扰等特点。若构筑在机械刺激下产生日盲紫外发射的材料, 便有望用于明场条件下的应力探测、隐蔽光学标记、防伪识别、结构损伤预警以及特种环境中的自供能传感。然而, 对于纯有机分子材料而言, 日盲紫外光致发光的实现极为困难: 一方面, 分子需要具备足够大的能级差以产生短波发射; 另一方面, 机械刺激过程中产生的激发态必须能够有效辐射跃迁, 而不是被分子振动、晶格松弛或聚集态缺陷快速耗散。因此, 从普通可见光力致发光发展到紫外光致发光, 再进一步推进至日盲紫外光致发光, 不仅是发射波长的简单蓝移, 更涉及分子电子结构、晶体堆积、激发态调控和机械能转化机制的系统设计。

2025年5月, 于涛教授及黄维院士团队报道

国际上首例有机日盲紫外光致发光材料, 在有机力致发光领域具有里程碑意义^[31]。为了突破有机力致发光向日盲区发展的限制, 该研发团队提出“打破共轭+调控堆积”的核心策略。如图9所示, 团队以二苯基氧化磷为核心骨架进行设计, 氧化磷基团(P=O)中磷原子的 sp^3 杂化构型可有效阻断分子共轭、降低平面性并提供空间位阻; 同时 P=O 具有适中的吸电子效应, 能有效极化分子并增强 ML 发射。通过调节烷基链长度, 合成了一系列的衍生物, 其中, DPO3C 和 DPO4C 展现出优异の日盲紫外 ML 性能: 最大发射波长 293 nm, 半峰宽仅 18 - 19 nm, 为目前所有报道有机 ML 材料中的最短发射波长^[31]。单晶分析表明, 二者结晶于非中心对称 $Pmn2_1$ 空间群, 分子间 C-H \cdots O 氢键促成头尾排列的松散堆积; 而 ML 无活性的类似物 2DPO4C 则处于中心对称 $Pbca$ 空间群。理论计算显示二者偶极矩高达 3.90 - 3.93 D, 前线轨道电子密度集中于二苯基氧化磷单元, 第一激发单重态能级约 5.13 eV, 与其紫外发射特征吻合。与此同时, DPO3C 和 DPO4C 拥有适宜的熔点(约 95°C)和结晶温度(约 34 - 38°C), 可实现室温下的可逆熔融-再结晶, 赋予材料优异的 ML 可重复性。此外, 研究以 DPO4C 为能量供体, 通过主客体掺杂实现了 293 - 741 nm 的全光谱 ML 发射覆盖。

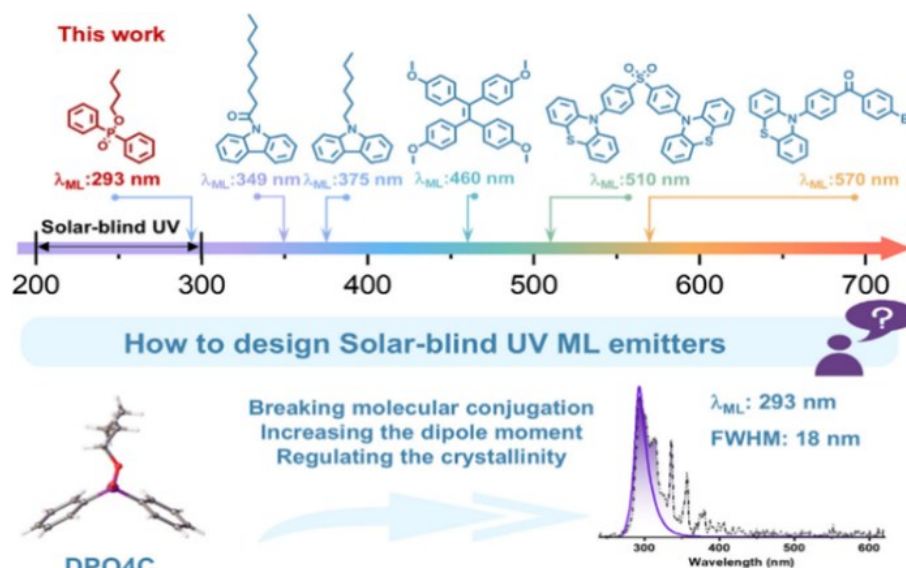


图9 有机日盲分子设计策略^[31]

Fig. 9 Design strategies for organic solar-blind molecules^[31]

基于以上性能, 该团队已实现了明亮环境下实时应力可视化的应用。如图10所示, 柔性传感

器件在日光下成功实现了折叠、拉伸及车辆碰撞等机械刺激的原位监测, 并建立了 ML 强度与冲

量之间的定量线性关系($R^2=0.993$)。由于日盲紫外信号在环境中天然不可见,配合日盲相机可在明亮背景下直接捕获ML信号,彻底解决了传统

ML材料受环境光干扰的核心难题,在建筑结构健康监测、桥梁损伤预警及交通安全监控等领域具有极其广阔的前景。

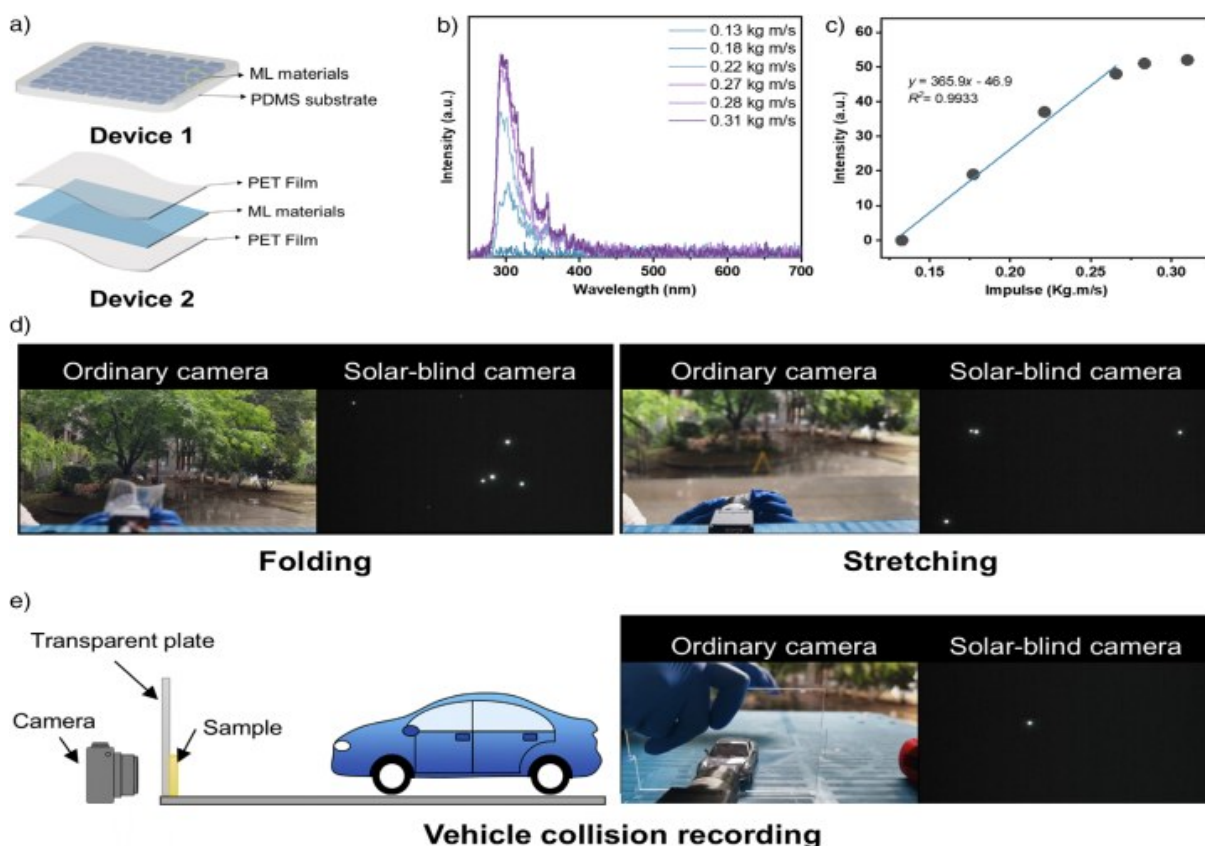


图10 柔性传感器件应用演示。(a)采用熔融浇铸法制备的传感器件。(b)DPO4C薄膜在不同冲击力作用下的力致发光光谱。(c)最大力致发光强度与冲击力之间的关系。(d)DPO4C薄膜在折叠和拉伸刺激下的照片(左图:普通相机拍摄;右图:日盲相机拍摄)。(e)车辆碰撞记录过程的示意图及碰撞瞬间的照片(左图:普通相机拍摄;右图:日盲相机拍摄)。^[31]

Fig. 10 Demonstration of flexible sensing devices applications. (a) Sensing devices fabricated by melt-casting method. (b) ML spectra of a DPO4C film under different impulse. (c) Relationship between maximum ML intensity and the impulses. (d) Photographs of DPO4C film under the stimulation of folding and stretching. (Left: taken with an ordinary camera; right: taken with a solar-blind camera.) (e) Schematic illustration of the vehicle collision recording process and the photographs during impact. (Left: taken with an ordinary camera; right: taken with a solar-blind camera.)^[31]

5 总结和展望

随着智能材料多功能化需求的提升,短波有机力致发光材料的研究愈发迫切。本文综述了有机力致发光材料从可见光向紫外乃至日盲紫外区域拓展的研究进展,涵盖产生机制、波长蓝移策略及日盲紫外光致发光的代表性成果与应用。该领域虽已取得长足进展,但仍面临诸多挑战:(1)分子设计方面:有机力致发光分子的带隙与力致发光效率之间存在显著权衡,兼具大能隙、高效率 and 优异机械响应性的分子体系仍十分匮乏;(2)晶体工程方面:对于有机力致发光分子来说,非中心对

称的堆积结构的可预测性较差,而实现短波力致发光对堆积精密程度要求更高,如何合理设计并实现具有特定的晶体结构仍是核心难题;(3)材料性能方面:目前,大多数有机力致发光材料的抗疲劳性不足、环境稳定性不高、规模化的制备成本高,限制了其实际性的应用开发;(4)机理认知方面:有机力致发光分子的激发态产生与衰减机制尚不清晰,缺乏统一的理论框架指导力致发光的材料设计。

此外,人工智能(artificial intelligence, AI)技术的快速发展为短波有机力致发光材料的研发提

供了新的方式。基于机器学习的数据驱动策略可从大量文献与实验数据中挖掘“分子结构—堆积模式—力致发光性能”之间的潜在构效关系, 加速具有宽能隙、非中心对称堆积倾向分子的筛选。同时, AI辅助的晶体结构预测有助于提升特定空间群堆积的可设计性, 而“设计—合成—表征—反馈”的闭环智能实验平台则可大幅缩短研发周期。然而, 该领域同时也面临高质量数据匮乏、发光机制多尺度复杂性及模型可解释性不足等挑战。

展望未来, 短波有机力致发光材料的发展应围绕高效发光分子设计、晶体堆积精准调控及机

械能—光能转化机制解析展开。通过构建宽能隙、高辐射跃迁效率的有机发光单元, 并结合刚性限域、非中心对称堆积和缺陷调控等策略, 有望进一步提升紫外及日盲紫外光致发光效率与稳定性。同时, 发展可加工、可集成的复合材料体系, 将有助于推动短波有机力致发光材料从基础研究走向实际应用, 并其在明场应力成像、柔性传感、结构健康监测、隐蔽标记及信息安全等领域发挥重要作用, 为智能材料发展开辟新篇章。

参 考 文 献:

- [1] WANG X D, PENG D F, HUANG B L, *et al.* Piezophotonic effect based on mechanoluminescent materials for advanced flexible optoelectronic applications [J]. *Nano Energy*, 2019, 55:389-400.
- [2] ZHANG J C, WANG X S, GERARD M, *et al.* Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, 103:678-742.
- [3] HOU B, YI L Y, LI C, *et al.* An interactive mouthguard based on mechanoluminescence-powered optical fibre sensors for bite-controlled device operation [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(10):682-693.
- [4] ZHUANG Y X, XIE R J, Mechanoluminescence rebrightening the prospects of stress sensing: a review [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(50):2005925.
- [5] SAGE I, BADCOCK R, HUMBERSTONE L, *et al.* Triboluminescent damage sensors [J]. *Smart Mater. Struct.*, 1999, 8(4):504-510.
- [6] WANG C, YU Y, YUAN Y H, *et al.* Heartbeat-sensing mechanoluminescent device based on a quantitative relationship between pressure and emissive intensity [J]. *Matter*, 2020, 2(1):181-193.
- [7] 常凯, 李倩倩, 李振, 力致发光现象及其应用研究进展 [J]. *有机化学*, 2020, 40(11):3656-3671.
CHANG K, LI Q Q, LI Z, Advances in mechanoluminescence and its applications [J], *Chin. J. Org. Chem.*, 2020, 40(11):3656-3671.
- [8] 王宇, 索浩, 王锋, 力致发光材料的前沿应用进展 [J]. *发光学报*, 2026:1-18.
WANG Y, SUO H, WANG F, Recent progress in frontier applications of mechanoluminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026:1-18.
- [9] 潘鑫, 庄逸熙, 梅乐夫, 等. 力致发光材料机制: 回顾、进展及挑战 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(12):3147-3164.
PAN X, ZHUANG Y X, MEI L F, *et al.* Mechanism of mechanoluminescent materials: review, progress and challenges [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2022, 50(12):3147-3164.
- [10] CHANG S L, ZHANG K Y, PENG D N, *et al.* Mechanoluminescent functional devices: developments, applications and prospects [J]. *Nano Energy*, 2024, 122:109325.
- [11] LIN X H, LV Y, ZHUANG G X, *et al.* Multi-mode anti-counterfeiting using Pr³⁺, Ce³⁺ and Er³⁺ codoped Mg₃Y₂Ge₃O₁₂ phosphor with spatial and temporal luminescence properties [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2026, 20(1):e01047.
- [12] XU X R, XU S C, MAN B Y, *et al.* Defect-engineered Ca₅Ga₆O₁₄: Ti⁴⁺, Sm³⁺ multi-stimuli-responsive luminescent nanophosphor for macro-micro anti-counterfeiting and multilevel encoding [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(9):e17527.
- [13] JIANG S Z, WANG Y, LI C H, *et al.* A multi-functional smart window for converting sunlight into absorbable fluctuating light to enhance plant growth and stress tolerance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(24):e18909.
- [14] 李祖刚, 朱德亮, 王春枫, 力致发光触觉传感器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2026:1-26.
LI Z G, ZHU D L, WANG C F, Recent advances in mechanoluminescent tactile sensing devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026:1-26.

- [15] CHEN P X, LI X M, FENG Y X, *et al.* Tungstate multifunctional photochromic material for unlimited optical information storage: using alkaline earth metal ions to regulate photochromic effect [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2026, 109(5): e70812.
- [16] FENG A, PHILIPPE F, A review of mechanoluminescence in inorganic solids: compounds, mechanisms, models and applications [J]. *Mater.*, 2018, 11(4):484.
- [17] CHEN L, WU C X, WONG M C, *et al.* Mechanoluminescence spectrum tuning from zinc sulfide and all-inorganic perovskite quantum dots composite [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 893:162333.
- [18] LI C H, HE Q G, WANG Y, *et al.* Highly robust and soft biohybrid mechanoluminescence for optical signaling and illumination [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1):3914.
- [19] CHRISTINA G, LIU X P, BRIAN S, *et al.* Organic mechanoluminescent nanoparticles for biomedical applications [J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16(28):12702-12717
- [20] XIE Z L, DENG H J, GE X Y, *et al.* Mechanoluminescence from amorphous organic luminogens [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(15):12722-12729.
- [21] KARIMATA A, FAYZULLIN R R, KHUSNUTDINOVA J R, *et al.* Khusnutdinova, Versatile method of generating triboluminescence in polymer films blended with common luminophores [J]. *ACS Macro Lett.*, 2022, 11(8):1028-1033.
- [22] YANG J, GAO X M, XIE Z L, *et al.* Elucidating the excited state of mechanoluminescence in organic luminogens with room-temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(48):15299-15303.
- [23] ZHANG K, SUN Q K, ZHANG Z Z, *et al.* Touch-sensitive mechanoluminescence crystals comprising a simple purely organic molecule emit bright blue fluorescence regardless of crystallization methods [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(41): 5225-5228.
- [24] XU B J, LI W L, HE J J, *et al.* Achieving very bright mechanoluminescence from purely organic luminophores with aggregation-induced emission by crystal design [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(8):5307-5312.
- [25] XU B, HE J, MU Y, *et al.* Very bright mechanoluminescence and remarkable mechanochromism using a tetraphenylethene derivative with aggregation-induced emission [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(5):3236-3241.
- [26] PASHA S S, YADAV H R, CHOUDHURY A R, *et al.* Synthesis of an aggregation-induced emission (AIE) active salicylaldehyde based Schiff base: study of mechanoluminescence and sensitive Zn(II) sensing [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2017, 5(37):9651-9658.
- [27] WANG Z H, LI Y Q, YANG Y H, *et al.* Intense mechanoluminescence in an organic donor-acceptor crystal: grinding induced crystal-to-crystal phase transformation [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 123:111886.
- [28] YUE L T, WANG Y G, MA J, *et al.* Touch-sensitive yellow organic mechanophosphorescence and a versatile strategy for white organic mechanoluminescence [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(14):5497-5502.
- [29] XIA J Y, ZHANG P F, NIU Z Y, *et al.* Design of broadband near-infrared mechanoluminescence for effective mechanical sensing in bright field [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 524:169528.
- [30] XIE Z L, XUE Y F, ZHANG X H, *et al.* Isostructural doping for organic persistent mechanoluminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1):3668.
- [31] WANG H L, XIAO Y X, KONG S T, *et al.* Solar-blind UV organic mechanoluminescent materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(28):e202506461.
- [32] WALTON, A J, Triboluminescence [J]. *Adv. Phys.*, 1977, 26(6):887-948.
- [33] ZINK J I, Triboluminescence [J]. *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11(8):289-295.
- [34] CHANDRA B P, Development of mechanoluminescence technique for impact studies [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(6): 1203-1210.
- [35] XIE Y J, TU J, ZHANG T Q, *et al.* Mechanoluminescence from pure hydrocarbon AIEgen [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(82):11330-11333.
- [36] 李爱森, 王金凤, 李振, 分子堆积——影响固态有机小分子力响应发光行为的关键因素 [J]. *发光学报*, 2021, 42(03):283-295.
LI A S, WANG J F, LI Z, Molecular stacking—key factor in mechanical-responsive luminescent materials of solid organic small molecules [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(03):283-295.
- [37] WANG C, XU B J, LI M S, *et al.* A stable tetraphenylethene derivative: aggregation-induced emission, different crystal-

- line polymorphs, and totally different mechanoluminescence properties [J]. *Mater. Horiz.*, 2016, 3(3):220-225.
- [38] TU L J, CHE W L, LI S H, *et al.* Alkyl chain regulation: distinctive odd - even effects of mechano-luminescence and room-temperature phosphorescence in alkyl substituted carbazole amide derivatives [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2021, 8(36):12124-12132.
- [39] YANG J, QIN J W, GENG P Y, *et al.* Molecular conformation-dependent mechanoluminescence: same mechanical stimulus but different emissive color over time [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(43):14174-14178.
- [40] SUN Q K, TANG L L, ZHANG Z Z, *et al.* Bright NUV mechanofluorescence from a terpyridine-based pure organic crystal [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(1):94-97.
- [41] ZHANG H Y, MA H L, HUANG W B, *et al.* Controllable room temperature phosphorescence, mechanoluminescence and polymorphism of a carbazole derivative [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(10):2816-2822.
- [42] LI W L, HUANG Q Y, MAO Z, *et al.* Alkyl chain introduction: in situ solar-renewable colorful organic mechanoluminescence materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(39):12727-12732.
- [43] ZHANG K, SUN Q K, TANG L L, *et al.* Cyclic boron esterification: screening organic room temperature phosphorescent and mechanoluminescent Mater [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2018, 6(32):8733-8737.
- [44] LI D, YANG J, WANG Y S, *et al.* Bright mechanoluminescent luminogens even in daylight through close intermolecular interaction with the characteristic of hybridized local and charge transfer (HLCT) [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2020, 8(31):10852-10858.
- [45] LIU F, TU J, WANG X R, *et al.* Opposite mechanoluminescence behavior of two isomers with different linkage positions [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54(44):5598-5601.
- [46] WANG J F, CHAI Z F, WANG J Q, *et al.* Mechanoluminescence or room-temperature phosphorescence: molecular packing-dependent emission response [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(48):17297-17302.
- [47] YANG J, REN Z C, XIE Z L, *et al.* AIEgen with fluorescence-phosphorescence dual mechanoluminescence at room temperature [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(3):880-884.
- [48] GONG Y B, ZHANG P, GU Y R, *et al.* The influence of molecular packing on the emissive behavior of pyrene derivatives: mechanoluminescence and mechanochromism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(16):1800198.
- [49] SHEN R C, SUN Y Q, LV J W, *et al.* Ultrasensitive mechanoluminescence materials by controlling molecular aggregation state via different alkyl groups [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2025, 7(9):3167-3173.
- [50] TU J, LIU F, WANG J J, *et al.* Fluorine-substituted tetraphenylethene isomers with different triboluminescence properties. *ChemPhotoChem*, 2019, 3(3):133-137.
- [51] YANG J H, WU X H, SHI J B, *et al.* Achieving efficient phosphorescence and mechanoluminescence in organic host - guest system by energy transfer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(52):2108072.
- [52] XIE Z L, ZHANG X Y, YAO Y *Xet al.* Realizing photoswitchable mechanoluminescence in organic crystals based on photochromism [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21):2212273.
- [53] DANG Q X, HU L Z, WANG J Q, *et al.* Multiple luminescence responses towards mechanical stimulus and photo-induction: the key role of the stuck packing mode and tunable intermolecular interactions. *Chem. Eur. J.*, 2019, 25(28):7031-7037.
- [54] MA L W, DING B B, YUAN Z Y, *et al.* Triboluminescence and selective hydrogen-bond responsiveness of thiochromanone derivative [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(9):1300-1306.
- [55] ZHANG Q Y, XU M X, ZHOU L M, *et al.* A flexible organic mechanoluminophore device [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1):1257.
- [56] YUAN Y, YUAN W, CHEN Y L, Recent advances in mechanoluminescent polymers [J]. *Sci. China Mater.*, 2016, 59(6):507-520.
- [57] ANILL, CANAN V, COLIN D. M, *et al.* Triboluminescent electrospun mats with blue-green emission under mechanical force [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(21):11709-11716.
- [58] FONTENOT R S, ALLISON S W, LYNCH K J, *et al.* Mechanical, spectral, and luminescence properties of ZnS: Mn doped PDMS [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170:194-199.
- [59] LV X L, DUAN T Y, FANG S F, *et al.* Self-powered mechanoluminescent elastomer for solar-blind ultraviolet emission [J]. *Light Sci. Appl.*, 2026, 15(1): 61.

- [60] 刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 等, 有机/金属有机力致发光材料的研究进展 [J]. 化学学报, 2018, 76(04): 17-29.
LIU M L, WU Q, SHI H F, *et al.* Progress of research on organic/organometallic mechanoluminescent materials [J]. *Acta Chim. Sin.* 2018, 76(04): 17-29
- [61] 袁伟, 袁媛, 陈于蓝, 机械力诱导发光高分子材料 [J]. 高分子学报, 2016, (11): 1495-1507.
YUAN W, YUAN Y, CHEN Y L, Mechanoluminescent polymers [J]. *Acta Polym. Sin.* 2016, (11): 1495-1507.
- [62] WU W B, DUAN Y K, LIU B, Mechanoluminescence: quantitative pressure-brightness relationship enables new applications [J]. *Matter*, 2020, 2(2): 291-293.
- [63] CHANDRA BP, CHANDRA V K, JHA P, *et al.* Fracto-mechanoluminescence and mechanics of fracture of solids [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(8): 2012-2022.
- [64] WANG C, YU Y, CHAI Z F, *et al.* Recyclable mechanoluminescent luminogen: different polymorphs, different self-assembly effects of the thiophene moiety and recovered molecular packing via simple thermal-treatment [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3(1): 32-38.
- [65] XIE Y, LI Z, The development of mechanoluminescence from organic compounds: breakthrough and deep insight [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(2): 317-331.



周艺(2006-),男,河南濮阳人,单位:西北工业大学柔性电子研究院,主要从事有机光致变色材料的合成及性能的研究。

E-mail: 3253521810@qq.com



于涛(1985-),男,河北邯郸人,博士,教授,博士生导师,2013年于中国香港大学获得博士学位,主要从事传感型有机光电材料及器件的研究。

E-mail: iamtyu@nwpu.edu.cn



慎明耀(1999-),男,河南郑州人,单位:西北工业大学柔性电子研究院,2021年于中北大学获得学士学位,主要从事有机光致变色材料的合成及性能的研究。

E-mail: iamshenmao@mail.nwpu.edu.cn

cn