

专题: 高压下的光电物性调控与原位表征

高压下 9-芴酮衍生物的变色效应*

王亚楠¹⁾ 陈姿润¹⁾ 王亚云¹⁾ 李爱森¹⁾ 李磊²⁾ 李茜^{1)†} 王凯^{1)‡}

1) (聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东省极端条件量子材料重点实验室, 聊城 252000)

2) (聊城大学药学与食品工程学院, 聊城 252000)

(2025 年 5 月 15 日收到; 2025 年 7 月 3 日收到修改稿)

压致变色有机发光材料是智能发光材料的重要分支, 凭借多色切换特性在显示、传感和生物医学等领域备受关注. 然而, 利用合理分子设计有效促进材料的压致光谱位移仍是该领域的重要挑战. 本研究首先基于二苯胺 (DPA) 给体与 9-芴酮 (FO) 受体设计并制备了给体-受体型 DPA-FO 分子. 其荧光发射波长随压力变化的压力系数为 10.7 nm/GPa, 展现出明显的压致变色效应. 为了优化该力敏发光特性, 我们基于区域选择性结构设计, 在给体中引入分子构象“锁”并增强给体推电子效应, 以 9, 9-二甲基吡啶 (DMAcr) 作为给体基元, 设计合成了具有更强分子内电荷转移特性的 DMAcr-FO 分子. 该分子荧光发射波长的压力系数显著提升至 17.5 nm/GPa. 进一步结构表征表明, 该现象源于 DMAcr-FO 更为显著的压致结构收缩. 本研究不仅有助于深入理解力敏智能有机发光材料的结构-性质关系, 也为新型压致变色发光材料的设计提供了新思路.

关键词: 金刚石对顶砧, 分子内电荷转移, 力敏智能发光材料**PACS:** 07.35.+k, 91.60.Ed, 91.60.Gf**DOI:** 10.7498/aps.74.20250635**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250635

1 引言

刺激响应发光材料作为智能功能材料, 在信息加密、高效显示、灵敏传感等领域受到广泛关注^[1]. 压力是自然界中最为常见的外部刺激之一, 也是调控材料光物理性质、开发新型刺激响应发光材料的有效手段^[2]. 值得关注的是, 有机分子凭借构象灵活、结构易设计等优势, 成为开发高性能压致变色发光材料的理想选择, 在光学信息存储、动态防伪和应力传感等领域展现出重要应用价值. 近年来, 金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 静高压实验技术为力敏智能有机发光材料研究开辟了新途径^[3-5]. 外部压力能够有效地调制分子内构象参数 (如键长、扭转角等) 和分子间堆积结构 (如二聚

体、 π 堆积等), 诱导有机发光材料产生新结构、新性质, 实现显著的压致变色现象^[6,7]. 同时, 将 DAC 与微区光谱技术相结合, 能够实时监测材料在压力连续变化过程中的结构演变和光学性质响应, 从而在原子或分子尺度上揭示材料的构效关系, 为理性设计高性能力敏智能发光材料提供新策略.

给体-受体 (donor-acceptor, D-A) 型有机分子的合理设计是获得高效压致变色发光材料的重要策略之一^[8-10]. 一方面, D-A 分子固有的分子内电荷转移 (intramolecular charge transfer, ICT) 过程对分子构象变化高度敏感, 为力敏发光现象提供了基础^[11]. 另一方面, 部分 D-A 系统的聚集诱导发光特性能够有效地抑制分子在聚集态下的非辐射跃迁, 保障材料在固态和高压条件下的高效发光^[12,13]. 研究证实, D-A 分子的发光性能对压力刺激的敏感

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174146) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liqian@lcu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: kaiwang@lcu.edu.cn

度与其 ICT 强度密切相关^[14]. 精确调控给体/受体单元的取代基种类、共轭程度等关键结构参数, 能够显著地调节分子轨道能级分布, 调控 ICT 效应并优化压致变色性能^[15]. 例如, 以萘酰亚胺和氰基二苯乙烯为结构单元制备的系列新型固态有机发光分子在约 10 GPa 的宽压力范围内展现出发光颜色和晶体颜色的明显改变^[14]. 特别是, 通过区域选择氰基化修饰策略, 可以精确调控分子构象及堆积方式, 有效地增强 ICT 效应, 显著地提升材料的压致变色性能. 然而, 扩展结构设计方法, 利用合理结构调控有效促进 D-A 分子的压致光谱位移, 仍是力敏发光材料研究领域亟待解决的关键科学问题.

9-芴酮 (9-fluorenone, FO) 是一类具有刚性结构的稠环芳烃化合物, 其分子结构由两个苯环通过五元酮环稠合而成, 具备高度共轭的 π 电子系统^[16]. 凭借羰基的强吸电子效应, FO 强电子受体单元被广泛应用于 D-A 型有机功能分子的设计与构筑^[17]. 与之相比, 二苯胺 (diphenylamine, DPA) 作为典型的芳胺类电子给体, 由两个苯环通过氮原子连接构成^[18,19]. 氮原子的孤对电子赋予其优异的给电子能力, 同时, 简单、易于修饰的分子骨架, 独特的柔性构象使其成为构建 D-A 型有机发光材料的理想给体单元. 本文基于 FO 受体设计了系列具有力敏发光性质的衍生物. 首先, 利用 DPA 与 FO 构筑 D-A 型有机发光分子 DPA-FO, 实现明显的压致发光变色效应, 其发光波长随压力变化的速率为 10.7 nm/GPa (压力系数). 为了优化分子的压致变色响应, 针对 DPA 基团进行区域选择性设计, 用 9, 9-二甲基吡啶 (9, 9-dimethylcarbazine, DMAcr) 增强给体基元的推电子效应^[20], 抑制苯环与氮原子间单键旋转, 制备了具有更强 ICT 效应的 DMAcr-FO 分子^[21]. 高压下, 该分子展现出更大的发光红移速率, 压力系数大幅度提升至 17.5 nm/GPa. 同时, DPA-FO 与 DMAcr-FO 分子均展现出显著的压致晶体颜色变化, 进一步证实该系列分子的多重力敏光学性质. 此外, 进一步红外吸收光谱研究表明 DMAcr-FO 高压下显著的结构收缩是引起高效压致变色的关键结构因素.

2 实验方法

本实验采用的样品制备方法: 首先, 称量 1-溴-9-芴酮 (1.55 g, 6 mmol)、9, 9-二甲基吡啶 (0.63 g, 3 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钨 (0.22 g,

0.24 mmol)、2-二环己基磷-2', 6'-二异丙氧基-1, 1'-联苯 (0.45 g, 0.96 mmol) 以及磷酸钾 (1.27 g, 0.25 mmol) 置于 250 mL 的反应瓶中, 氮气氛围下将混合物抽真空干燥 0.5 h. 随后, 加入甲苯 (20 mL) 作为反应溶剂, 并将反应瓶转移至 110 °C 油浴中回流, 在氮气氛围下反应 12 h. 反应结束后, 将反应液冷却至室温, 并用二氯甲烷和水进行萃取、过滤, 减压旋蒸得到的粗品产物. 最后, 用硅胶柱层析 (石油醚/二氯甲烷 = 4:1) 纯化样品, 获得目标橙色固体样品 DMAcr-FO (0.85 g, 73.1%). DMAcr-FO 样品的核磁数据如下: ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.94—7.89 (m, 2H), 7.68—7.64 (m, 1H), 7.53—7.45 (m, 3H), 7.38 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.94—6.86 (m, 4H), 6.16 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.69 (s, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 190.70, 147.65, 143.57, 139.76, 138.65, 138.58, 135.90, 133.71, 133.60, 131.44, 130.39, 130.08, 126.97, 126.25, 124.37, 122.10, 121.83, 120.94, 113.27, 36.05.

DPA-FO 的合成方法与 DMAcr-FO 相似, 最终产物为橙色固体 (0.90 g, 86.5%), 其核磁数据如下: ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.82—7.79 (m, 1H), 7.60—7.53 (m, 3H), 7.42—7.39 (m, 1H), 7.33 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.28—7.23 (m, 4H), 7.03—6.99 (m, 2H), 6.97—6.94 (m, 4H), 6.90 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 189.39, 147.73, 146.39, 145.52, 143.13, 136.92, 135.03, 133.89, 129.93, 129.65, 128.97, 125.88, 123.79, 123.44, 121.31, 117.43.

核磁数据分析表明, 合成样品均未显现出杂质峰, 证实了产物的高纯度. 进一步对比氢谱数据发现, DMAcr-FO (6.16) 的质子化学位移较 DPA-FO (6.90) 明显向高场移动, 这与二甲基吡啶取代基更强的供电子效应相一致. 然而, 碳谱数据却显示出相反的变化规律, 这主要归因于二甲基吡啶取代基的刚性结构增强了其对羰基碳的去屏蔽效应.

高压实验主要利用 DAC 对样品进行压力加载, 装配金刚石压砧的砧面直径为 400 μ m. 如图 1 所示, 将 T301 不锈钢垫片预压至 60 μ m 左右, 利用激光打孔机在压痕中心打出直径约 140 μ m 的样品腔, 然后将垫片复位至金刚石砧面上. 随后, 在样品腔中放入样品、红宝石球 (红宝石荧光标压) 和传压介质 (红外吸收光谱实验使用 KBr, 其他高

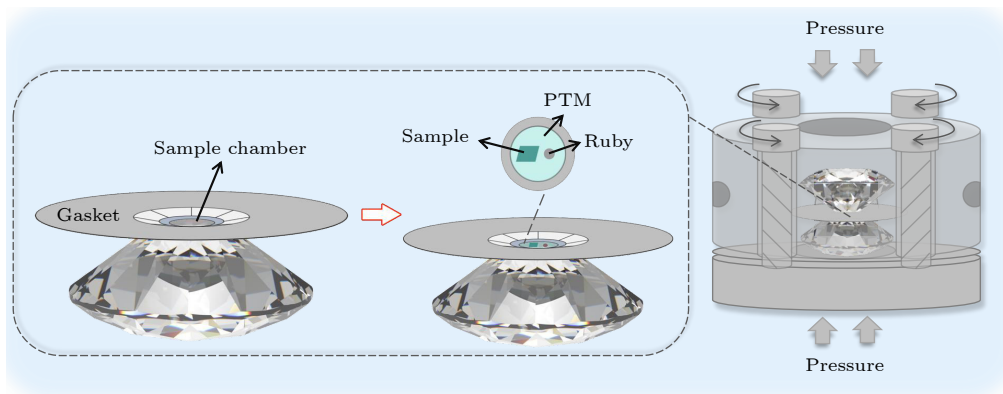


图 1 DAC 装置及样品腔的结构示意图

Fig. 1. Schematic of DAC and the sample cavity.

压实验使用硅油), 完成装样. 将两金刚石对齐并组装成 DAC 对样品进行加压, 在实验过程中, 通过扭转 DAC 的四个螺丝产生压力, 所有实验均在常温下进行.

常温常压下, 使用 Edinburgh instruments FLS 1000 对溶液样品进行荧光光谱探测. 高压下, 利用高性能 Ocean Insight 光谱仪 (QE Pro) 在 365 nm 光激发下进行原位荧光实验. 在光路上安装了 Canon 相机用于荧光显微图像的拍摄. 利用

DH-2000-BAL 氙-卤素光源和 Ocean Insight 光谱仪 (QE65 Pro) 进行高压原位紫外-可见吸收实验, 利用显微光谱仪 (SHIMADZU AIM-9000) 和液氮冷却电荷耦合探测器进行了高压原位傅里叶变换红外吸收光谱测试.

3 实验结果

如图 2(a) 和图 2(b) 所示, DPA-FO 具有典型的 D-A 型分子结构, 其中 DPA 为电子给体单元

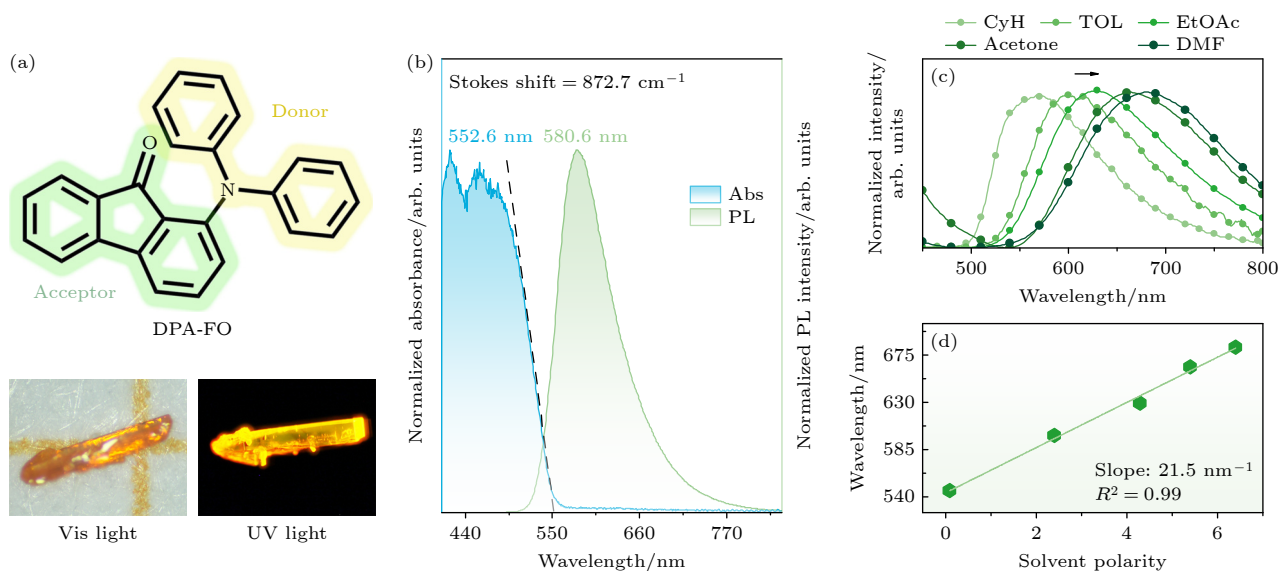


图 2 (a) DPA-FO 的分子结构示意图及其在白光、紫外光 (365 nm) 照射下的晶体照片; (b) DPA-FO 晶体归一化的荧光发射光谱 (绿) 和紫外-可见吸收光谱 (蓝); (c) DPA-FO 在不同溶剂 (环己烷 CyH、甲苯 TOL、乙酸乙酯 EtOAc、丙酮 Acetone 和二甲基甲酰胺 DMF) 中的归一化荧光发射光谱, 溶剂极性参考 Snyder 极性指数; (d) DPA-FO 荧光发射波长与溶剂极性间的关系 (绿色直线为拟合结果)

Fig. 2. (a) Chemical structure of DPA-FO molecule and the photo of one typical crystal under visible (Vis) light and 365 nm ultraviolet (UV) irradiation; (b) comparison between the normalized luminescence (green) and UV-Vis absorption (blue) spectra of DPA-FO crystals; (c) normalized emission spectra of DPA-FO in various solvents of cyclohexane (CyH), toluene (TOL), ethyl acetate (EtOAc), acetone (Acetone) and N, N-dimethylformamide (DMF). Solvent polarity is referenced to the Snyder polarity index; (d) linear relationship between emission wavelength and solvent polarity. The green line represents the linear fitting result.

(黄色), FO 则表现出较强的吸电子能力 (绿色). 常温常压下, DPA-FO 为橙色晶体, 表现出黄色荧光, 其荧光发射峰位于 580.6 nm. 同时, 紫外-可见吸收光谱中, DPA-FO 在 552.6 nm 处陡峭的吸收边表明了其半导体特性 [22]. 值得关注的是, DPA-FO 的吸收光谱与荧光发射光谱间无大范围重合, 斯托克斯位移达 872.7 cm^{-1} . 这一特性有利于抑制自吸收效应, 提高材料的荧光发射效率 [23]. 此外, 为了证实 DPA-FO 的发光机制, 我们测试了该分子在不同极性溶剂中的荧光光谱. 如图 2(c) 及图 2(d), 随溶剂极性的增加, DPA-FO 的荧光峰发生明显红移, 且发射波长与溶剂极性线性相关, 拟合斜率为 21.5 nm . 该现象表明, DPA-FO 的发光性质主要源于 ICT 效应, 与其 D-A 型分子结构相符合 [24,25].

高压下的原位荧光光谱探测能够揭示外界压力对 DPA-FO 发光性质的影响. 如图 3(a)–(c) 所示, 随着压力从常压 (1 atm (1 atm = 101325 Pa))

升高至 6.0 GPa, DPA-FO 的荧光强度持续减弱, 发射波长从 580.6 nm 逐渐红移至 642.3 nm (压力系数 10.7 nm/GPa), 国际照明委员会 (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) 色度坐标从 (0.54, 0.46) 转变为 (0.66, 0.34). 同时, DPA-FO 的发光颜色由黄色逐渐转变为红棕色, 呈现明显的压致变色现象. 研究表明, 高压诱导的发光红移、淬灭与有机分子结构收缩及共轭效应增强密切相关 [26]. 此外, DPA-FO 在 1 atm–5.0 GPa 的三次压力循环过程中, 发光波长与颜色展现出高度可逆的变化行为 (图 3(d)). 这种可逆、稳定的压致变色特性表明了 DPA-FO 在力学传感、压力检测等领域的潜在应用价值 [27].

鉴于 DPA-FO 的压致变色效应极大依赖于 ICT 发光, 我们进一步利用区域选择性设计改变给体 DPA 结构, 利用 DMAcr 作为给体, 调控 ICT 效应以促进 FO 衍生物在高压下的发光颜色变化. 获得 DMAcr-FO 分子的结构如图 4(a) 所示, 两苯

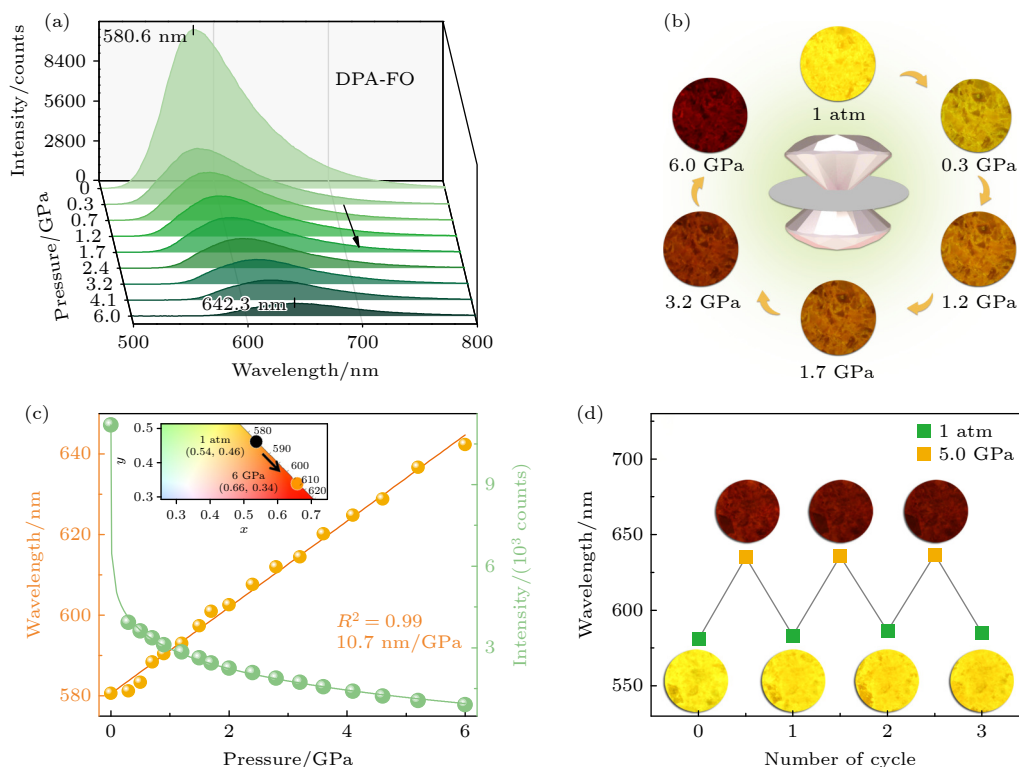


图 3 (a) DPA-FO 的高压荧光光谱; (b) 高压下 DPA-FO 的荧光显微照片; (c) DPA-FO 荧光发射强度 (绿) 与发射波长 (橙) 随压力的变化, 橙色直线为发射波长数据的线性拟合, 斜率表示压力系数; 插图表示常压 (1 atm) 和 6.0 GPa 的 CIE 色度图及其坐标变化; (d) DPA-FO 在三次压力循环 (1 atm–5.0 GPa) 过程中的可逆发射波长变化, 插图为相应压力的荧光照片

Fig. 3. (a) High-pressure fluorescence spectra of DPA-FO; (b) fluorescence micrographs of DPA-FO at selected pressures; (c) pressure evolution of emission wavelength (orange) and intensity (green). The orange line represents the linear fitting of data for determining the pressure coefficient. Inset illustrates the enlarged view of CIE chromaticity diagram at 1 atm and 6.0 GPa, respectively; (d) reversible changes of emission wavelength during three pressurizing cycling between 1 atm and 5.0 GPa, the illustration is a fluorescence photograph of the corresponding pressure.

环间的分子“锁”能够抑制给体 C—N 键的自由旋转, 减少非辐射跃迁, 促进高效荧光发射^[23]. 同时, 甲基 (—CH₃) 基团的强给电子能力可以加强给体功能, 促进 ICT 过程^[28]. 常压下, DMAcr-FO 晶体的荧光和紫外-可见吸收图谱如图 4(b) 所示, 该分子显示出位于 616.5 nm 处的橙色发光. 与 DPA-FO 相对比, DMAcr-FO 的荧光发射能量更低, 这可能是由于分子“锁”诱导结构平面化导致的^[29]. 值得注意的是, DMAcr-FO 晶体不仅具备位于 471.7 nm 处的吸收边, 在 520 nm 左右处还显现出一个弱的吸收峰, 这与该分子较强的 ICT 过程相符合^[30,31]. 进一步的溶剂荧光实验发现 (图 4(c)), 随着溶剂极性的增加, DMAcr-FO 的荧光光谱同样呈现红移趋势. 然而, DMAcr-FO 的荧光发射波长随溶剂极性变化的斜率为 23.6 /nm, 大于 DPA-FO 变化斜率 (21.5 /nm), 同样说明 DMAcr-FO 的更强 ICT 效应^[14]. 另外, 晶态 ICT 分子的典型自极化对 ICT 也可能起到促进作用^[32].

为了进一步探究给体结构的改变对 FO 衍生物压致变色效应的影响, 我们在高压下测试了 DMAcr-FO 的荧光光谱. 如图 5(a)—(c) 所示, 随着压力的增加, DMAcr-FO 的荧光强度同样持续

减弱, 发射波长从 616.5 nm 红移至 698.3 nm, CIE 色度坐标由 (0.60, 0.39) 变化到 (0.60, 0.32), 发光颜色由橙色变为暗红色. 值得注意的是, DMAcr-FO 发射波长的压力系数为 17.5 nm/GPa, 远大于 DPA-FO 的压力系数 (10.7 nm/GPa), 表明给体调制促进 ICT 过程, 有效地优化了 FO 衍生物的压致变色效应. 同时, 在 1 atm—5 GPa 的三次压力循环中, DMAcr-FO 的发光波长与颜色也表现出良好的可逆变化 (图 5(d)), DMAcr-FO 的高度稳定性使其成为新一代智能传感、生物医学和光电器件的理想候选材料.

高压下, 除发光颜色的转变外, DPA-FO 和 DMAcr-FO 的晶体颜色也表现出明显的变色过程. 图 6(a)—(c) 为 DPA-FO 和 DMAcr-FO 晶体在高压下的紫外-可见吸收光谱. 随着压力的增加, 吸收边均显示出持续红移的趋势, 这是由高压下分子结构的收缩及原子轨道耦合的增强导致的^[33]. 其中, DPA-FO 的吸收边从 552.6 nm 移动到 622.2 nm, 压力系数为 11.3 nm/GPa, 晶体颜色从橙色变为红色. DMAcr-FO 的吸收边从 471.7 nm 移动到 581.3 nm, 压力系数为 21.3 nm/GPa, 晶体颜色从橙色变为暗红色. DMAcr-FO 同样表现出更为优

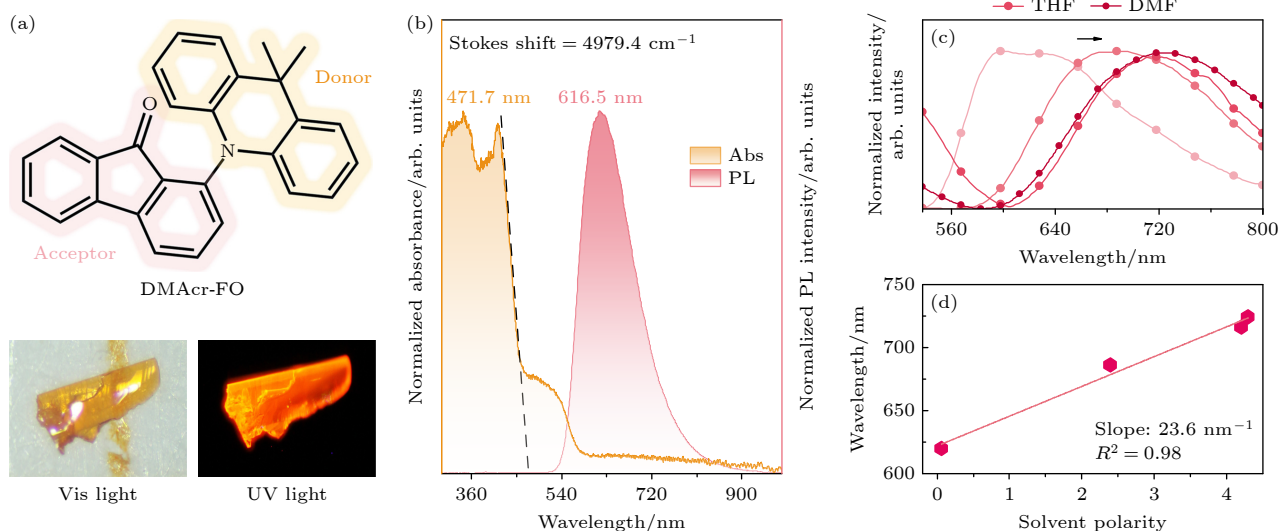


图 4 (a) DMAcr-FO 的分子结构示意图和晶体在白光及紫外光 (365 nm) 照射下的照片; (b) DMAcr-FO 的归一化的荧光图谱 (粉) 和紫外-可见吸收图谱 (橙); (c) DMAcr-FO 在不同溶剂中的荧光光谱 (正己烷 HEX、甲苯 TOL、四氢呋喃 THF、二甲基甲酰胺 DMF), 溶剂极性参考 Snyder 极性指数; (d) DMAcr-FO 荧光发射波长随溶剂极性变化的图 (粉色直线为拟合结果)

Fig. 4. (a) The chemical structure of DMAcr-FO and the photo of DMAcr-FO crystal under the Vis light and UV light (365 nm) irradiation; (b) normalized luminescence (pink) and UV-Vis absorption (orange) spectra of DMAcr-FO crystals; (c) normalized fluorescence spectra of DMAcr-FO in different solvents of n-hexane (HEX), toluene (TOL), tetrahydrofuran (THF), ethyl acetate (DMF). Solvent polarity is referenced to the Snyder polarity index; (d) the emission wavelength of DMAcr-FO with solvent polarity. The pink line represents the linear fitting result.

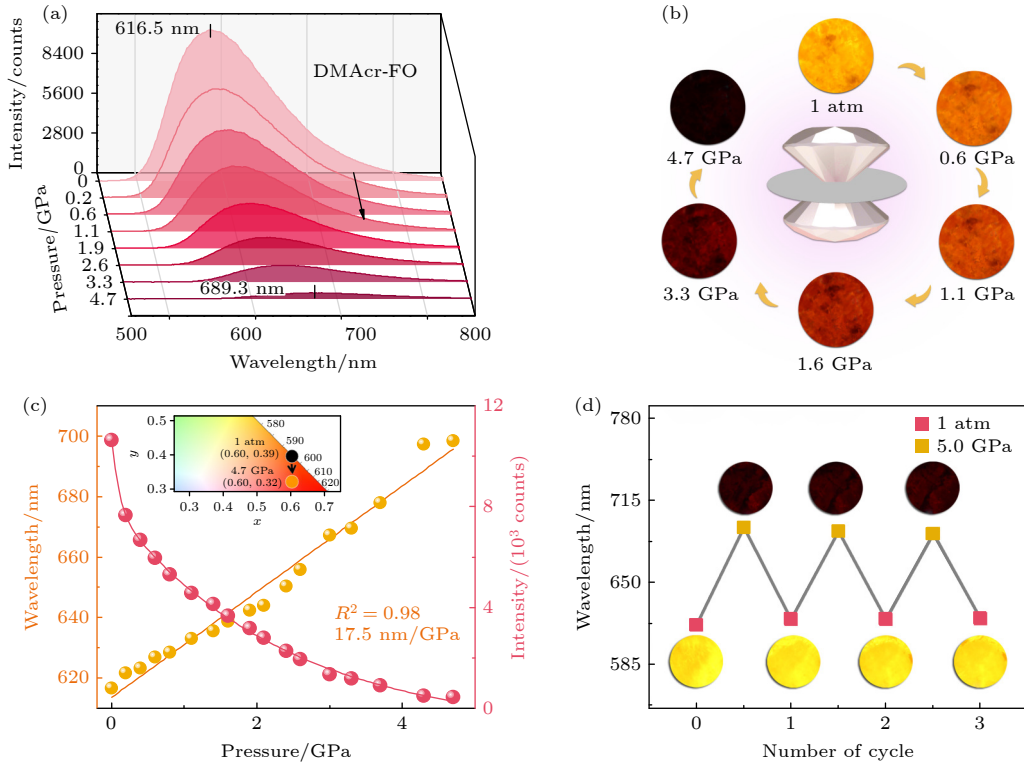


图 5 (a) 高压下 DMAcr-FO 的荧光光谱; (b) DMAcr-FO 在选定压力下的荧光显微图片; (c) DMAcr-FO 的荧光发射强度 (粉) 和发射波长 (橙) 随压力的变化, 其中橙色线条为荧光波长与压力的线性拟合结果, 插图为常压 (1 atm) 和 4.7 GPa 的 CIE 色度图和坐标; (d) DMAcr-FO 在三次压力循环 (1 atm—5.0 GPa) 过程中发射波长的变化图, 插图为相应的荧光显微照片

Fig. 5. (a) High-pressure photoluminescence spectra of DMAcr-FO; (b) selected luminescence micrographs at different pressures; (c) pressure dependent intensities (pink) and wavelengths (orange) of DMAcr-FO. The orange line represents linear fittings of the data to achieve pressure coefficients of emission wavelengths. The illustration shows the chromaticity diagram of CIE at 1 atm and 4.7 GPa; (d) reversible changes of emission wavelength during three pressurizing cycling between 1 atm and 5.0 GPa, the illustration is a fluorescence photograph of the corresponding pressure.

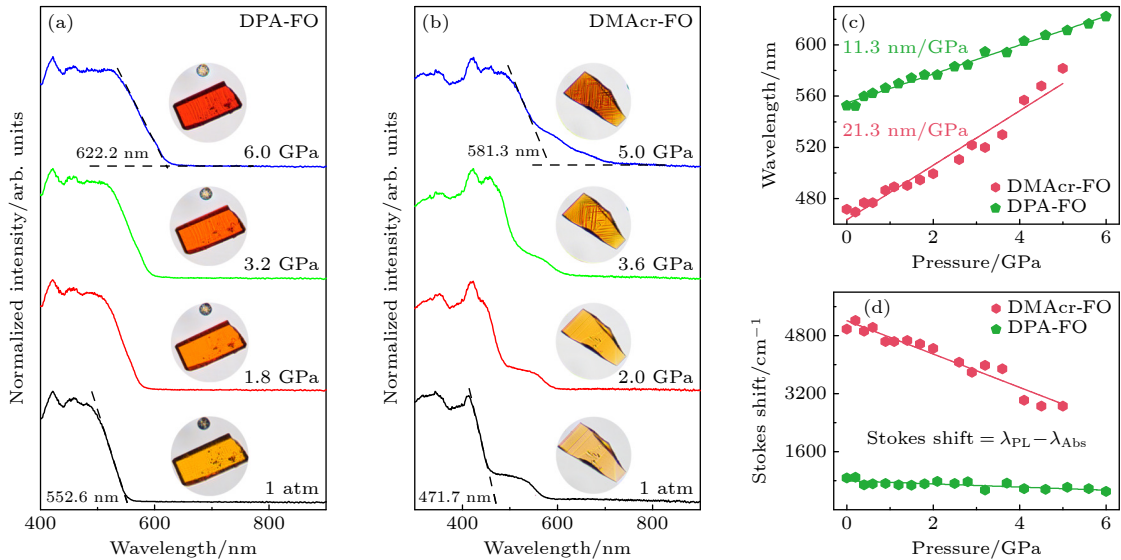


图 6 (a) DPA-FO 和 (b) DMAcr-FO 的高压紫外-可见吸收光谱, 插图为相应压力的晶体显微照片; (c) DPA-FO 和 DMAcr-FO 的吸收边波长随压力的变化, 直线为吸收边波长的线性拟合, 斜率表示压力系数; (d) DPA-FO 和 DMAcr-FO 的斯托克斯位移系数随压力的变化, 直线为斯托克斯位移数据的线性拟合, 斜率表示压力系数

Fig. 6. High-pressure UV-Vis absorption spectra of (a) DPA-FO and (b) DMAcr-FO. The insets illustrate the micrographs of the sample at corresponding pressures; (c) pressure evolution of absorption edges of DPA-FO and DMAcr-FO. The lines represent the linear fitting of data for determining the pressure coefficient; (d) pressure evolution of Stokes shift of DPA-FO and DMAcr-FO.

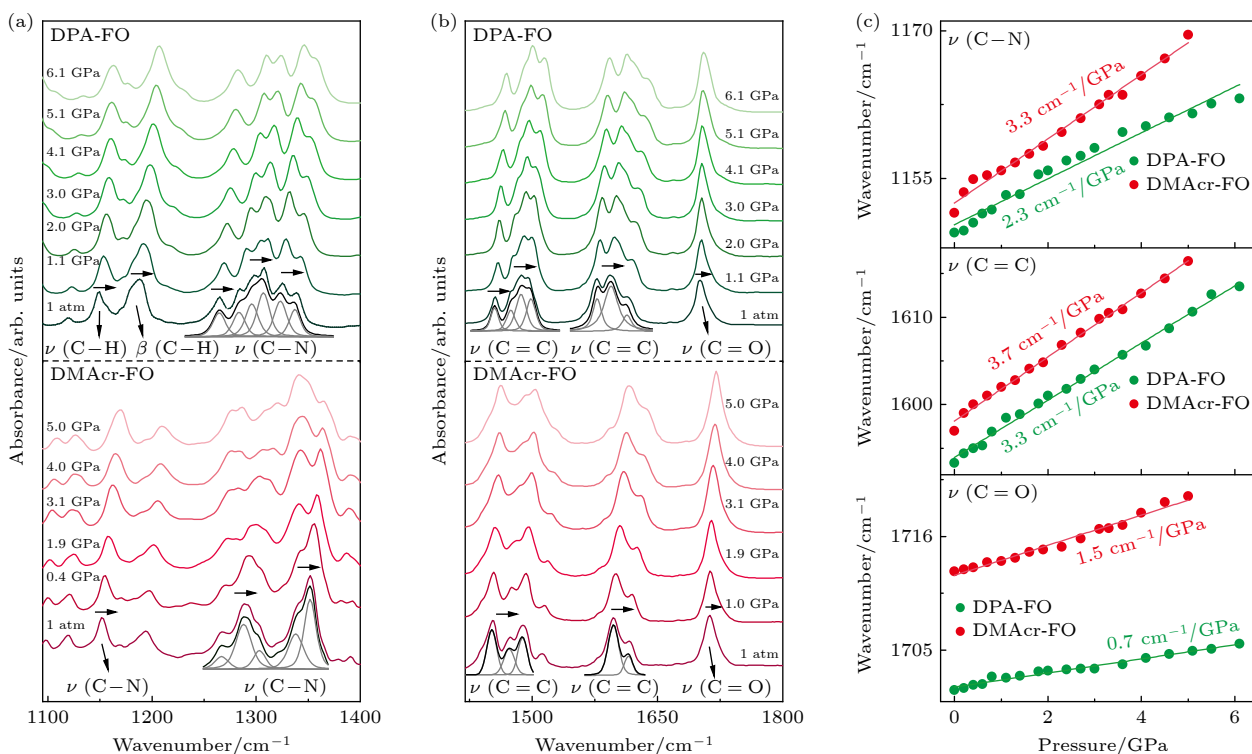


图 7 DPA-FO 和 DMAcr-FO 在 (a) 1095—1400 cm^{-1} 和 (b) 1420—1800 cm^{-1} 波数范围内的高压红外吸收光谱; (c) DPA-FO 和 DMAcr-FO 的红外振动峰 $\nu(\text{C}-\text{N})$ (上)、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ (中) 和 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (下) 峰位随压力的变化, 直线为红外峰位数据的线性拟合, 斜率表示压力系数

Fig. 7. High-pressure infrared (IR) spectra of DPA-FO and DMAcr-FO in the frequency ranges of (a) 1095—1400 cm^{-1} and (b) 1420—1800 cm^{-1} ; (c) the wavenumbers of selected IR modes of $\nu(\text{C}-\text{N})$ (up), $\nu(\text{C}=\text{C})$ (middle) and $\nu(\text{C}=\text{O})$ (down) at high pressure. The lines represent linear fittings of the data to achieve pressure coefficients of IR modes.

异的力敏吸收特性. 此外, 利用荧光发射和吸收边波长, 我们得到了二者斯托克斯位移随压力变化的图 (图 6(d)). 高压下, FO 衍生物的斯托克斯位移均有不同程度的减小, 表明激发态畸变在高压下受到明显抑制, 这与压致分子间、分子内相互作用增强及结构刚性增大有关 [34]. 同时, DMAcr-FO 更为明显降低的斯托克斯位移, 也意味着其更为显著的结构收缩变化.

高压红外吸收光谱可以提供局域的结构变化信息, 揭示结构对光学性质的影响. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, DPA-FO 和 DMAcr-FO 在 1095—1400 cm^{-1} 及 1420—1800 cm^{-1} 波数范围内, 显现出 C—N 伸缩振动 ($\nu(\text{C}-\text{N})$), C=C 伸缩振动 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), C=O 伸缩振动 ($\nu(\text{C}=\text{O})$) 和 C—H 弯曲振动 ($\beta(\text{C}-\text{H})$) 的红外振动峰. 随着压力的增加, 这些振动峰均向高波数持续移动, 说明压力导致分子结构的持续收缩且没有发生相变 [35]. 振动峰无显著的宽化和消失, 表明压力没有导致非晶态 [36]. 特别是, $\beta(\text{C}-\text{H})$ 的快速蓝移表明高压下分子间距

离的有效收缩及分子间相互作用的显著增强 [37]. 图 7(c) 为典型红外振动峰随压力升高的峰位变化图谱, 对比可知, DMAcr-FO 的系列红外吸收峰随压力升高的移动速度更快, 同时, 表明其分子结构对外部压力更为敏感, 这也是其荧光及紫外-可见吸收光谱具有更大的压力系数的原因.

4 结 论

综上所述, 我们系统地研究了系列 FO 衍生物 (DPA-FO, DAMcr-FO) 的光学性质, 实现了其发光颜色和晶体颜色均可观察的压致变色效应. DPA-FO 为典型的 D-A 分子, 其 ICT 发光波长随压力变化的压力系数为 10.7 nm/GPa, 显示出显著的力敏特性. 为了促进压致变色效应, 通过区域选择性设计制备了 DMAcr-FO, 其给体基元 DMAcr 具备更强的推电子效应, 有效地增强了 ICT 过程. 同时, 相比于 DPA-FO, DMAcr-FO 的发光波长压力系数提升至 17.5 nm/GPa, 表明其显著优化的

压致变色现象. 另外, 紫外-可见吸收光谱及红外吸收光谱研究表明 DMAcr-FO 具有更显著的分子收缩和激发态畸变. 高压下更显著的分子收缩是促进压致变色效应的关键结构因素. 同时, 其更强的 ICT 效应进一步促进了激发态性质的改变, 二者的协同作用共同促进了其压致变色效应的提升. 本研究为调控压致变色效应提供了新策略, 为新型刺激响应发光材料的发展提供帮助.

参考文献

- [1] Li Q Q, Li Z 2020 *Acc. Chem. Res.* **53** 962
- [2] Shao B, Jin R H, Li A S, Liu Y J, Li B, Xu S P, Xu W Q, Xu B, Tian W J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 3263
- [3] Jayaraman A, Laboratories B, Hill M, Jersey N 1983 *Rev. Mod. Phys.* **55** 65
- [4] Guo H W, Liu R, Wang L R, Cui J X, Song B, Wang K, Liu B B, Zou B 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030701 (in Chinese) [郭宏伟, 刘然, 王玲瑞, 崔金星, 宋波, 王凯, 刘冰冰, 邹勃 2017 物理学报 **66** 030701]
- [5] Wang J L, Zhang L J, Liu Q J, Chen Y Z, Shen R, He Z, Tang B, Liu X R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 166201 (in Chinese) [王君龙, 张林基, 刘其军, 陈元正, 沈如, 何竹, 唐斌, 刘秀茹 2017 物理学报 **66** 166201]
- [6] Qi Q K, Qian J Y, Tan X, Zhang J B, Wang L J, Xu B, Zou B, Tian W J 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4005
- [7] Nagura K, Saito S, Yusa H, Yamawaki H, Fujihisa H, Sato H, Shimoikeda Y, Yamaguchi S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 10322
- [8] Zhai C G, Yin X, Niu S F, Yao M G, Hu S H, Dong J J, Shang Y C, Wang Z G, Li Q J, Sundqvist B, Liu B B 2021 *Nat. Commun.* **12** 4084
- [9] Liu Y J, Zeng Q X, Zou B, Liu Y, Xu B, Tian W J 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 15670
- [10] Sui Q, Yuan Y, Yang N N, Li X, Gong T, Gao E Q, Wang L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12400
- [11] Chen P Y, Curry M, Meyer T J 1989 *Inorg. Chem.* **28** 2271
- [12] Wang E J, Lam J W Y, Hu R R, Zhang C, Zhao Y S, Tang B Z 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1801
- [13] Meng L C, Ma X B, Jiang S, Zhang S, Wu Z Y, Xu B, Lei Z, Liu L J, Tian W J 2020 *CCS Chem.* **2** 2084
- [14] Jia H, Sun X N, Meng X M, Wu M, Li A S, Yang M, Wang C Y, Yang J X, Wang K, Li Q, Li L 2024 *Mater. Chem. Front.* **8** 3064
- [15] Shen H, Li Y J, Li Y L 2020 *Aggregate* **1** 57
- [16] Neha, Kaur N 2024 *Coord. Chem. Rev.* **521** 216173
- [17] Kulkarni A P, Kong X X, Jenekhe S A 2006 *Macromolecules* **39** 8699
- [18] Panthi K, El-Khoury P Z, Tarnovsky A N, Kinstle T H 2010 *Tetrahedron* **66** 9641
- [19] Yang L, Zhu Y Q, Wu J L, Hu B, Pang Z G, Lu Z Y, Zhao S L, Huang Y 2019 *Dyes Pigm.* **171** 107763
- [20] Zeng W X, Lai H Y, Lee W K, Jiao M, Shiu Y J, Zhong C, Gong S L, Zhou T, Xie G H, Sarma M, Wong K T, Wu C C, Yang C L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704961
- [21] Liu M Y, Li H B, Ma H W, Yao C X, Zhao F G, Han S, Zhang Z Q, Wang N, Yin X D 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 21509
- [22] Makula P, Pacia M, Macyk W 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 6814
- [23] Ceriani C, Corsini F, Mattioli G, Mattiello S, Testa D, Po R, Botta C, Griffini G, Beverina L 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 14815
- [24] Naito H, Nishino K, Morisaki Y, Tanaka K, Chujo Y 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 254
- [25] Zhang Y J, Qile M, Sun J W, Xu M H, Wang K, Cao F, Li W J, Song Q B, Zou B, Zhang C 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 9954
- [26] Wang Y N, Wang Y Y, Wei L, Li A S, Fang Y Y, Li L, Li Q, Wang K 2025 *Chem. Eng. J.* **507** 160849
- [27] Man Z W, Lv Z, Xu Z Z, Liao Q, Liu J X, Liu Y L, Fu L Y, Liu M H, Bai S M, Fu H B 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000105
- [28] Zhao G J, Han K L 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 14329
- [29] Xie W T, Li B B, Cai X Y, Li M K, Qiao Z Y, Tang X H, Liu K K, Gu C, Ma Y G, Su S J 2019 *Front. Chem.* **7** 276
- [30] Gao F W, Zhong R L, Xu H L, Su Z M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 25472
- [31] Kivala M, Boudon C, Gisselbrecht J P, Enko B, Seiler P, Müller I B, Langer N, Jarowski P D, Gescheidt G, Diederich F 2009 *Chem. Eur. J.* **15** 4111
- [32] Bulović V, Shoustikov A, Baldo M A, Bose E, Kozlov V G, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 455
- [33] Chen L, Gao Z J, Li Q, Yan C X, Zhang H W, Li Y W, Liu C L 2024 *APL Mater.* **12** 030602
- [34] You Z J, Xu B, Meng X M, Wu M, Li A S, Li L, Chen J, Li Q, Wang K 2024 *Chem. Eng. J.* **493** 151597
- [35] Mishra M K, Ghalsasi P, Deo M N, Bhatt H, Poswal H K, Ghosh S, Ganguly S 2017 *CrystEngComm* **19** 7083
- [36] Guan J W, Daljeet R, Kieran A, Song Y 2018 *J. Phys. : Condens. Matter* **30** 224004
- [37] Park T R, Dreger Z A, Gupta Y M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3174

SPECIAL TOPIC—High-pressure modulation and in situ characterization of optoelectronic properties

Piezochromic phenomena of 9-fluorenone derivatives*

WANG Yanan¹⁾ CHEN Zirun¹⁾ WANG Yayun¹⁾ LI Aisen¹⁾
LI Lei²⁾ LI Qian^{1)†} WANG Kai^{1)‡}

1) (*Key Laboratory of Quantum Materials Under Extreme Conditions in Shandong Province, School of Physics Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China*)

2) (*School of Pharmaceutical Sciences and Food Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China*)

(Received 15 May 2025; revised manuscript received 3 July 2025)

Abstract

Piezochromic luminescent materials with multi-color switching have received considerable attention in fields such as displays, sensors, and biomedicine. However, enhancing the sensitivity of piezochromic color change through rational molecular design remains a significant challenge. Herein, we report the design, synthesis and high-pressure study of two 9-fluorenone derivatives of DPA (diphenylamine)-FO and DMAcr (9,9-dimethylcarbazine)-FO, realizing pronounced piezochromic phenomena in both emission colors and crystal colors. DPA-FO features a classic donor-acceptor molecular architecture. Its emission wavelength is highly sensitive to the solvent polarity, and as polarity increases, the redshift continues, indicating the emission nature of intramolecular charge transfer (ICT) luminescence. Under pressure, the emission color gradually changes from yellow to reddish brown, and a pressure coefficient of the emission wavelength is 10.7 nm/GPa. To amplify the piezochromic response, the donor unit is strategically modified by replacing the DPA group with DMAcr, a donor with stronger electron-donating ability. The resulting compound, DMAcr-FO, exhibits a more pronounced ICT process, as evidenced by its higher sensitivity of luminescence to solvent polarity. Under pressure, its emission color gradually changes from yellow to deep red. Correspondingly, the pressure coefficient of the emission wavelength increases 17.5 nm/GPa. Pressure-dependent UV-Vis absorption spectra reveal a continuous redshift in the absorption edge of both derivatives, attributed to structural shrinkage caused by enhanced orbital coupling. Notably, DMAcr-FO exhibits more significant changes in absorption edge and Stokes shift, indicating more substantial structural deformation under pressure. In addition, compared with DPA-FO, the infrared (IR) modes of DMAcr-FO present higher shifting rates with the increase of pressure, which also supports the above conclusion. Meanwhile, with the increase of pressure, the considerable structural distortion is also one of the factors that make DMAcr-FO has a more significant piezochromic phenomenon. This study not only deepens the understanding of structure-property relationships in piezochromic materials but also offers a viable strategy for designing high-performance piezo-responsive luminophores through tailored molecular engineering.

Keywords: diamond anvil cell, intramolecular charge transfer, force-sensitive smart luminescent material

PACS: 07.35.+k, 91.60.Ed, 91.60.Gf

DOI: 10.7498/aps.74.20250635

CSTR: 32037.14.aps.74.20250635

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174146).

† Corresponding author. E-mail: liqian@lcu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: kaiwang@lcu.edu.cn

高压下9-芴酮衍生物的变色效应

王亚楠 陈姿润 王亚云 李爱森 李磊 李茜 王凯

Piezochromic phenomena of 9-fluorenone derivatives

WANG Yanan CHEN Zirun WANG Yayun LI Aisen LI Lei LI Qian WANG Kai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 170701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250635

CSTR: 32037.14.aps.74.20250635

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250635>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多晶金刚石对硅基氮化镓材料的影响

Influence of polycrystalline diamond on silicon-based GaN material

物理学报. 2023, 72(9): 098104 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221942>

激光加速低能碳离子束在CHO泡沫中的电荷转移过程

Charge transfer process of laser-accelerated low-energy carbon ion beams in porous CHO foams

物理学报. 2025, 74(15): 154102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250634>

单晶金刚石探测器对14 MeV单能中子的响应

Response to 14 MeV neutrons for single-crystal diamond detectors

物理学报. 2021, 70(20): 202901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210891>

B₂S₃对[111]晶向高压合成金刚石的影响

Influence of B₂S₃ additive on [111]-oriented diamond crystal synthesized under high pressure condition

物理学报. 2025, 74(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250028>

基于多面体畸变的高性能钙钛矿及衍生物的合成研究进展

Research progress of synthesis of high-performance perovskites and its derivatives based on polyhedral distortion

物理学报. 2023, 72(18): 186101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230947>

孕镶金刚石基底Co原子嵌入深度对金刚石涂层膜基界面结合强度的影响

Influence of Co atom embedding depth in impregnated diamond substrate on bonding strength of diamond coating film substrate interface

物理学报. 2025, 74(10): 106701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250149>