

有機分子之聚集誘導發光效應

朱見和*、陳科諒、蕭普晏

國立臺東大學應用科學系

摘要

有機分子透過聚集誘導發光效應進而提升發光效率方式於光學材料應用方面展現出高度價值，例如：化學生物感測器以及發光二極體等應用。本文主要針對聚集誘導發光原理、分子結構設計以及本實驗室近期相關研究成果作簡要介紹。

關鍵字: 聚集誘導發光、聚集發光淬熄

Aggregation-Induced Emission Effect of Organic Molecules

Abstract

Organic molecules possessing aggregation-induced emission properties have demonstrated their practical merit in photoelectric applications. For instance, chemical biosensors and organic-light emitting diodes. This mini-review mainly focuses on the introduction of aggregation-induced emission (AIE) principle, molecular design of AIE luminogens, and our latest research results.

Keywords: aggregation-induced emission, aggregation-caused quenching

朱見和 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系副教授。E-mail: j_hchu@nttu.edu.tw
陳科諒，國立臺東大學應用科學系碩士班學生。E-mail: ka52135213@gmail.com
蕭普晏，國立臺東大學應用科學系碩士班學生。E-mail: tclmiat@gmail.com

壹、前言

有機發光分子於溶液狀態下通常具備良好發光性質，然而當分子透過聚集或是固體形態呈現時卻會造成發光效能的驟減，此種現象被稱為聚集導致螢光淬熄 (Aggregation-caused quenching, ACQ)，進而限制了發光分子於固態光電材料上的應用。相反地，分子產生聚集現象進而改變其構形、堆積狀態與空間結構等，限制了結構內部的轉動 (振動) 以及分子間的 π - π 堆疊現象，促使分子將所吸收能量大部分透過發光形式釋放，最終高效率的提升發光效能，此種特性稱為聚集誘導發光效應 (Aggregation-induced emission, AIE)。事實上，AIE 現象於 2001 年前已被發現 (Würthner, F. et al., 2020)，例如：Oelkrug 等人於 1996 年報導一系列寡聚伸苯[伸]乙烯 (Oligophenylenevinyls) 的螢光量子產率於溶液狀態中幾近為 0%，但是當其轉變為奈米粒子懸浮或薄膜狀態時則增強為 60%，作者認為此現象主要是分子處於固態時或黏滯性溶劑的使用造成結構的扭轉誘導非輻射去活化現象 (Torsion-induced nonradiative deactivation) 受到抑制使然 (Oelkrug, D. et al., 1996)；其他如 Würthner 與 Swager 等團隊早期所報導的工作亦可視為 AIE 現象的前期研究 (Würthner, F. et al., 1999; Deans, R. et al., 2000)。然而當時並未受到多數化學家的重視，直到唐本忠團隊利用雙苯基乙炔 **1** 透過鋰金屬的作用合成出鋰烯中間體 **2**，接著與矽氯試劑反應成功地製備六取代噻咯化合物 (Siloles **3-6**, HPS) (圖 1)，透過實驗發現該系列分子表現出高度 AIE 性質，自此之後 AIE 的相關研究才得以蓬勃發展 (Tang, B. Z. et al., 2001; Luo, J. et al., 2001)。

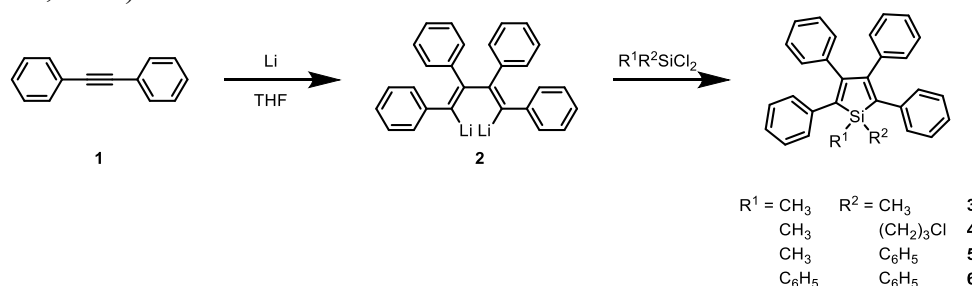


圖 1. 六取代噻咯分子之合成。

貳、聚集導致螢光淬熄 (ACQ) / 聚集誘導發光原理 (AIE)

如 Jablonski 能階圖所示 (圖 2)，分子吸收光能後電子由基態 (S_0) 躍遷至單重激發態 (S_n)，根據 Kasha 規則可知激發電子將快速透過區間轉換 (IC) 回到第一單重激發態 (S_1)，接著激發態電子可以直接透過螢光 (Fluorescence) 放射方式釋放能量回到基態 (S_0)，抑或透過區間系統轉移 (ISC) 形式來到參重激發態 (T_n)，再進一步進行區間轉換 (IC) 來到第一參重激發態 (T_1)，最後再以磷光 (Phosphorescence) 放射方式釋放能量回到基態 (S_0)。

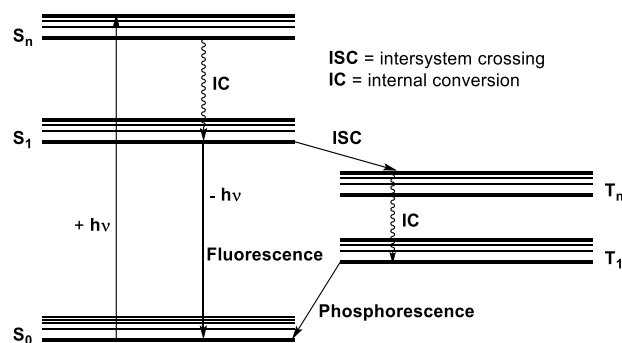


圖 2. Jablonski 能階圖。

分子於高濃度聚集或固體狀態時受到 ACQ 現象導致發光效率降低，主要機制是 $S_1 \rightarrow S_0$ 的發光路徑被分子間作用力（例如： π - π 堆疊現象）所抑制；此外分子於溶液狀態時，因為內部結構的旋轉與振動導致電子於激發態的能量散失，最終無法透過放光方式回到基態（ S_0 ）進而降低分子的發光效率；因此當分子處於聚集狀態時，原本溶液中的旋轉與振動情況將會受到限制，使得激發態電子得以順利回到基態（ S_0 ）進行高效率發光，這便是 AIE 現象的機制發生過程。事實上，有機發光分子具備 ACQ 性質者在溶液態的螢光探針應用頗為廣泛，然而此性質在固態光電材料應用上則受到相當程度的聚集螢光淬熄效應限制 (Ma, X. et al., 2016)，例如：有機發光二極體 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 與有機光致電化學電池 (light-emitting electrochemical cells, LEECs)。

參、具備 AIE 性質之有機分子類型

一般而言，具備 AIE 性質的有機分子合成可透過以下三個原則進行設計 (Xu, S. et al., 2020): (1) 分子具可旋轉之單鍵結構；(2) 具螢光特性之平面結構修飾（例如：接上長碳鏈或立體阻礙基團來抑制分子內/間的交互作用）；(3) 避免分子間 π - π 平面堆疊情形產生。有鑑於此，以下就文獻中所報導的 AIE 分子進行介紹：

(I) 四苯基乙烯 (Tetraphenylethene, TPE) 分子

2010 年唐本忠團隊提出一系列以 TPE 為基底的衍生物 (圖 3)，實驗結果發現該系列分子展現出高度 AIE 性質，作者透過 X-ray 晶體繞射分析發現分子間碳-氫鍵與芳香環間距離為 2.85–3.05 Å (圖 4)，此結果驗證了 TPE 分子間 π - π 堆疊現象因為聚集而相互錯開 (Zhao, Z. et al., 2010)。最後 TPE 於不同比例之乙腈/水混合溶液中進行螢光強度量測，實驗結果發現當溶液中水的比例增加時，TPE 的發光強度也會隨之增強，當水的比例來到 99% 時的發光強度可達近 140 倍 (圖 5)。

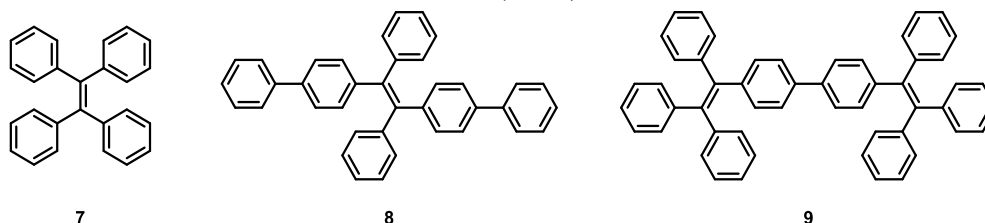


圖 3. 四苯基乙烯及其衍生物。

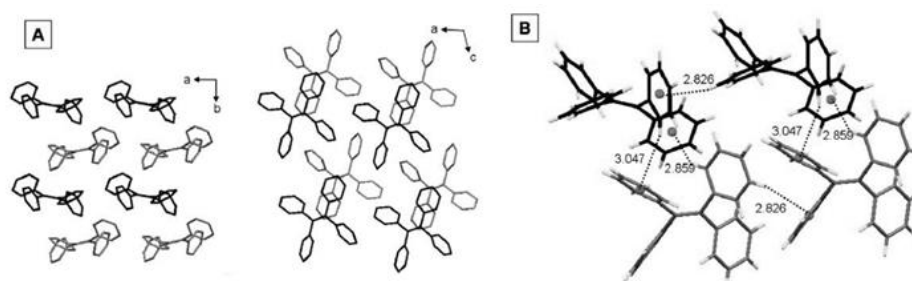


圖 4. 四苯基乙烯之 (A) 單位晶格堆疊；(B) 分子間碳-氫鍵與芳香環間之距離量測 (圖片版權與來源 Zhao, Z. et al., 2010)。

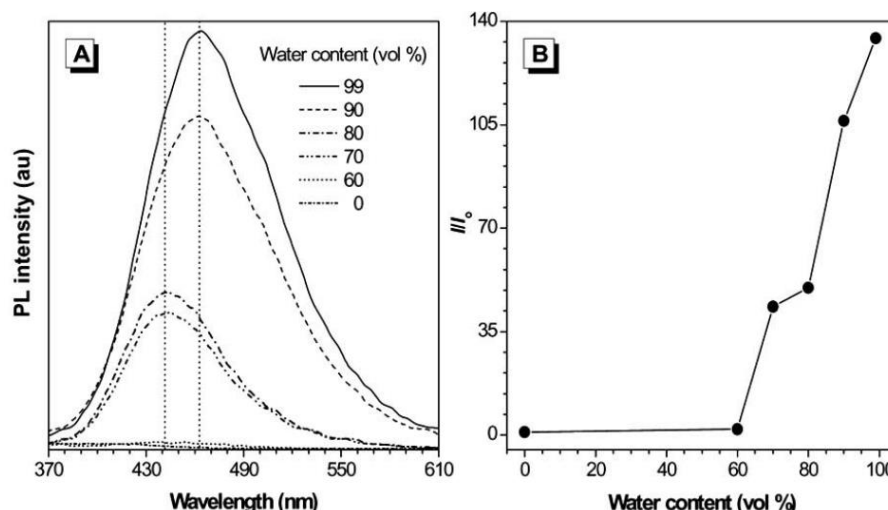


圖 5. (a) TPE 在不同比例乙腈/水條件下之光致發光光譜 (濃度: $10 \mu\text{M}$; 激發波長: 330 nm); (b) I/I_0 與不同比例乙腈/水之關係圖 (圖片版權與來源 Zhao, Z. et al., 2010)。

對於 TPE 分子在聚集前螢光效能不佳，作者認為是結構中的苯環基團進行轉動導致能量消耗 (圖 6)；而當分子處在狹窄擁擠環境時，此旋轉運動將受到限制致使分子放光效能增加 (Mei, J. et al., 2014 & 2015)；另外一種可能解釋是 TPE 吸光激發後的能量因為順/反式異構化現象而分散致使發光效率不佳，但是在擁擠環境中此異構化過程將受到限制，使得分子的激發態能量得以大部分放光形式釋放 (Kokado, K. et al., 2018 & 2019)。

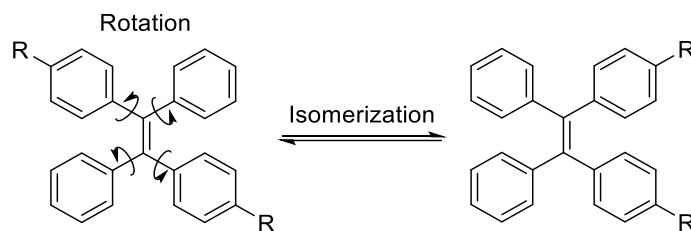


圖 6. TPE 的苯環基團轉動與異構化現象。

(II) 1-腈基-反式-1,2-雙(4'-甲基聯苯)乙烯分子 (1-Cyano-*trans*-1,2-bis(4'-methylphenyl)ethylene, CN-MBE)

Park 團隊於 2002 年發現 CN-MBE (圖 7) 在四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 溶液狀態中具有微弱螢光，當溶液加入 80% 水時分子聚集成奈米顆粒的螢光強度比原本高出近 700 倍 (圖 8)。對此現象作者提出分子於分散狀態時，彼此相互錯開致使激發態能量受到旋轉或振動運動而耗損，進而造成螢光強度減弱；反之在 CN-MBE 的聚集狀態時，分子間平面共軛度受到提升使得螢光放射強度增強 (An, B. K. et al., 2002)。

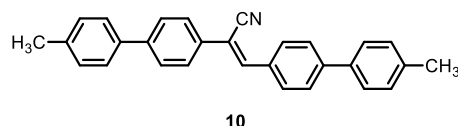


圖 7. CN-MNE 之分子結構。

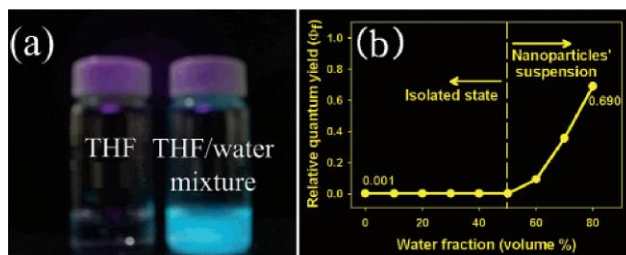


圖 8. (a) CN-MNE 於 THF (左)與 THF (20%)/水 (80 %)混合溶液在 UV 光(365 nm)下之螢光。
(b) CN-MNE 在不同比例 THF/水下之螢光量子產率 (圖片版權與來源 An, B. K. et al., 2002)。

(III) 苯乙烯基二苯乙烯分子 (Styryl stilbene, SS & Distyrylanthracene, DSA)

1991 年 Fabian 團隊合成一系列 SS 及 DSA (Nakatsuji, S. et al., 1991) (圖 9), 直至 2009 年 Tain 等人發現 DSA 分子具備 AIE 性質, 並透過 X-ray 晶體繞射分析量測其分子間距離為 2.46–5.25 Å (He, J. et al., 2009) (圖 10)。作者透過 9,10-雙(4-丁氧基苯乙烯基)蒽於高水比例 (80%) 的 THF/H₂O 溶液中發現螢光強度約為 THF 溶液中的 60 倍, 且螢光量子產率約達 30% (圖 11)。

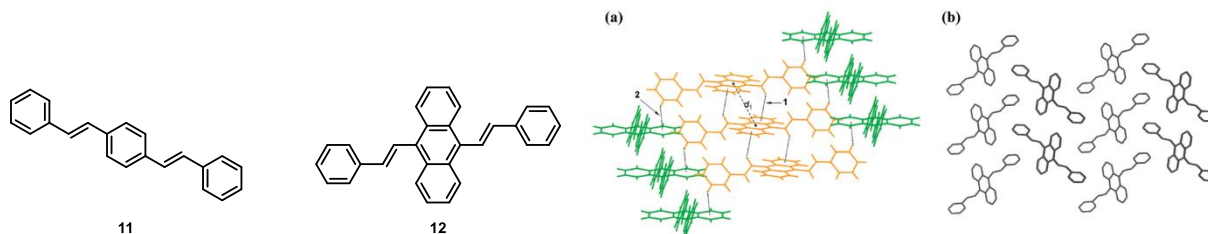


圖 9. 苯乙烯基二苯乙烯及二苯乙烯基蒽之結構。

圖 10. (a) 分子間距離: 1. 碳-氫鍵與蒽距離約 2.46 Å; 2. 苯環與蒽距離約 3.06 Å; d1 距離約 5.25 Å。 (b) 分子堆疊模型 (圖片版權與來源 He, J. et al., 2009)。

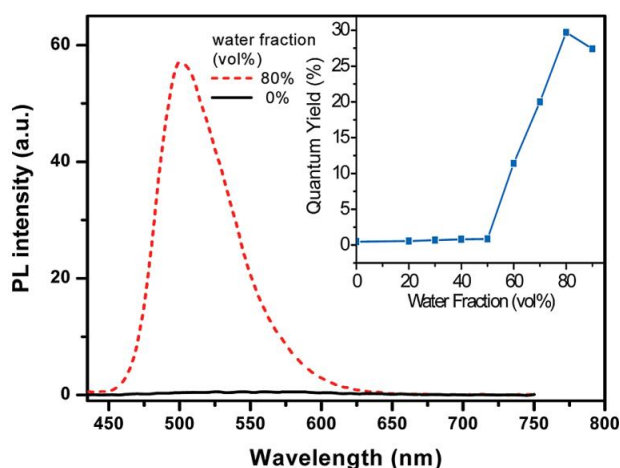


圖 11. 9,10-雙(4-丁氧基苯乙烯基)蒽 (B-4-BOSA, 20 μM) 於不同比例 THF/H₂O 溶液之螢光光譜圖; 右上為量子產率變化圖(以硫酸奎寧作為相對標準品)(圖片版權與來源 He, J. et al., 2009)。

(IV) 萘二亞胺稠合 2-(1,3-二硫醇-2-亞基)乙腈奈米粒子 (Naphthalene diimide-fused 2-(1,3-dithiol-2-ylidene)acetonitriles, NDTA)

唐本忠團隊於 2019 年報導一系列化合物 13-15 聚集成成 NDTA 奈米粒子 (圖 12) 探討其 AIE 性質, 最終運用分子內運動誘導光熱 (intramolecular motion-induced phototherapy,

iMIPT)性質成功展示光熱(photothermal)/光聲 (photoacoustic) 成像技術圖 13) (Zhao, Z. et al., 2019)。

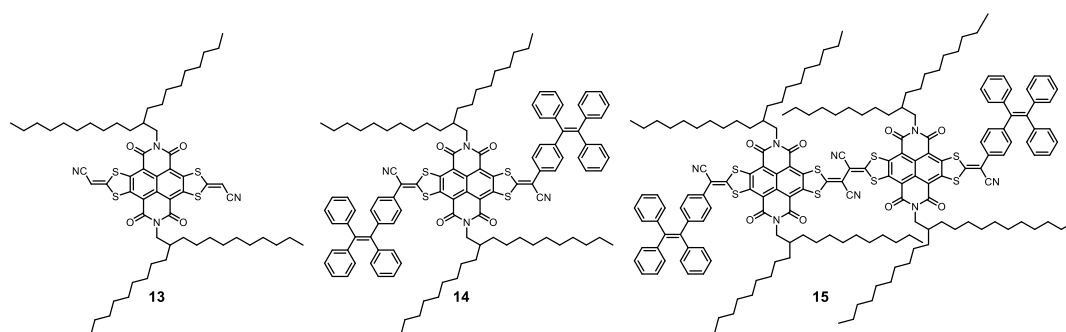


圖 12. NDTA 及其衍生物。

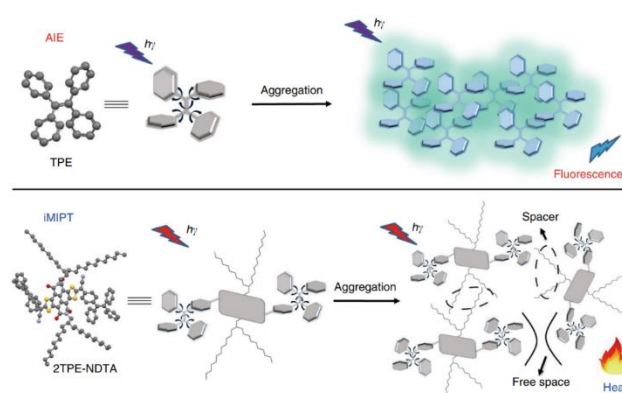


圖 13. TPE 聚集誘導發光及 2TPE-NDTA 之 iMIPT 特性示意圖 (圖片版權與來源 Zhao, Z. et al., 2019)。

(V) 具長波放射之 AIE 分子

長波吸收/放射分子在生物材料應用上具有高度優勢，這是由於長波能量低對於生物檢體的危害性較小且於生物體內/外的顯像程度也較高，因此基於推拉電子效應原則將各種 AIE 分子進行拼湊即可獲得，例如：4-(*N,N*-Dimethylamino)benzonitrile (DMABN)受光激發後形成局部激發態 (Locally excited state)，最終轉換形成電荷轉移激發態($D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$)，此過程將會釋放出部分能量使得電子掉回基態並釋放長位移光波(Lippert, E. et al., 1962) (圖 14，Grabowski, Z. R. et al., 2003; 程士勳，2005; Druzhinin, S. I. et al., 2010; Misra, R. et al., 2018)。

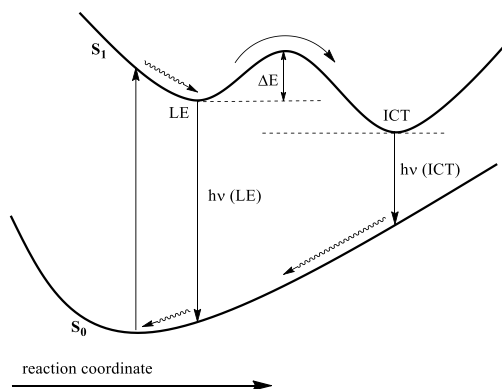


圖 14. 電荷轉移示意圖。

(i) 接受體型 AIE 分子

如圖 15 所示，化合物 16 是典型的電子接收體，因此具有較低的 LUMO 能量和良好的光穩定性，其與 TPE 分子結合後可應用於生物顯像。當分子結構進一步修飾上噻吩作為接受基團後可發現化合物 17-18 於吸收與放射波長上皆有紅位移趨勢 (Zhao, Z. et al., 2011)。而化合物 19-23 (圖 16) 具備不同推拉電子官能基團，研究結果發現當取代基之推電子能力越強造成 AIE 分子的 HOMO 能階提升，使得吸收/放射波長也產生紅移現象 (Yang, J. et al., 2017)。

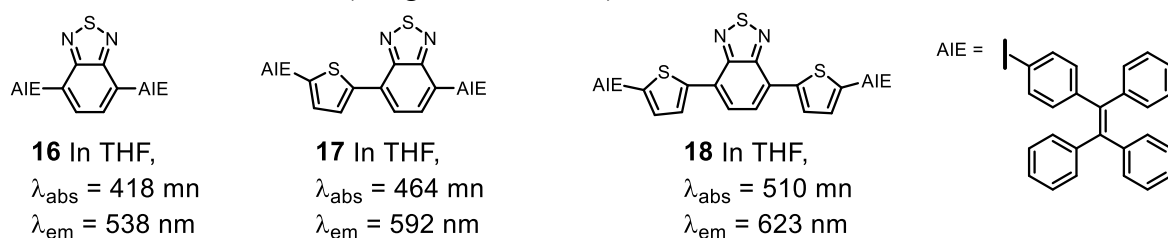


圖 15. 中性與各種電子接受基團之 AIE 分子。

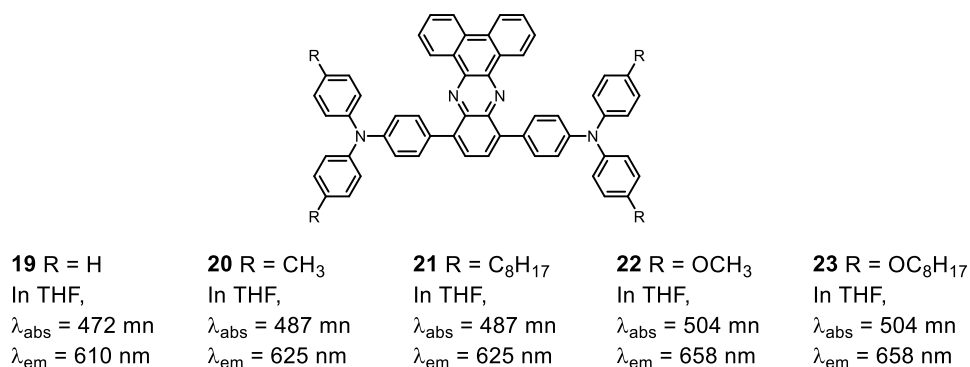


圖 16. 各種電子接受/提供基團之 AIE 分子。

(ii) 提供體型 AIE 分子

化合物 24 於修飾上第三丁基基團後形成化合物 25 (圖 17)，兩分子的 HOMO 與 LUMO 能階降低趨勢雖然一致，但是化合物 25 之 HOMO 與 LUMO 能階的差異卻更小，這也使得放射光波長變得更大 (Cekaviciute, M. et al., 2020)。

(iii) 接受-提供體型 AIE 分子

化合物 26-28 受到電子提供基團(甲氧基)和拉電子接受基團(二腈基乙烯基)的作用產生紅位移現象(圖 18)。當化合物結構上之電子提供基團數量增加可以提昇與電子接受基團之交互作用，例如：甲氧基影響的 HOMO 能階與原本 TPE 相似，然而其 LUMO 則集中分佈於二腈基乙烯基團上，造成放射波長產生紅位移現象 (Gu, X. et al., 2013)。

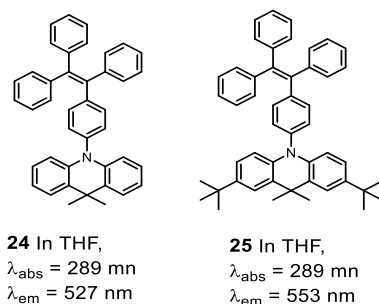


圖 17. 中性與具備電子提供基團之 AIE 分子。

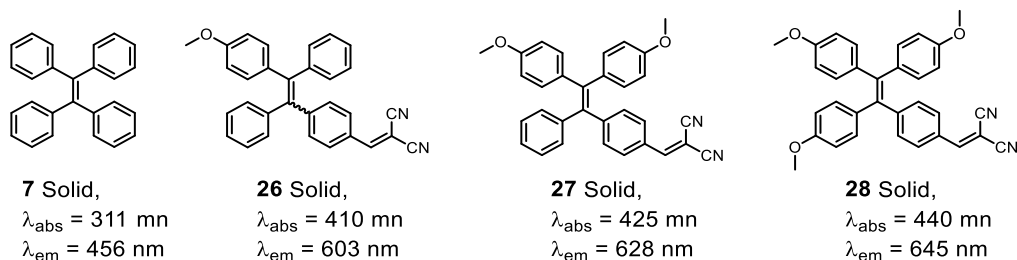
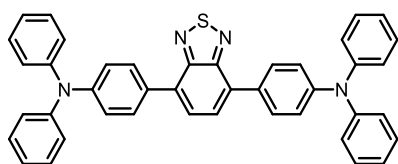


圖 18. 中性 AIE 與不同電子提供基團和電子接受基團之吸收/放射波長比較。

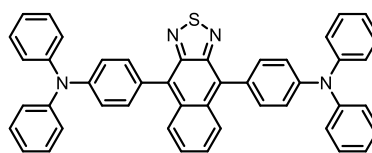
(iv) 立體阻礙

雖然以推電子-拉電子體(Donor-Acceptor)形成的電荷轉移能夠使得放光波長產生紅位移; 但是作者發現放光效率與分子的電荷轉移程度相關。化合物 **29** 為 D- π -A- π -D 型之 AIE 分子, 其螢光量子產率(Φ_{fl}) 為 0.46 (Ishi-i, T. et al., 2015) (圖 19), 當結構中苯并[c][1,2,5]噻二唑 (Benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 修飾上一個苯環形成化合物 **30**, 其螢光量子產率增加至 0.60 (圖 20), 透過密度泛函理論計算 (Density functional theory calculation), 電子接受基團部分 (Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole-4,9-diyl, **NZ**) 與兩側苯環間的扭轉角度約 54° ; 另外二苯胺與苯環間的扭轉角度約 38° 。這結果顯示分子的中心結構較為剛性進而造成空間阻礙, 使得兩側連接的苯環基團與中心結構呈現非共平面狀態, 這情形有助於維持 Donor 與 Acceptor 間單鍵扭轉的構形 (Liu, T. et al., 2017), 進而使電荷轉移更容易發生, 最終使得分子局部激發態過渡至電荷轉移態的效率提高 (圖 21) (Sasaki, S. et al., 2016)。



29 In THF,
 $\lambda_{\text{abs}} = 460 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{fl}} = 0.46$

圖 19. 化合物 29 之結構。



30 In THF,
 $\lambda_{\text{abs}} = 519 \text{ nm}$
 $\lambda_{\text{em}} = 674 \text{ nm}$
 $\Phi_{\text{fl}} = 0.60$

圖 20. 化合物 30 之結構。

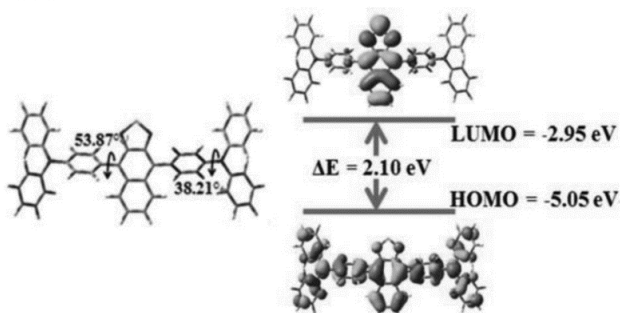


圖 21. 化合物 30 之結構扭轉角度與 HOMO-LUMO 能階圖 (圖片版權與來源 Liu, T. et al., 2017)。

(VI) 花青染料 (Merocyanine dye)

Würthner 團隊於 2021 年以花青染料衍生物 **31** (圖 22) 透過自我組裝方式 (Self-assembly) 生成單聚、雙聚以及高聚之超分子化合物, 同時探討此系列分子之 AIE 性質, 作者發現當分子聚合程度越高時其螢光強度亦隨之增強; 此外化合物之吸收/放射光譜分別顯示藍/

紅位移情形，並伴隨斯托克斯位移(Stokes shift)變大趨勢(圖 23) (Vonhausen, Y. et al., 2021)。

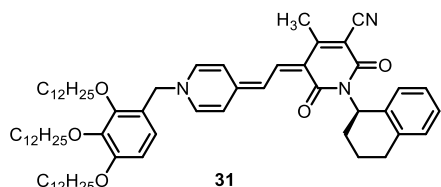


圖 22. Merocyanine dye 衍生物之結構。

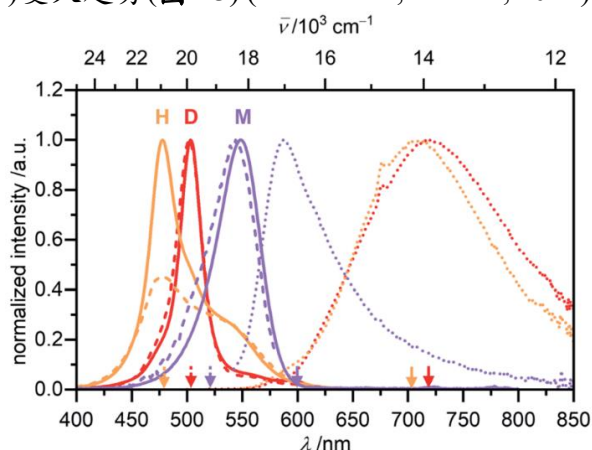


圖 23. 單聚化樣品(M) (溶於二氯甲烷)，雙聚化樣品(D)及高聚化樣品(H) (溶於甲基環己烷) 之吸收光譜圖(實線部分)與激發(虛線)放射(點線)光譜 (圖片版權與來源 Vonhausen, Y. et al., 2021)。

肆、本實驗室近期之 AIE 工作

2021 年朱見和團隊開發出具有 AIE 性質之 7,7'-雙芳香基-3,3'-雙吡唑并[1,5-*a*]吡啶分子 32-33 (Hsiao, P. Y. et al., 2021) (圖 24)，根據此系列分子的光物理性質量測發現吸收光譜圖中顯示兩個主要吸收峰(溶於乙酸乙酯中)，其波長分別為 302 及 332 nm 並推測為 $\pi-\pi^*$ 與分子內電荷轉移吸收(Yang, H. et al., 2011)，而在放射光譜中之放射峰為 471 nm (圖 25a)；我們發現化合物 32 在 THF/H₂O 混合溶液中的螢光強度隨著水比例增加而下降，推測原因是高極性溶劑穩定激發態同時進行能量傳遞所致 (Dobretsov, G. E. et al., 2011)；另一方面，化合物 32 於聚集態時其吡唑并[1,5-*a*]吡啶環平面間的 $\pi-\pi$ 堆疊情形 (Yang, W. et al., 2017) 造成能量分散，最終導致所謂聚集導致螢光淬熄現象 (ACQ) (圖 25b)；此外由溶液發光強弱亦可驗證螢光光譜量測結果所顯示的變化趨勢 (圖 25c)。

透過化合物 33 分別於低至高極性溶劑中的吸收與放射光譜量測發現，其吸收波長與強度並無明顯變化；然而放射光譜強度則隨著溶劑極性變大而弱化，同時有紅位移現象 (圖 26a & 圖 26b)。進一步以化合物 34 (7 號位為萘基取代) 進行 THF/H₂O 混合溶液之螢光圖譜量測，結果發現螢光強度隨著水比例增加而下降，但是當水比例超過 80% 後螢光強度開始驟升，最高可達到最初的四倍(圖 26c & 圖 26d)；化合物 34 在固態下之螢光量子產率為 0.42，相較於其在極性溶劑中僅為 0.06，顯示此系列化合物於溶液分散狀態與固態下的分子構形及堆疊等有顯著差異外，同時取代基的共軛度大小也會影響發光效能。

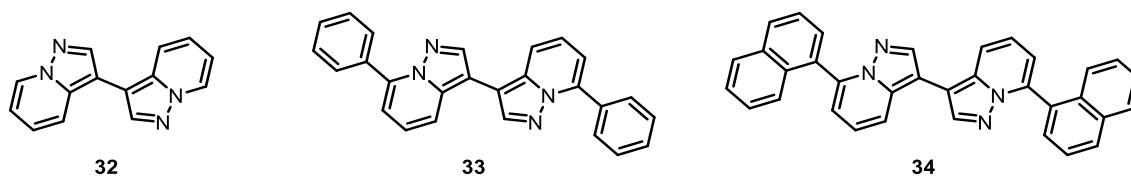


圖 24. 3,3'-雙吡唑并[1,5-*a*]吡啶化合物 32-34。

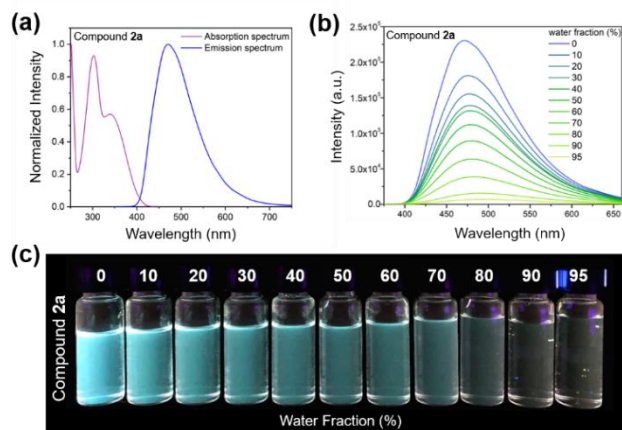


圖 25. 3,3'-雙吡啶并[1,5-*a*]吡啶在 (a) EtOAc 的吸收 (5.0×10^{-5} M) 及放光 (10^{-4} M, 激發光波長為 295 nm) 光譜、(b) THF/H₂O 混合溶液 (1.5×10^{-4} M) 的螢光光譜、(c) 暗室裡於 365 nm 光照射下之溶液放光照片 (圖片版權與來源 Hsiao, P. Y. et al., 2021)。

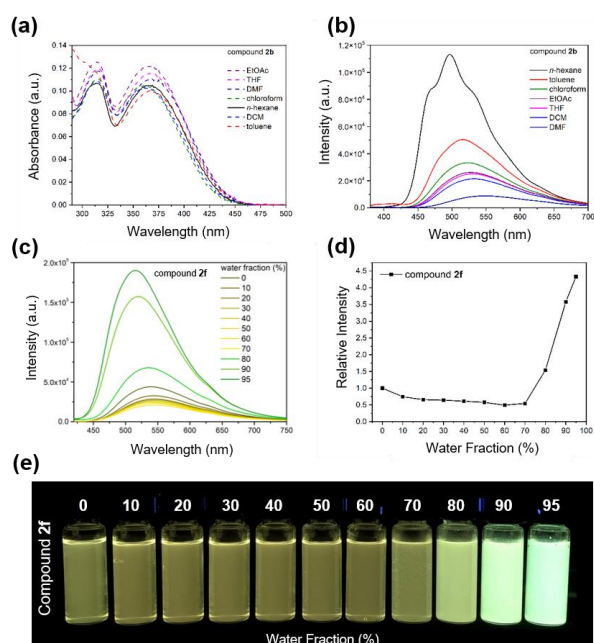


圖 26. 7,7'-雙萘基-3,3'-雙吡啶并[1,5-*a*]吡啶 **33** 的聚集誘導螢光增強效應 (圖片版權與來源 Hsiao, P. Y. et al., 2021)。

伍、總結

傳統溶液狀態之發光分子雖然有其應用範疇，然而固態發光材料仍然是當前實際應用主流，隨著二十多年前聚集誘導發光效應的發現，目前固態光電材料領域的研究發展已然成熟。科學家研發高效率暨精簡化製備流程來提供多樣性與新穎性發光材料分子，同時基於聚集誘導發光效應開發不同特性材料都將是未來重點研究方向。

陸、參考文獻

程士勳 (2005), 推拉性分子 DPBMN 與 DPAMN 在不同極性溶劑中的螢光緩解動力學研究, 國立交通大學應用化學所碩士論文。

- Würthner, F. (2020). Aggregation-Induced Emission (AIE): A Historical Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 14192–14196.
- Oelkrug, D., Tompert, A., Egelhaaf, H.-J., Hanack, M., Steinhuber, E., Hohloch, M., Meier, H., & Stalmach, U. (1996). Towards highly luminescent phenylene vinylene films. *Synthetic Metals*, 83, 231–237.
- Würthner, F., Sens, R., Etzbach, K.-H., & Seybold, G. (1999). Design, Synthesis, and Evaluation of a Dye Library: Glass-Forming and Solid-State Luminescent Merocyanines for Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 1649–1652.
- Deans, R., Kim, J., Machacek, M. R., & Swager, T. M. (2000). A Poly(p-phenylene-ethynylene) with a Highly Emissive Aggregated Phase. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 8565–8566.
- Tang, B. Z., Zhan, X., Yu, G., Sze Lee, P. P., Liu, Y., & Zhu, D. (2001). Efficient blue emission from siloles. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2974–2978; Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W. Y., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H. S., Zhan, X., Liu, Y., Zhu, D., & Tang, B. Z. (2001). Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*, 18, 1740–1741.
- Ma, X., Sun, R., Cheng, J., Liu, J., Gou, F., Xiang, H., & Zhou, X. (2016). Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students. *Journal of Chemical Education*, 93, 345–350.
- Xu, S., Duan, Y., & Liu, B. (2020). Precise Molecular Design for High-Performance Luminogens with Aggregation-Induced Emission. *Advanced Materials*, 32, 1903530.
- Zhao, Z., W. Y. Lam, J., & Zhong Tang, B. (2010). Aggregation-Induced Emission of Tetraarylethene Luminogens. *Current Organic Chemistry*, 14, 2109–2132.
- Mei, J., Hong, Y., Lam, J. W. Y., Qin, A., Tang, Y., & Tang, B. Z. (2014). Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*, 26, 5429–5479; Mei, J., Leung, N. L. C., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y., & Tang, B. Z. (2015). Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*, 115, 11718–11940.
- Kokado, K., Machida, T., Iwasa, T., Taketsugu, T., & Sada, K. (2018). Twist of C=C Bond Plays a Crucial Role in the Quenching of AIE-Active Tetraphenylethene Derivatives in Solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 245–251; Kokado, K., & Sada, K. (2019). Consideration of Molecular Structure in the Excited State to Design New Luminogens with Aggregation-Induced Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 8632–8639.
- An, B. K., Kwon, S. K., Jung, S. D., & Park, S. Y. (2002). Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 14410–14415.
- Nakatsuji, S., Matsuda, K., Uesugi, Y., Nakashima, K., Akiyama, S., Katzer, G., & Fabian, W. (1991). Synthesis and absorption/emission spectral properties of styrylstilbene and distyrylanthracene derivatives. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 6, 861.
- He, J., Xu, B., Chen, F., Xia, H., Li, K., Ye, L., & Tian, W. (2009). Aggregation-Induced Emission in the Crystals of 9,10-Distyrylanthracene Derivatives: The Essential Role of Restricted Intramolecular Torsion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9892–9899.
- Zhao, Z., Chen, C., Wu, W., Wang, F., Du, L., Zhang, X., Xiong, Y., He, X., Cai, Y., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y., Gao, X., Sun, P., Phillips, D. L., Ding, D., & Tang, B. Z. (2019). Highly efficient photothermal nanoagent achieved by harvesting energy via excited-state intramolecular motion within nanoparticles. *Nature Communications*, 10, 768.
- Lippert, E., Lüder, W., & Boos, H. (1962). Fluoreszenzspektrum Undfranck-Condon-Prinzip in

- Lösungen Aromatischer Verbindungen. *Advances in Molecular Spectroscopy*, 443–457.
- Grabowski, Z. R., Rotkiewicz, K., & Rettig, W. (2003). Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews*, 103, 3899–4032
- Druzhinin, S. I., Mayer, P., Stalke, D., von Bülow, R., Noltemeyer, M., & Zachariasse, K. A. (2010). Intramolecular Charge Transfer with 1-*tert*-Butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (NTC6) and Other Aminobenzonitriles. A Comparison of Experimental Vapor Phase Spectra and Crystal Structures with Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 7730–7744
- Misra, R., & Bhattacharyya, S. P. (2018). *Intramolecular charge transfer: theory and applications*. John Wiley & Sons.
- Zhao, Z., Deng, C., Chen, S., Lam, J. W. Y., Qin, W., Lu, P., Wang, Z., Kwok, H. S., Ma, Y., Qiu, H., & Tang, B. Z. (2011). Full emission color tuning in luminogens constructed from tetraphenylethene, benzo-2,1,3-thiadiazole and thiophene building blocks. *Chemical Communications*, 47, 8847–8849.
- Yang, J., Gao, Y., Jiang, T., Liu, W., Liu, C., Lu, N., Li, B., Mei, J., Peng, Q., & Hua, J. (2017). Substituent effects on the aggregation-induced emission and two-photon absorption properties of triphenylamine–dibenzo[*a,c*]phenazine adducts. *Materials Chemistry Frontiers*, 1, 1396–1405.
- Cekaviciute, M., Petrauskaite, A., Nasiri, S., Simokaitiene, J., Volyniuk, D., Sych, G., Budreckiene, R., & Grazulevicius, J. V. (2020). Towards Blue AIE/AIEE: Synthesis and Applications in OLEDs of Tetra-/Triphenylethenyl Substituted 9,9-Dimethylacridine Derivatives. *Molecules*, 25, 445.
- Gu, X., Yao, J., Zhang, G., Zhang, C., Yan, Y., Zhao, Y., & Zhang, D. (2013). New Electron-Donor/Acceptor-Substituted Tetraphenylethylenes: Aggregation-Induced Emission with Tunable Emission Color and Optical-Waveguide Behavior. *Chemistry - An Asian Journal*, 8, 2362–2369.
- Ishi-i, T., Ikeda, K., Ogawa, M., & Kusakaki, Y. (2015). Light-emitting properties of donor–acceptor and donor–acceptor–donor dyes in solution, solid, and aggregated states: structure–property relationship of emission behavior. *RSC Advances*, 5, 89171–89187.
- Liu, T., Zhu, L., Zhong, C., Xie, G., Gong, S., Fang, J., Ma, D., & Yang, C. (2017). Naphthothiadiazole-Based Near-Infrared Emitter with a Photoluminescence Quantum Yield of 60% in Neat Film and External Quantum Efficiencies of up to 3.9% in Nondoped OLEDs. *Advanced Functional Materials*, 27, 1606384.
- Sasaki, S., Drummen, G. P. C., & Konishi, G. I. (2016). Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 2731–2743.
- Vonhausen, Y., Lohr, A., Stolte, M., & Würthner, F. (2021). Two-step anti-cooperative self-assembly process into defined π -stacked dye oligomers: insights into aggregation-induced enhanced emission. *Chemical Science*, 12, 12302–12314.
- Hsiao, P. Y., & Chu, J. H. (2021). Novel bipyrazolo[1,5-*a*]pyridine luminogens with aggregation-induced emission enhancement properties. *Chemical Communications*, 57, 12281–12284.
- Yang, H., Mu, J., Chen, X., Feng, L., Jia, J., & Wang, J. (2011). Synthesis, X-ray crystal structure and optical properties of novel 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole derivatives containing substituted pyrazolo[1,5-*a*]pyridine units. *Dyes and Pigments*, 91, 446–453.
- Dobretsov, G. E., Syrejschikova, T. I., & Smolina, N. V. (2014). On mechanisms of fluorescence quenching by water. *Biophysics*, 59, 183–188.
- Yang, W., Liu, C., Gao, Q., Du, J., Shen, P., Liu, Y., & Yang, C. (2017). A morphology and size-dependent ON-OFF switchable NIR-emitting naphthothiazolium cyanine dye: AIE-active CIEE effect. *Optical Materials*, 66, 623–629.