

文章编号: 1000-7032(2026)09-1620-18

手性有机长余辉材料及其圆偏振发光

张景瑜, 任宇晨, 杨宜晨, 郭振丽, 陈润锋*

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 柔性电子全国重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘要: 有机长余辉材料在撤去激发源后仍可持续发光, 将手性光学特性引入该体系构建兼具长寿命与圆偏振发光的新型发光材料, 能够实现时间与偏振双维度光学调控, 在三维显示、信息加密、防伪标识及手性识别等领域展现出独特优势, 已成为有机发光学与光功能材料的重要研究方向。本文从圆偏振有机长余辉发光机理与材料设计策略出发, 系统总结了有机长余辉与圆偏振发光的激发态过程及其耦合机制, 围绕分子固有手性构建、手性传递及手性自组装材料设计策略, 综述了相关材料体系及其圆偏振长余辉发光性能与应用等方面的研究进展。最后, 对该领域目前存在的问题与挑战进行了探讨, 并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词: 有机长余辉; 室温磷光; 手性; 圆偏振发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260110

CSTR: 32170.14.CJL.20260110

Chiral Organic Afterglow Materials with Circularly Polarized Luminescence

ZHANG Jingyu, REN Yuchen, YANG Yichen, GUO Zhenli, CHEN Runfeng*

(State Key Laboratory of Flexible Electronics (LoFE) & Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamrfchen@njupt.edu.cn

Abstract: Introducing chiral optical properties into organic afterglow materials capable of persistent luminescence after the removal of the excitation source to construct luminescent materials featuring both long-lived emission and circularly polarized luminescence enables dual-dimensional optical regulation in both time and polarization, which has become an important research direction in organic luminescence and functional optical materials. Such materials exhibit unique advantages in three-dimensional displays, information encryption, anti-counterfeiting, and chiral recognition. In this review, we systematically summarize the excited-state processes of organic afterglow and circularly polarized luminescence and their coupling mechanisms, from the perspectives of emission mechanisms to material design strategies for constructing circularly polarized organic afterglow materials. We further review recent advances in related material systems designed by invoking intrinsic molecular chirality, chirality transfer, and chiral self-assembly, together with their circularly polarized afterglow properties and applications. Finally, the current challenges in this field are discussed, and its future development trends are prospected.

Keywords: organic afterglow; room-temperature phosphorescence; chirality; circularly polarized luminescence

1 引 言

有机长余辉材料在外部激发源撤去后仍能持

续发出肉眼可见的光, 具有比传统荧光和磷光材料更长的发光寿命/持续时间、更大的斯托克斯位移以及更低的背景干扰, 因而在时间分辨成像、防

收稿日期: 2026-04-01; 修订日期: 2026-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(22275097, 62374093, 62288102)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22275097, 62374093, 62288102)

伪标识和信息存储等方面独具优势^[1-4]。近年来,随着对有机材料激发态寿命调控的深入认识,以及在分子设计、聚集态结构和主客体效应等方面的深入研究^[5-6],有机长余辉材料性能获得显著提升,已在小分子^[7]、聚合物^[6]、配合物^[8]、簇^[9-10]以及框架材料^[11]等多种体系中实现了高效余辉,逐渐成为有机发光材料领域的研究热点。

圆偏振发光(Circularly polarized luminescence, CPL)是由手性发光体系在激发态辐射跃迁过程中发出左旋或右旋光的圆偏振现象。与依赖偏振片/波片等外部光学元件获得偏振光的传统方式不同,CPL材料能够直接输出具有特定旋向的圆偏振光,从而提高偏振信号的输出效率和光利用效率;同时,CPL为发光体系引入了额外的偏振信息维度,有助于提升信息编码密度和安全等级^[12-13]。将CPL特性引入有机长余辉体系,构建同时具有长余辉和手性偏振发光的手性有机长余辉(Chiral organic afterglow, COA)材料,能够实现时间与偏振双维度的光学调控,为拓展有机光功能材料在信息安全和光电子器件中的应用提供了新途径^[14-15]。然而,在有机体系中引入手性结构往往会改变分子堆积与微观环境,从而对激发态动力学过程产生复杂影响,导致三线态激子的产生、稳定及辐射跃迁行为与手性光学输出之间难以平衡。近年来,研究人员通过手性发色团设计、主客体掺杂、能量传递、手性转移以及超分子自组装等多种策略,协同调控有机材料的激子行为与手性光学性质,取得了一系列重要进展。

本文从有机长余辉与CPL协同发光机理及材料设计策略两个层面出发,重点归纳分子固有手性构建、手性传递及手性自组装等经典策略,综述了相关材料体系及其圆偏振长余辉发光性能与应用等方面的研究进展,并深入分析其构效关系。最后,对当前COA体系在圆偏振发光性能及应用场景等方面面临的挑战进行讨论,并对其未来发展方向进行展望。

2 有机长余辉及圆偏振发光过程

手性有机长余辉本质上涉及激发态发光动力学过程与手性光学行为之间的协同:一方面,长余辉发射依赖于长寿命激子的高效产生与稳定存在;另一方面,圆偏振发光则要求体系在辐射跃迁过程中能够表达手性信息。因此,实现高效稳定的圆偏振长余辉发光,关键在于从激发态层面揭

示长寿命激子的产生、迁移与辐射过程,以及手性结构对电-磁跃迁耦合行为的调控机制。

2.1 有机长余辉的发光动力学过程

有机长余辉发光主要有两种机制。一种是由三线态激子直接辐射跃迁产生的室温磷光(Room-temperature phosphorescence, RTP)^[16-19],即分子首先通过吸收光子由基态(S_0)跃迁至激发单线态(S_1 或更高单线态),随后通过系间窜越(Intersystem crossing, ISC)转化为三线态激子,接着三线态激子被H聚集结构^[16]、刚性主体^[20]等保护从而得到稳定,最后自旋禁阻的稳定三线态激子在较长时间尺度上通过 $T_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁产生RTP发射,其RTP寿命(Lifetime, τ)可达秒级。以磷光强度衰减至初始强度 $1/e$ 所需的时间来描述其衰减过程:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

其中, I_0 表示初始时刻($t=0$)的磷光强度; $I(t)$ 为 t 时的磷光强度; τ 为磷光寿命,反映了三线态激子的辐射时间,是评价有机长余辉材料持续发光能力的重要指标, $\tau > 100$ ms可表现出明显的长余辉现象。

除了自旋禁阻的三线态激子辐射跃迁产生的RTP型余辉,另一种是由电荷受激分离再缓慢复合产生的长持续发光型余辉^[21-22]。在激基复合物体系中^[21],通过电荷转移、电荷分离及电荷复合的多步路径产生激基复合物的长持续发光。另外,也可引入电荷陷阱态实现电荷的捕获与存储^[1],当受到热激发时,被俘获的电子克服陷阱深度从陷阱中释放,然后与自由基阳离子重新复合,产生源自客体分子的陷阱诱导型长持续发光。值得注意的是,该类余辉强度衰减曲线符合幂律发射关系,不适用公式(1)指数衰减的寿命标准,因此一般用余辉持续时间(t_p)来衡量其性能, t_p 可以达到分钟甚至天级。

除 τ 和 t_p 以外,余辉发光量子效率(Afterglow quantum yield, Φ_A)也是衡量有机长余辉发光能力的关键参数。 Φ_A 通常难以直接测量,一般先测量总光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, Φ),然后利用余辉光谱对稳态光致发光光谱进行分峰,得到不同发射组分的占比^[23],最终根据余辉在总发光中的占比计算出 Φ_A :

$$\Phi_A = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times \Phi, \quad (2)$$

其中 A_1 和 A_2 分别表示在稳态光谱中余辉和荧光的积分面积, Φ 为总光致发光量子效率。

2.2 圆偏振发光过程

CPL本质源于电偶极跃迁与磁偶极跃迁之间的相互作用,表现出左旋和右旋偏振光强度差异的手性光学现象。发光不对称因子(g_{lum})是描述CPL特性的重要参数:

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{I_{\text{L}} - I_{\text{R}}}{I_{\text{L}} + I_{\text{R}}}, \quad (3)$$

其中 I_{L} 和 I_{R} 分别表示左、右旋圆偏振光的发射强度。

理论上 g_{lum} 与电跃迁偶极矩(μ)和磁跃迁偶极矩(m)有关,但由于有机发光材料的 m 通常远小于 μ ($|m| \ll |\mu|$), m 往往可忽略不计,从而简化表示为:

$$g_{\text{lum}} = 4 \cos \theta \frac{|m||\mu|}{|m|^2 + |\mu|^2} \approx 4 \cos \theta \frac{|m|}{|\mu|}, \quad (4)$$

其中 m 和 μ 分别表示磁、电跃迁偶极矩, θ 表示为磁、电跃迁偶极矩之间的角度。因此,实现较大 g_{lum} 的关键在于尽可能提高 m 与 μ 的比值,并使得两者的方向夹角尽可能小。

与 CPL 相对应,圆二色性(Circular dichroism, CD)则反映了手性在基态吸收过程中对左旋和右旋圆偏振光吸收强度的差异,CD 表征的是基态手性信息,而 CPL 则反映激发态手性信息,二者分别对应吸收和发射两个过程。手性结构赋予发光体系不对称的激发态跃迁特征,使其能够将发光转化为圆偏振发光。在有机发光体系中,实现显著的圆偏振发光依赖于分子或宏观层面的手性结构,包括中心手性、面手性、轴手性、螺旋手性以及由自组装诱导的宏观手性等。手性结构可打破体系的镜像对称性,使得电-磁跃迁偶极矩之间产生有效耦合,从而产生圆偏振发光信号。

2.3 有机长余辉与圆偏振发光的耦合

将圆偏振特性引入有机长余辉体系,本质上要求余辉辐射跃迁过程同时具有手性光学特征,涉及长寿命激子过程与手性光学行为之间的耦合。这一过程比单纯的圆偏振荧光更复杂,主要在于激子的寿命更长、对环境更为敏感,且手性结构在长时间尺度内需保持稳定。因此,无论是基于 RTP 还是电荷分离再复合的长持续发光机制,实现圆偏振长余辉不仅依赖于长寿命发光激子的产生与稳定,还与手性结构对电磁跃迁过程的调控密切相关。

具体来说,在有机体系中同时实现较大的 g_{lum} 、较高的 Φ_{A} 以及较长的 τ 往往存在内在矛盾^[23-25]。从理论上讲,较小的电跃迁偶极矩有利于提高 g_{lum} ,但同时会降低辐射跃迁速率,从而不利于发光效率的提升。此外,高发光效率通常对应较大的辐射跃迁速率,而导致 RTP 寿命降低。因此,高 Φ_{A} 与长 τ 之间通常难以兼得。另一方面,由于有机小分子体系中磁跃迁偶极矩通常远小于电跃迁偶极矩,这一固有特性进一步限制了 CPL 信号的强度。这使得目前报道的大多数有机 COA 材料通常表现出较小的 g_{lum} ($10^{-5} \sim 10^{-3}$)、较低的 Φ_{A} ($\leq 30\%$) 以及相对较短的 τ (≤ 1 s)。因此,如何在分子结构设计与聚集态调控方面协同优化三线态激子的产生、稳定以及圆偏振光输出,是 COA 材料研究的核心科学问题。目前,COA 中的圆偏振发光主要通过以下途径实现(图 1):其一,手性发色团自身产生具有圆偏振特性的三线态发射;其二,非手性的余辉发色团通过手性诱导的方式实现 COA。不同策略在手性传递路径、三线态激子调控方式及圆偏振发光性能方面各具特点。

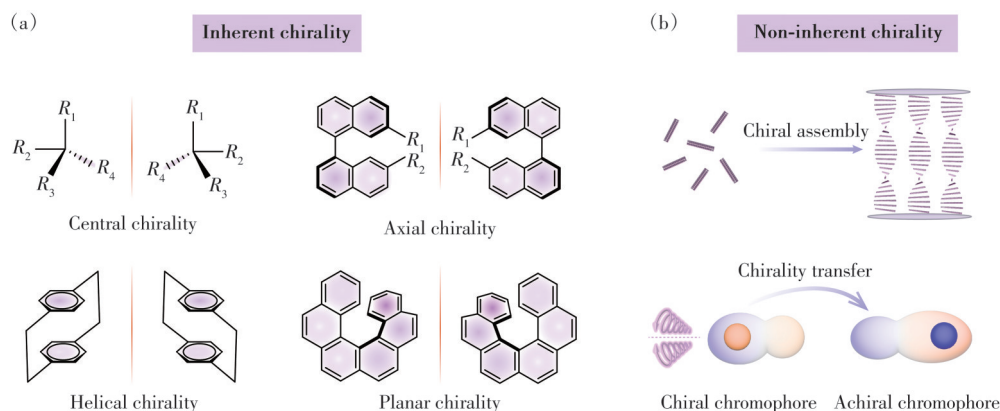


图 1 COA 的圆偏振发光实现途径:(a)分子固有手性,包括中心手性、轴手性、螺旋手性和面手性;(b)非固有手性诱导,包括手性组装和手性传递

Fig.1 Design of chiral organic afterglow systems. (a) Intrinsic molecular chirality, including central chirality, axial chirality, helical chirality, and planar chirality. (b) Non-intrinsic chirality induction, including chiral assembly and chirality transfer

3 固有手性的圆偏振有机长余辉

由手性发色团直接发光产生固有手性余辉是构建圆偏振有机长余辉材料的主要策略。通过该策略构建的COA体系,其圆偏振发光来源于发光分子本身的手性特征,主要包括中心手性、轴手性、面手性和螺旋手性。通过对分子结构进行合理设计与修饰,将手性单元与磷光发色团有效耦

合,可在激子辐射跃迁过程中实现手性信息的直接表达。

3.1 轴手性圆偏振长余辉

轴手性芳香分子因其构型稳定、手性来源明确,成为最早被用于构建COA体系的一类手性发色团(图2)。该类分子通常由两个或多个芳香单元通过单键连接形成,由于空间位阻效应和旋转受限,从而产生稳定的左、右旋轴手性构型^[26]。

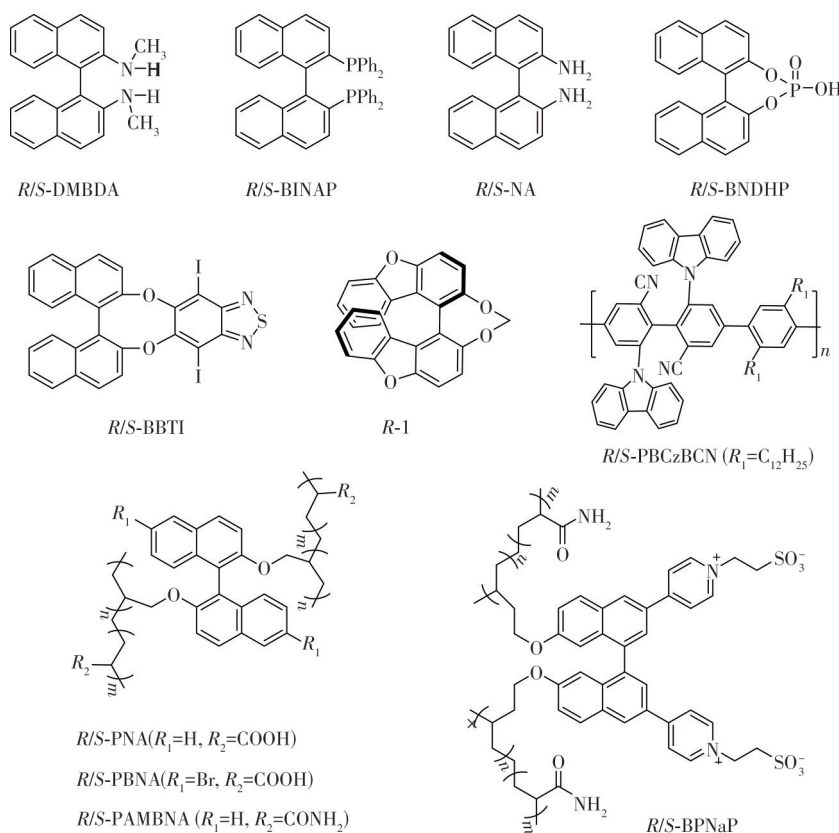


Fig.2 Molecular structures of axially chiral afterglow materials

2016年,Hirata和Vacha报道了首例COA体系,通过选用手性联萘衍生物(*R/S*-DMBDA)作为手性发色团^[27],以加热熔融的方式掺杂于雌二醇主体中,所得材料在紫外激发后表现出明显的黄色圆偏振长余辉发射(τ 为0.67 s, Φ_A 为2.3%, $|lg_{lum}|$ 达 2.3×10^{-3}),首次实验证明了在空气条件下纯有机体系的三线态辐射跃迁能够携带稳定的手性光学信息,为后续COA材料的研究奠定了基础。朱卫国课题组系统研究了经典的2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘的手性结构(*R/S*-BINAP)与磷光性质之间的关系^[28]。在晶态条件下,消旋形式的BINAP由于*R*和*S*构型分子交替排列形成更加致密的晶体堆积结构,能够有效抑制分子内振动以及三线态

激子的湮灭过程,从而减少非辐射衰减并显著增强RTP强度,明显强于单一手性构型。本团队将*R/S*-BINAP作为轴手性源引入主客体中以构建高性能手性长余辉材料^[20],利用轴手性BINAP作为磷光发色团,将其掺杂到刚性胆酸(CLA)基质中形成BINAP/*g*CLA复合体系(图3(a)),表现出高亮度的COA发射($|lg_{lum}| \approx 10^{-3}$),其余辉亮度可达到约 $50 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,从而应用在先进的多重信息加密器件及高分辨率余辉灰度图像中。胡文平课题组利用轴手性联萘胺衍生物(*R/S*-NA)作为手性发光客体^[29],以三苯基膦作为主体分子,通过主客体之间的光诱导电荷分离形成长寿命电荷分离态,实现COA发射($|lg_{lum}| \approx 10^{-3}$)。袁望章课题组以轴手性联

萘磷酸衍生物(*R/S*-BNDHP)作为手性源^[30],以聚乙烯醇(PVA)作为聚合物主体构建掺杂薄膜(图3(b)),获得持续数秒的绿色圆偏振磷光(Φ_A 达到14.23%, τ 长达1 025.5 ms, $|g_{lum}|$ 达到 8.44×10^{-3})。唐本忠团队将联萘酚手性单元引入碘取代苯并噻

二唑骨架中,构建了具有给体-受体结构的轴手性分子*R/S*-BBTI^[18]。其中,联萘酚作为手性来源,分子中碘原子的重原子效应显著增强了ISC及进一步调控了电磁跃迁偶极矩之间的关系,使体系在溶液和聚集态中均实现了近红外圆偏振磷光发射。

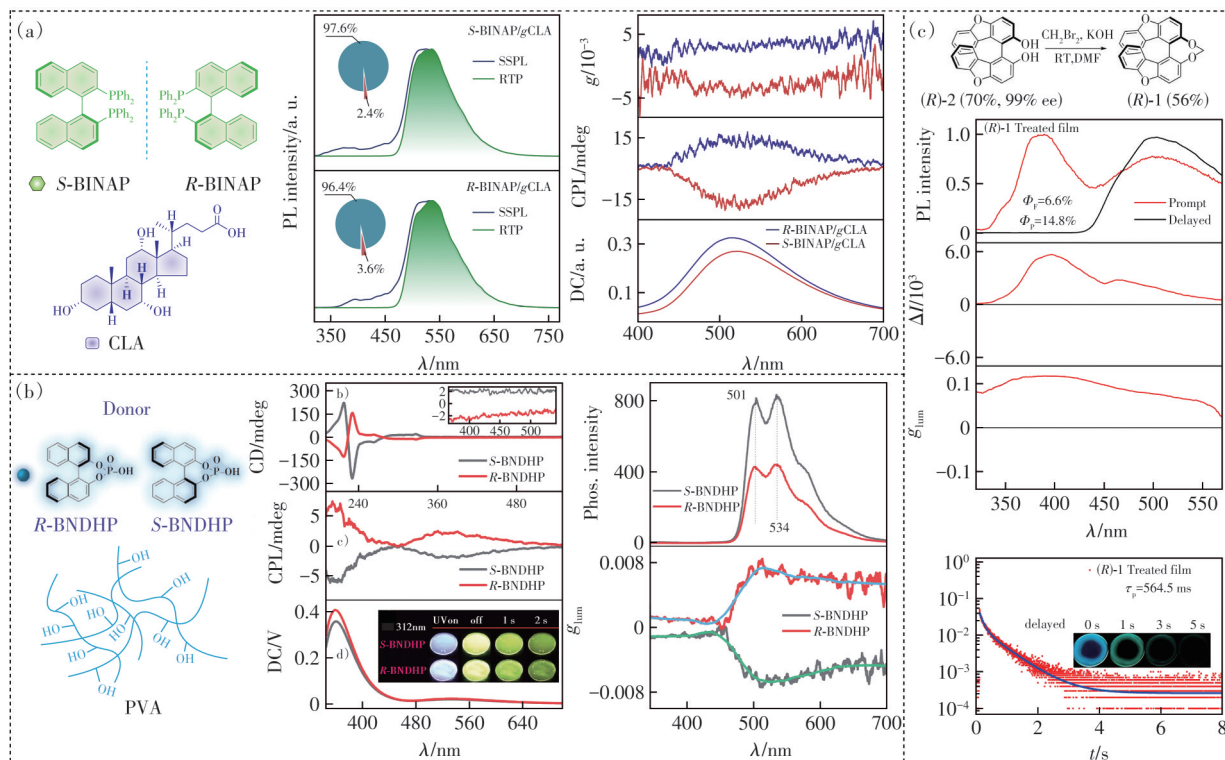


图3 基于(a)*R/S*-BINAP、(b)*R/S*-BNDHP和(c)*R*-1轴手性结构COA材料的分子结构、光物理和手性性质

Fig.3 Molecular structure, photophysical and chiral properties of circularly polarized afterglow materials based on (a) *R/S*-BINAP, (b) *R/S*-BNDHP and (c) *R*-1

然而,联萘体系手性分离成本高,手性稳定性有限,针对这一瓶颈,何自开团队报道了一类具有锁环轴手性的联二苯并呋喃衍生物(*R*-1)^[31],通过在芳香骨架中引入亚甲基二氧基桥,对轴向构象进行化学锁定,避免了构象翻转和手性消旋的问题(图4(a))。将上述轴手性分子掺杂至PVA中,并经热退火与光活化后(图3(c)),材料在室温下展现出优异的圆偏振磷光性能(Φ_A 达14.8%, τ 约为0.56 s, $|g_{lum}|$ 高达0.12)。机理研究表明,轴手性骨架的构象锁稳定了激发态过程中的手性,而PVA中丰富的羟基通过氢键作用有效限制了分子振动和构象变化,协同抑制了三线态激子的非辐射衰减和氧猝灭。这种通过轴手性构象锁定和刚性聚合物主体的双重策略,可以在纯有机体系中同时实现较高的 Φ_A 、长 τ 以及显著的圆偏振发光信号。

除了小分子轴手性发色团之外,通过聚合物

结构调控构建轴手性长余辉材料也是近年来的重要研究方向。聚合物材料具有良好的柔性、可加工性以及可控的微观环境,其刚性网络结构能够有效限制分子运动,从而抑制非辐射衰减并稳定三线态激子。因此,将轴手性单体通过共聚或接枝方式引入聚合物链中,是一种实现稳定COA的重要策略。谷龙团队通过自由基共聚反应^[32],将具有轴手性的联萘衍生物单体与丙烯酸单体共聚,构建了一系列轴手性聚合物体系(*R/S*-PNA和*R/S*-PBNA)。其中,联萘结构作为手性发光单元共价连接在聚合物主链上,而聚丙烯酸(PAA)网络中丰富的羧基能够通过氢键作用有效限制发色团的分子运动并减少非辐射衰减过程;此外,羧基还能够促进ISC,提高三线态激子的产生,这类聚合物薄膜在室温条件下表现出明显的COA(τ 约0.68 s,最大 $|g_{lum}|$ 达 9.4×10^{-3})。李欢欢课题组将该发色团共聚在聚丙烯酰胺(PAM)网络中^[33],利

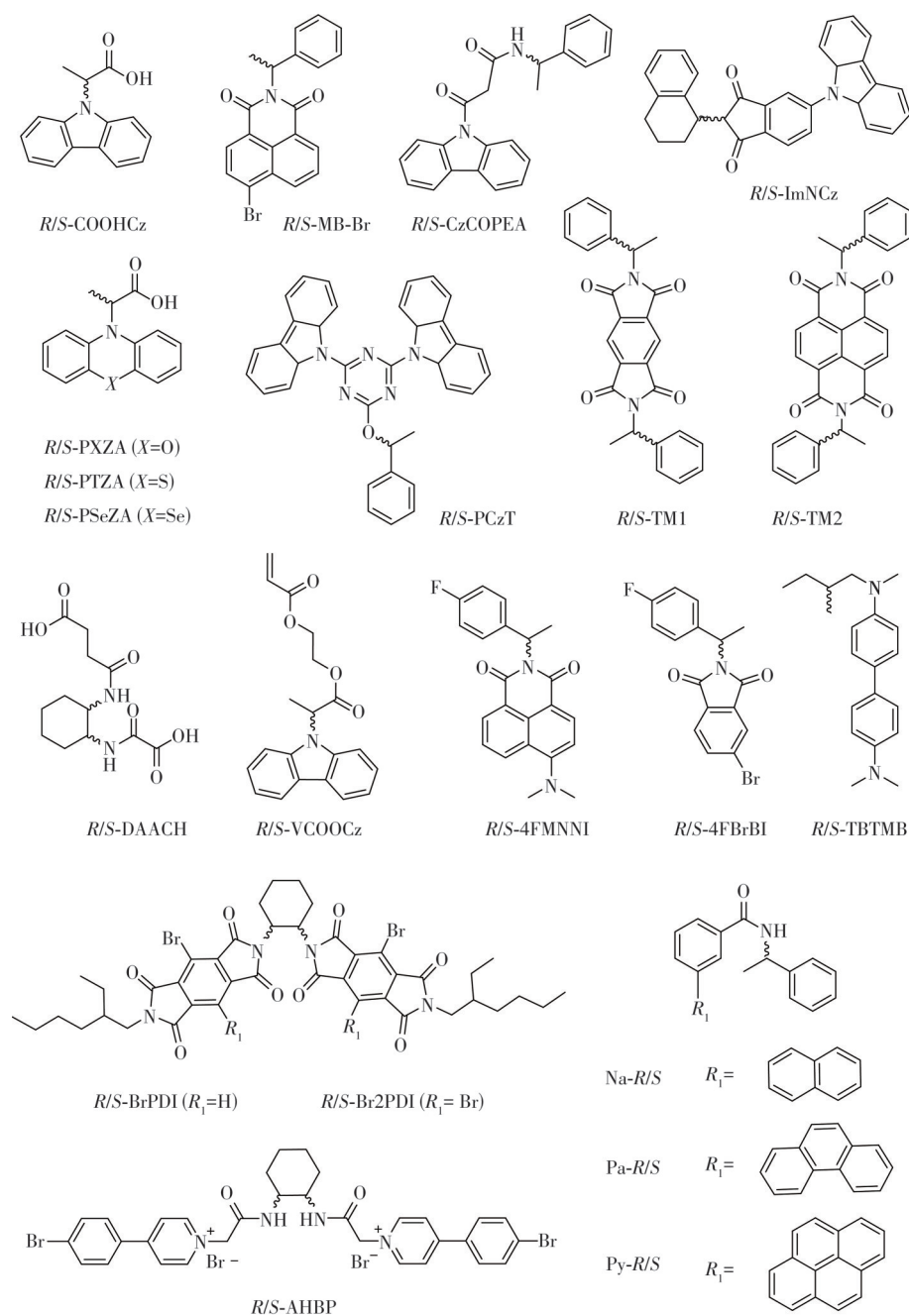


图4 中心手性余辉材料分子结构

Fig.4 Molecular structures of central chiral afterglow materials

用其刚性和氢键相互作用有效抑制非辐射,实现了 τ 和 $|g_{lum}|$ 的双重提升,分别达到1.08 s和 1.06×10^{-2} 。马骥课题组也通过将联萘衍生物与丙烯酸胺单体共聚,构建了纯有机无定形手性聚合物材料(R/S -BPNaP)^[34],在574 nm处表现出 τ 为109 ms的RTP发射,其圆偏振荧光和磷光 $|g_{lum}|$ 值分别约为 0.84×10^{-3} 和 0.4×10^{-3} 。陈传峰团队通过Suzuki聚合反应合成了一对线性轴手性共轭聚合物 R/S -PBCzBCN^[35],以扭曲的联苯骨架作为重复单元,并引入咪唑和氰基苯结构单元,联苯轴的空间位阻

限制赋予分子内在轴手性;同时,该扭曲结构有利于分离最高占据分子轨道与最低未占分子轨道分布,从而减小单线态与三线态之间的能隙,促进ISC过程。由于轴手性结构在聚合物主链中的重复排列,体系表现出沿聚合物链方向的螺旋手性放大效应,显著提升了圆偏振信号,在489 nm处观察到明显的低温COA发射($\Phi=66.7\%$, $|g_{lum}|=0.01$, τ 约为2.2 s, t_p 为33 s)。

3.2 中心手性圆偏振有机长余辉

除轴手性体系外,通过在余辉发色团中引入中

心手性单元,也是构建 COA 材料的重要策略之一。与轴手性不同,中心手性多通过手性侧链、手性桥联基元或手性核心与发光骨架的共价连接实现,其优势在于分子设计灵活、手性来源多样(图 4)。

例如,咔唑作为经典的磷光发色团,是首选的手性嫁接骨架。本团队以 β -二酮结构为桥接基元,将手性苯乙胺单元引入咔唑磷光骨架构建 *R/S*-CzCOPEA 分子^[36],实现了单组分多彩圆偏振 RTP 材料(τ 约 946.44 ms, $|g_{lum}| \approx 10^{-3}$),材料余辉颜色能够随时间从黄色逐渐转变为绿色,达到时间分辨的彩色 COA 发射。之后,本团队将中心手性丙酸侧链引入咔唑发色团合成 *R/S*-COOHCz^[37],将其

掺杂到 PVA 基质中(图 5(a)),利用聚合物中动态的氢键网络从而稳定三线态激子和调节手性余辉,在 416 nm 和 444 nm 处表现出明显的深蓝色 COA 发射(τ 达 3.35 s, Φ_A 达 25.0%, $|g_{lum}|$ 最高可达 0.05);通过水热处理动态调控氢键网络,可精确调控 COA 特性,且其多色刺激响应性实现了时间分辨的高级信息加密。此外,还将手性酯链作为手性来源共价引入咔唑骨架先合成聚合物单体 (*R/S*-VCOOCz)^[38],再与 PAM 共聚,利用手性聚合物环境稳定三线态激子并结合能量转移调控发光过程(图 5(b)),实现了蓝色 COA 及其多色调控, τ 长达 3 s, $|g_{lum}|$ 达 10^{-2} 量级。

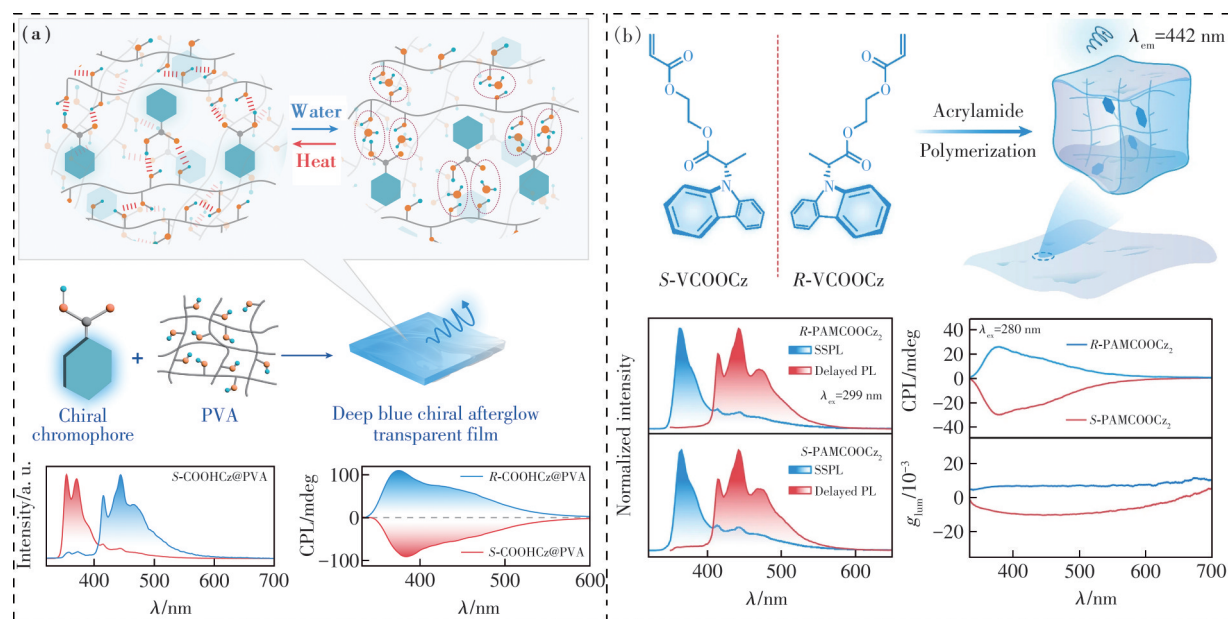


图 5 中心手性引入咔唑发色团构建(a)共混掺杂型聚合物和(b)共聚物 COA 的策略及光物理性质

Fig.5 Strategies and photophysical properties of constructing (a) doped polymers and (b) copolymers with COA by introducing carbazole chromophores into chiral chains

此外,许炳佳等引入手性萘胺结构单元设计并合成了一对具有聚集诱导发光特性的 COA 分子(*R/S*-ImNCz)^[39],这类分子可以形成不同分子堆积模式的晶体,其中一种晶型在室温下呈暖白色余辉($\tau \approx 0.46 \sim 0.59$ s, $|g_{lum}| \approx 10^{-3}$)。安众福团队通过在三嗪磷光骨架中引入中心手性基团,设计并合成了一对对映体(*R/S*-PCzT)^[40],手性基团的引入能够显著调控晶体中的分子堆积方式,形成更加致密的三维分子网络,通过 π -H $\cdots$ π 、C—H $\cdots$ π 等多重分子间相互作用限制分子运动,从而抑制非辐射跃迁并稳定三线态激子,实现更长寿命的 RTP 发射,相对于消旋晶体 τ 从 229.0 ms 提升到 419.8 ms。之后,他们团队在杂环发光骨架中引入手性丙酸基团构建了一系列手性磷光分子(*R/*

S-PXZA、*R/S*-PTZA 和 *R/S*-PSeZA)^[41],并将其掺杂到 PVA 聚合物主体中实现圆偏振磷光薄膜(Φ 高达 68.4%, $|g_{lum}| \approx 10^{-3}$),手性丙酸基团不仅作为中心手性来源,同时通过羧基与 PVA 链之间形成氢键及排斥相互作用,构建刚性环境,显著提升了发光效率。此外,通过调节杂环骨架中的杂原子类型(O、S、Se)能够进一步调控 τ 和 Φ_A ,实现对圆偏振磷光性能的精细调节,为构建高效率 COA 材料提供了一种简单而通用的策略。黄小波团队^[42]等通过在萘、菲和芘磷光骨架中引入手性酰胺基团构建三对中心手性客体分子,并以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为主体构建掺杂体系,分别产生绿色、黄色和红色 COA 发射, Φ_A 为 7.3%~13.6%,磷光 τ 为 341~1 017 ms,对应的 $|g_{lum}|$ 值约为 10^{-3} 。邢鹏遥

团队设计了一系列手性蔡二甲酰亚胺发色团,将其作为发光客体,引入四氰基苯(TCNB)作为电子受体型主体,通过简单研磨构建主-客体掺杂在该体系中实现圆偏振 RTP 发射^[43],TCNB 的三线态能级位于蔡二甲酰亚胺 S_1 与 T_1 能级之间,能够作为能量桥梁促进 ISC 过程,从而有效产生波长约 600 nm 的 RTP 发射($\tau \approx 5$ ms, Φ 最高可达 8.98%, $|g_{lum}| \approx 10^{-3}$)。George 团队以 trans-1,2-环己二胺作为中心手性核心,并在其两侧连接溴取代的均苯四甲酰亚胺磷光单元,构建了手性双发色团分子(*RR*)/(*SS*)-BrPmDI 和 (*RR*)/(*SS*)-Br₂PmDI^[44]。多羰基结构与溴原子的重原子效应能够增强自旋轨道耦合并促进 ISC 过程,在质量分数 1% 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)掺杂薄膜中,约 495 nm 处产生青色圆偏振磷光发射($|g_{lum}|$ 最高约为 4.0×10^{-3}), Φ_A 在空气中可达 10.7%~17.5%,在真空条件下无氧气猝灭效应, Φ_A 可进一步提升至 42%~46%。

依赖于三线态辐射跃迁机制,圆偏振 RTP 材料的 τ 仅在毫秒至秒级范围,而电荷分离型长余辉为构建 t_p 更长的 COA 材料提供了重要的设计思路。基于此,陶冶团队通过将手性链与常用的 N,N,N,N-四甲基联苯胺(TMB)给体整合来开发手性给体(*R/S*-TBTMB)^[22],并与受体 PPT 形成手性激基复合物体系。光激发后材料发生电荷转移和电荷分离,被空穴捕获的长寿命的电荷分离态逐渐复合产生超长余辉发射(t_p 长达 1.5 h, $|g_{lum}|$ 为 4.5×10^{-3});该多彩超长圆偏振 COA 材料成功实现了在余辉显示、多级加密和余辉照明等领域的应用,为开发具有超长持续时间和颜色可调的圆偏振有机长持续发光材料提供了新的设计思路。

除传统共轭芳香体系外,近年来研究者发现,一类不依赖大 π 共轭结构的非共轭有机团簇同样能够在固态条件下产生稳定的长余辉发射,这类体系通常由含有羰基、酰亚胺、卤素或杂原子的非共轭分子通过分子间相互作用形成团簇,表现出簇发光行为,将最易构建的中心手性单元引入该类体系,为构建新型 COA 材料提供了不同于传统芳香骨架的设计思路。陶冶团队通过简单的一步反应将反式环己二胺和非共轭簇发光单元丁二酸酐共价连接构建手性簇晶体(*R*-DAACH 和 *S*-DAACH)^[45],反式环己二胺不仅作为明确的中心手性来源,还通过其分子骨架中含有的氮原子显著增强自旋轨道耦合效应,从而促进 ISC;与此同时,丁二酸酐

单元中的羰基同样对 ISC 过程具有促进作用,最终实现单组分多彩 COA 发光($|g_{lum}|$ 超过 2.3×10^{-2} , τ 达 587 ms),且鉴于该材料的 COA 发光颜色动态可调特性,被制成了多彩油墨,在多色圆偏振余辉显示、数据加密以及可视化磷光紫外光检测等领域都展现出良好的应用效果。之后,本团队将中心手性二胺单元引入碳点纳米体系^[46],将环己二胺作为手性前驱体,并与蔡酞衍生物单元在溶剂热条件下形成含蔡二甲酰亚胺结构的本征手性碳点材料(*R/S*-CDs),并通过 PVP 进行封装,在 PVP 复合薄膜中表现出明显的光活化长余辉现象。经过约 3 min 紫外照射后,在 550 nm 附近产生黄色簇 COA 发射(τ 可达 265 ms, $|g_{lum}| \approx 10^{-3}$),并且该材料体系成功应用在无墨水光致变色、可穿戴显色图案和高安全性信息加密等领域。刘守信课题组通过 Mannich 反应将手性氨基酸色氨酸接枝到木质素骨架上,并经水热反应制备得到手性木质素碳点^[47],色氨酸作为明确的手性来源赋予碳点体系稳定的手性信号,所得碳点粒径约 2~3 nm, Φ 最高可达 33.5%,并在 237 nm 和 275 nm 处表现出明显的 CD 信号。当该手性碳点负载于滤纸基底时,可通过氢键网络限制分子运动并抑制非辐射衰减,从而产生明显的 COA 发射(t_p 约 7 s)。卢思宇等^[48]通过硼酸与手性精氨酸在水热条件下原位碳化形成碳点,并引入不同荧光染料构建能量转移体系,成功构建了基于碳点的颜色可调 COA 材料,实现余辉颜色从青色到红色(494~642 nm)的连续调控(τ 为 0.12~1.34 s, $|g_{lum}|$ 约 10^{-4})。这些研究证明非共轭簇发光体系为构建 COA 材料提供了一条全新路径。

3.3 面手性和螺旋手性圆偏振有机长余辉材料

除轴手性和中心手性体系外,面手性和螺旋手性也为构建 COA 材料提供了重要的手性结构来源。相比传统手性单元,面手性来源于具有特殊空间构型的桥连芳环体系或金属有机化合物(如联芳基衍生物、环芳烷、杯芳烃及其衍生物、金属配合物等),其手性源于分子中芳香环平面的相互扭曲或空间位阻导致的平面不对称性;而螺旋手性则源于分子主链的连续扭曲或螺旋构象(如螺旋芳烃、螺环化合物等)^[49]。这类手性结构能够在分子层面产生稳定的手性光学现象,并通过调控激发态跃迁偶极矩的空间取向,实现圆偏振发光与长寿命磷光的协同调控。

典型的面手性体系包括对环芳烃衍生物,郑佑轩团队利用具有天然面手性的[2,2]-环芳烃(PCP)构建了一类有机室温磷光材料^[50],通过在PCP骨架上引入咔唑等发光单元形成PCP-BrCz、PPCP-BrCz、PCP-TNTCz和PCP-PyCNCz等分子(图6(a)),实现了同时具有RTP与CPL特性的有机发光。 τ 约为90~102 ms,而通过引入强吸电子基团调

控电子结构后,材料的 τ 进一步延长至313.59 ms和528.00 ms,并可在室温条件下观察到持续数秒的余辉发射。同时,由于PCP核心结构所引入的固有面手性,这些分子在溶液中表现出明显的圆偏振发光信号,其 $|g_{lum}|$ 值最高可达 1.2×10^{-2} ,表明面手性结构能够有效调控发光跃迁偶极矩的空间取向,实现较强的CPL信号。

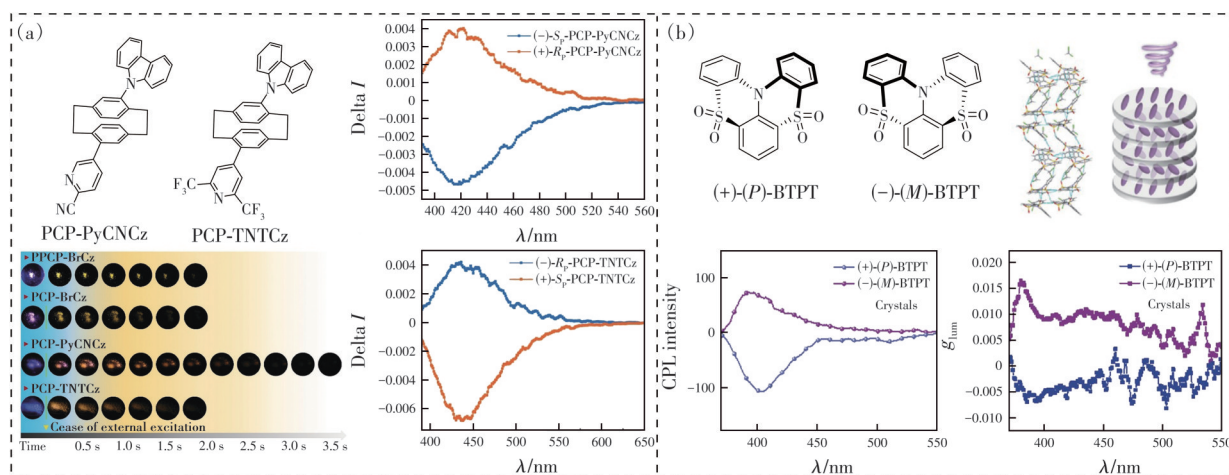


图6 (a)面手性和(b)螺旋手性的COA分子结构及其CPL性质

Fig.6 The molecular structure of COA materials and their CPL properties based on (a) planar chirality and (b) helical chirality

此外,螺旋手性分子由于其固有的螺旋扭曲结构和稳定的手性构型,也为构建圆偏振长余辉体系提供了新的分子框架。例如,杨楚罗团队设计了一种磺酰桥联杂螺烯分子^[51],通过两个磺酰基锁定三苯胺骨架邻位构建扭曲的多环芳香杂环结构,从而形成稳定的螺旋手性分子(图6(b)),该分子在溶液中表现出窄带紫外发射(368 nm),半峰宽约33 nm,其对映体晶体表现出458 nm处的蓝色圆偏振 RTP 发光信号($|g_{lum}| \approx 10^{-3}$, τ 约13.7 ms)。螺旋聚合物由于其稳定的单手性螺旋结构和强的光学活性,可有效诱导手性信号放大。马骥团队通过共聚反应将手性单体 phNA 与磷光发色团 BrNpA 构建成单手性螺旋聚乙炔共聚物 p(phNA-co-BrNpA)^[52],随后将其分散于 PMMA 聚合物基体中制备柔性薄膜材料,其中螺旋聚乙炔(PSA)主链形成稳定的单手性螺旋结构,并赋予材料圆偏振发光性质。光物理研究表明,该材料在365 nm激发下表现出磷光峰位于586 nm的 RTP 发射,并呈现出可调控的光激发响应行为。并且聚合物薄膜在425 nm附近表现出明显的 CD 信号,在磷光发射区域产生 CPL 信号,其 $|g_{lum}|$ 最大达到约 1.86×10^{-2} 。同时,通过调节 phNA/BrNpA 共聚比例可以调控材料的手性强度及 CPL 强

度。基于这一特性,作者进一步构建了能够同时编码寿命与圆偏振信息的高级加密器件,展示了该类材料在信息安全领域的应用潜力。邓建平课题组构建了一种碳点/手性螺旋聚合物复合薄膜体系^[53],实现了圆偏振荧光和圆偏振 RTP 的协同调控。首先制备具有长寿命余辉的 RTP 碳点,并将其与手性螺旋 PSA 形成复合薄膜,碳点提供荧光与磷光发射,而手性螺旋聚合物则作为手性源,其圆偏振荧光和磷光 $|g_{lum}|$ 值分别达到 1.4×10^{-1} 和 1.2×10^{-2} 。

4 非固有手性的圆偏振有机长余辉

除通过分子固有手性直接构建 COA 发色团外,利用非固有手性诱导策略实现圆偏振长余辉发射也是一种有效的途径。在该类体系中,发光中心通常为非手性或弱手性有机余辉分子,而手性信息则来源于外部引入的手性组分或手性环境,通过分子间传递或放大最终体现在发光中。根据手性信息引入与传递方式的不同,该类体系主要可分为手性组装与手性传递,二者的区别在于:手性组装主要依赖分子在超分子自组装、液晶螺旋结构或光子晶体等形成具有宏观或介观手性的超结构,从而对圆偏振发光过程进行整体调控

与放大;而手性传递则更强调手性信息在分子或激发态层面上的传输,在激发态动力学过程中实现圆偏振信号的诱导与增强。

4.1 手性自组装诱导圆偏振长余辉

由分子尺度引入的本征手性所产生的 $|g_{lum}|$ 通常在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 量级,这是因为有机分子激发态辐射跃迁过程中 $|m| \ll |\mu|$,同时分子构型、电子分布及激发态弛豫对跃迁偶极矩的调控能力有限,限制了本征CPL信号的增强。而利用超分子、液晶结构或光子晶体的组装并不完全依赖单分子的本征手性,更多来源于手性超结构或光子结构对发射光的选择性调控与放大,对某一旋向的圆偏振光进行增强,同时抑制另一旋向的输出,从而显著放大发射强度差异,获得远高于单分子本征手性体系的 $|g_{lum}|$,因此手性自组装诱导COA成为近年来发展最为迅速的方向之一。

共晶是手性自组装的一种方式,手性通常选择具有中心手性、轴手性或螺旋手性的分子单元,而

非手性余辉分子则通过氢键、 π - π 堆积或C—H $\cdots$ π 相互作用嵌入手性晶体结构中,从而获得手性放大效应^[54]。段鹏飞团队通过共晶策略构建了由对苯二甲酸与手性 α -苯乙胺(PEA)组成的手性有机离子晶体TPA-(*R/S*)-PEA^[55],首次在有机晶体体系中实现了长余辉圆偏振磷光发射(图7(a))。手性PEA在晶体中诱导原本非手性的TPA分子产生扭曲构型,从而形成手性微结构并激活三线态激子的手性发射,晶体刚性晶格环境能够有效限制分子振动并抑制三线态非辐射衰减,使材料在500 nm处表现出明显的COA发射(τ 达862 ms, $|g_{lum}|$ 可达 2.0×10^{-2})。董宇平团队通过将一系列萘酰亚胺衍生物作为非手性客体掺入手性酒石酸衍生物(*L*-DTA/*D*-DTA)晶体主体中构建手性主客体材料(图7(b))^[56],手性主体DTA具有良好的结晶性,可提供刚性环境稳定三线态激子、显著延长 τ ,并且通过手性环境诱导实现COA(τ 最长为2.14 s, $|g_{lum}|$ 约 1.14×10^{-2})。

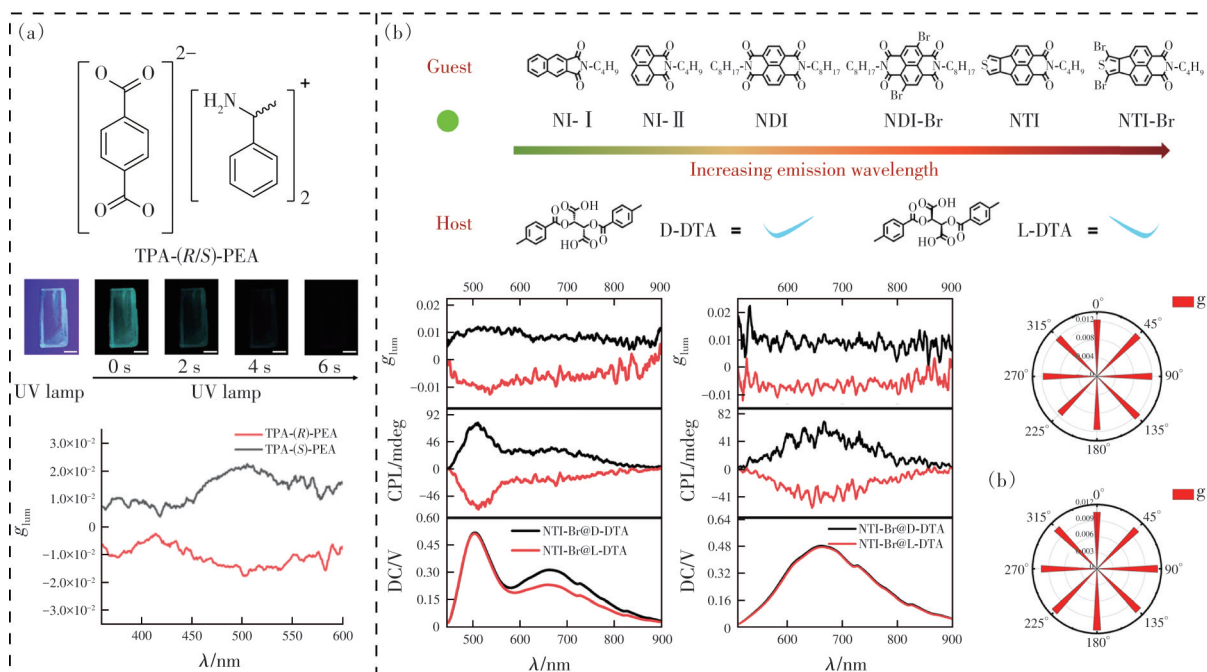


图7 (a)共晶和(b)主客体晶相掺杂策略构建的COA材料及其CPL性质

Fig.7 The molecular structure and CPL properties of COA materials constructed by (a) co-crystal and (b) host-guest crystal-doping

除晶态共晶外,无定形的超分子玻璃同样为构建手性自组装长余辉材料提供了新的思路。闫东鹏团队提出了一种蒸发诱导自组装策略^[57-59],以手性配体与金属离子构筑金属有机复合物,并通过溶剂蒸发过程诱导分子在无定形态下形成具有手性排列的超分子网络结构。与传统晶态体系不

同,超分子玻璃在保持无定形结构的同时仍能够提供稳定的手性环境,从而在材料内部形成长程手性有序排列,不仅有效限制了分子振动和非辐射衰减,还能够稳定三线态激子,表现出可调控颜色的COA($|g_{lum}| \approx 10^{-2}$, τ 达数百毫秒)。

此外,通过构建手性光子结构诱导发光体产

生 COA 也是实现手性组装的重要策略。其中,来源于天然纤维素的纤维素纳米晶体(Cellulose nanocrystals, CNCs)具有良好的生物相容性和自组装能力,在溶液蒸发过程中,CNCs可自发形成

具有左手或右手螺旋排列的手性向列结构,这种天然形成的手性光子结构为诱导和放大圆偏振发光提供了理想平台(图 8(a)),成为构建具有 COA 发射的首选材料之一^[60]。

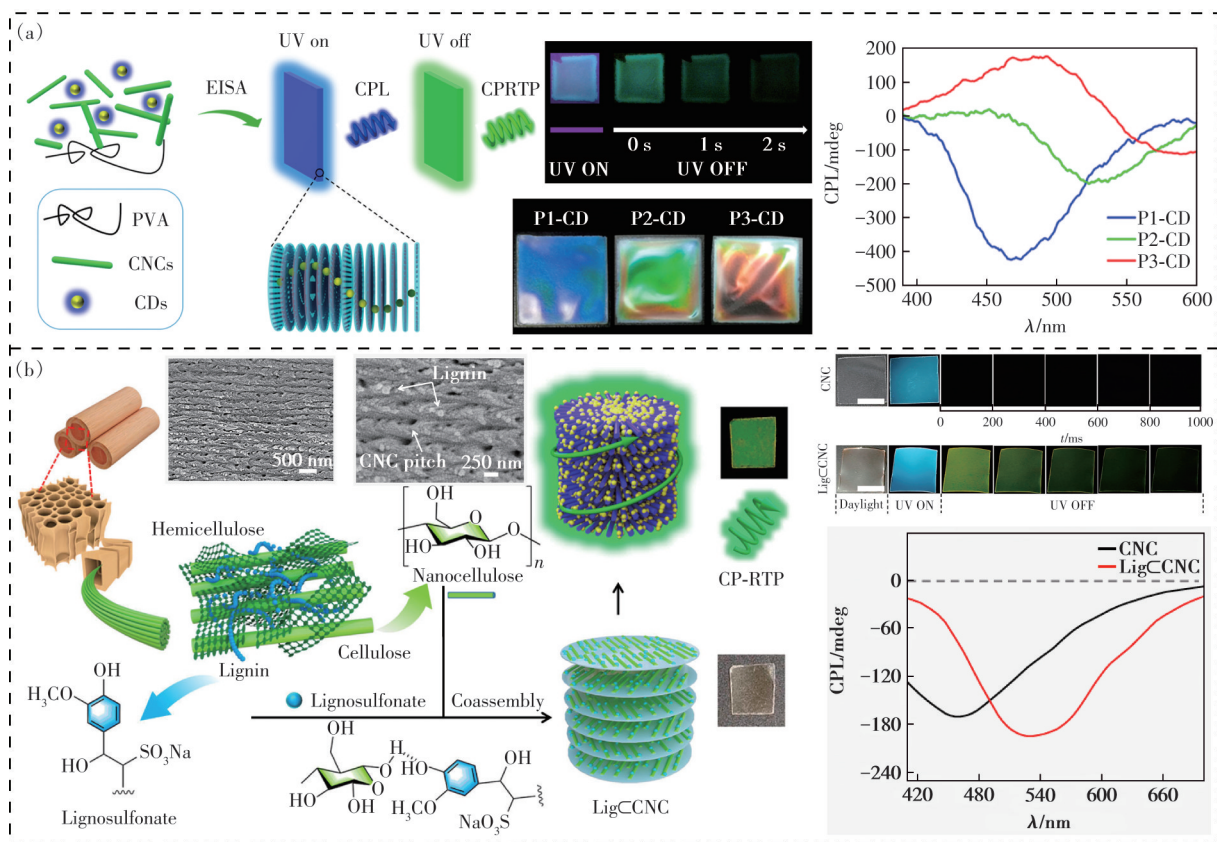


图 8 (a)纤维素纳米晶自组装及(b)木质素与纤维素纳米晶共组装设计 COA 材料及其 CPL 性质

Fig.8 Design strategies and chiral properties of (a)self-assembly of CNCs and (b)co-assembly of lignin and CNCs

早期,刘守信团队通过将碳点掺杂到 CNCs/PVA 共组装体系中^[61],构建了一类手性光子晶体复合薄膜,实现了 COA 发射,CNCs 在蒸发诱导自组装过程中形成具有螺旋排列的向列结构,从而构建一维手性光子晶体;PVA 则通过氢键网络提供刚性环境,限制分子振动并抑制氧猝灭,从而稳定三线态激子并产生长寿命余辉;得益于 CNCs 手性光子晶体对不同旋向圆偏振光的选择性反射作用,复合薄膜表现出明显的 COA 信号。受该策略启发,龚俊波团队利用 CNCs 自组装形成的手性光子晶体结构作为手性主体,将具有优异 RTP 特性的三苯硼酸衍生物掺杂于 PVA 聚合物基体中构建 RTP 发光层,并进一步与 CNCs 手性光子晶体层复合形成手性光子晶体薄膜^[62]。借助 CNCs 螺旋层状结构产生的手性光调控,原本非手性的 RTP 发射在手性环境中转化为明显的圆偏振信号(τ 约 4.13 s, $|g_{lum}| = -0.288$, t_p 超过 50 s),同时实现

了具有长 τ 和高 $|g_{lum}|$ 的 COA。此外,通过引入荧光染料分子并利用 Förster 共振能量转移(FRET),还能够实现不同颜色的 COA 发射^[63-64]。同年,叶春洪课题组在有机磷光分子掺杂 CNC/PVA 共组装体系中构建多级能量传递^[65],以罗丹明 B 作为中间能量传递单元,以及近红外染料 Cyanine7 作为终端受体,通过构建两步 FRET 过程实现从可见光到近红外区域的能量转移,从而获得 808 nm 的近红外 COA 发射(τ 约 0.38 s, $|g_{lum}| \approx 0.15$)。而李洪光团队利用二硫代水杨酸与离子液体为前驱体,通过溶剂热法制备带正电荷的聚集诱导发光碳点,并将其嵌入 CNCs 薄膜中,在蒸发诱导自组装形成手性光子膜能实现 $|g_{lum}|$ 达 -0.16 的暖白色 COA^[66]。陈志俊团队以具有磷光发射能力的木质素磺酸盐作为发光组分(图 8(b)),与纤维素纳米晶体在水溶液中共组装形成手性薄膜结构^[67],木质素磺酸盐分子中富含的芳香结构和含

氧官能团能够在聚集态中产生稳定的三线态激子,并在CNCs构建的刚性氢键网络环境中得到有效保护,从而实现稳定的COA发射($\tau=103$ ms, $|g_{lum}| \approx 0.21$)。

除天然光子结构外,手性液晶自组装体系同样是构建COA的重要策略。胆甾相液晶(cholesteric liquid crystals, CLCs)能够通过分子自组装形成具有周期性螺旋排列的手性超结构,该结构产生光子带隙,从而对特定手性的圆偏振光产生选择性反射,并实现显著的手性光学放大效应^[15, 68]。基于这一原理,研究者将有机余辉材料与CLCs光子结构相结合,实现了高 $|g_{lum}|$ 的COA发射。

例如,赵强团队构建了一种基于余辉层/手性

液晶层双层结构的COA体系^[69],余辉层由N,N,N',N'-四苯基联苯胺掺杂于PMMA主体中形成RTP发光层,同时在表面覆盖PVA氧气阻隔层以稳定三线态激子;CLC层则通过将商业向列型液晶HNG715600-100与手性掺杂剂R/S-811共混形成胆甾相液晶薄膜。余辉层与CLC层组装形成双层结构器件,在光照条件下实现余辉发射与圆偏振发射的协同放大。最终,获得 τ (75~178 ms)且 $|g_{lum}|$ 值高达1.6的COA。为了进一步提高 τ ,马云团队选择具有RTP特性的有机磷盐发光单体^[70],并将其与丙烯酸共聚得到RTP聚合物,将其作为发光组分掺入上述液晶体系,可实现 τ 为735 ms、 $|g_{lum}|$ 最高达到1.49的COA(图9(a))。

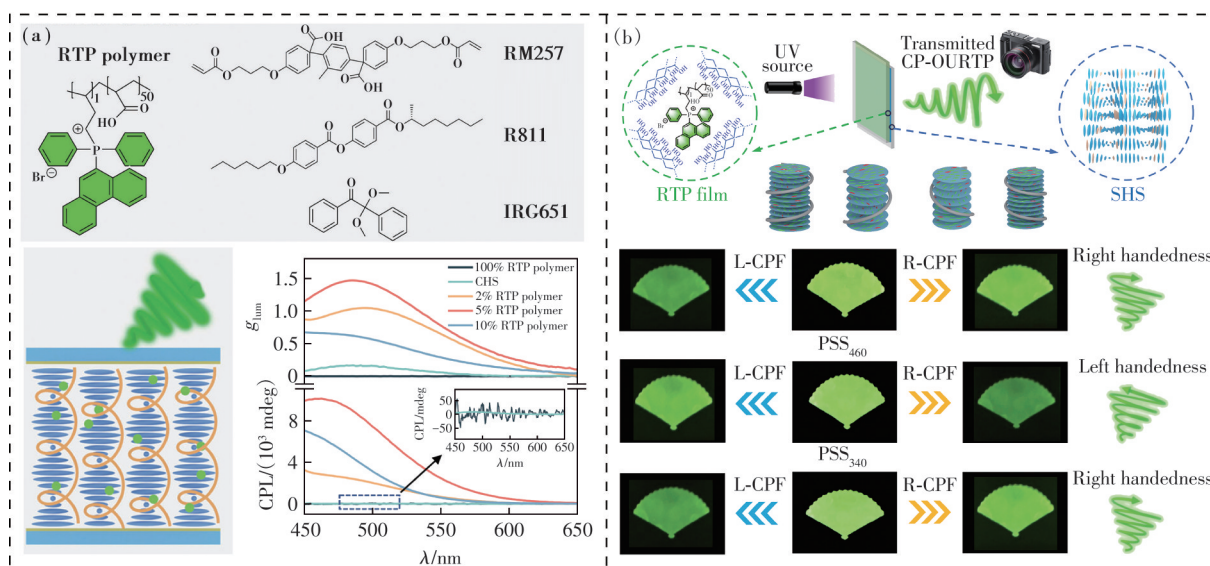


图9 (a)手性液晶自组装材料、策略示意图及手性性质;(b)具有动态手性反转功能的COA体系示意图及余辉照片

Fig.9 (a)Chiral liquid crystal self-assembly materials, strategy schematic diagram and chiral properties. (b)Schematic diagram of the COA system with dynamic chiral inversion function and afterglow photos

此外,他们团队进一步发展了具有动态手性反转功能的COA体系^[71],光响应分子在不同波长光照下可发生可逆光致异构化,导致液晶螺旋扭曲能力发生变化,从而实现螺旋结构的手性反转调控。实验表明,在340 nm与460 nm光交替照射条件下,该体系的 $|g_{lum}|$ 可在+0.30与-0.35之间可逆切换,并可稳定循环超过50次而无明显衰减(图9(b))。段鹏飞和谢鹤楼团队也设计合成具有RTP特性的有机发光单元^[72],并通过与可聚合液晶单体共聚构建具有液晶序结构的聚合物体系,使发光单元能够在液晶相中发生取向排列;随后通过光聚合固定液晶螺旋结构,形成具有稳定胆甾型液晶螺旋排列的聚合物薄膜,

从而实现手性光子结构对磷光发射的调控。液晶聚合物网络为发光分子提供了刚性环境,通过限制分子振动和非辐射衰减过程有效稳定三线态激子,使体系能够产生稳定的余辉, $|g_{lum}|$ 可达 10^{-1} 量级。此外,通过调控液晶螺旋周期和光子带隙位置,可进一步实现发射颜色及圆偏振信号的调控。

近期,马骥课题组提出了一种能量转移-光子耦合策略,通过多层结构设计,将长余辉发光材料、荧光受体层以及手性液晶光子结构结合,实现了超长 τ 、多色发射与高 $|g_{lum}|$ 同时存在的COA材料^[73]。研究者首先将苯并菲-2-硼酸(TP)掺入PVA基质中,形成具有超长RTP性质的薄膜,由于TP

分子具有刚性平面结构和较低的自旋轨道耦合,其 $T_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁速率较慢,从而产生长寿命磷光发射;同时 TP 与 PVA 羟基之间形成 B—O 共价键和氢键网络,进一步限制分子运动并抑制非辐射衰减,使材料在 475 nm 处表现出 τ 为 7.60 s 的超长磷光发射。在此基础上,作者进一步引入胆甾型液晶聚合物光子结构,使该体系实现了从 420~800 nm 的全光谱 COA 发射,同时保持超过 6 s 的 τ ,并获得高达 1.90 的 $|g_{lum}|$,显著突破了传统有机 CPL 材料在寿命与手性信号之间的限制。

4.2 手性转移诱导圆偏振长余辉

手性组装强调通过构建手性宏观结构来调控发光行为,能够获得较大的 $|g_{lum}|$;而手性传递则在材料设计上更具灵活性,便于结合主客体作用、能量转移和手性诱导等机制,实现发光性能与手性输出的协同优化。在该类体系中,手性通常来源于主体分子或辅助组分,而余辉发射则主要由非手性或弱手性客体分子承担。通过合理设计主客体相互作用、能级匹配关系及能量转移路径,可在稳定三线态激子的同时,将手性信息有效传递并放大至磷光或长余辉发射过程,获得 COA。

主客体掺杂是构建手性转移和能量传递最常用的策略之一。该策略主要是利用手性主体构建不对称且相对刚性的微环境,一方面稳定客体分子的三线态激子,抑制非辐射衰减和氧猝灭;另一方面通过非共价相互作用实现手性信息向客体激发态的传递,从而诱导 COA 发射。在这一策略中,FRET 是实现发光调控的重要机制,本团队引

入具有多重共振特性的热活化延迟荧光(MR-TADF)分子作为辅助客体^[20],利用三线态-单线态 FRET(TS-FRET)实现从手性磷光给体向 MR-TADF 分子的能量传递,同时伴随手性信息的同步传递。该过程不仅继承了给体长寿命三线态激子的特性,还使受体分子产生窄带发射,从而实现高色纯度的多色 COA 发射(半峰宽为 31~39 nm, Φ 约 90%, τ 为 120~770 ms, $|g_{lum}|$ 约 10^{-3})。进一步,陶冶团队也利用手性主客体激基复合物体系掺杂荧光分子红荧烯^[22],通过单线态-单线态能量转移与手性协同能量转移机制,实现绿色长余辉到橙红色长余辉的发射,其余辉持续时间超过 1 h, $|g_{lum}|$ 值约 2.3×10^{-3} 。

近期,该团队利用磷酸衍生物的四面体配位构型及其双质子供体特性^[74],与 PVA 基质形成高度稳定且有序的三维氢键网络,从而有效抑制了三线态激子的非辐射跃迁,实现了颜色可调的多彩手性余辉聚合物体系(图 10)。进一步地,在具有高效余辉发射的 PVA 薄膜表面涂覆一层手性聚乳酸(PLA),利用简单的界面手性诱导即可获得 COA(τ 长达 3.05 s, Φ 高达 33.3%, $|g_{lum}|$ 达到 3×10^{-2}),发现磷介导的氢键能形成三维氢键网络并且键能超过 $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,强氢键作用能够大幅提升 τ 和 Φ ;此外,高效的能量传递和手性传递赋予了材料高 $|g_{lum}|$ 的圆偏振信号,最终获得同时具有长 τ 、高 Φ 和高 $|g_{lum}|$ 的 COA 材料。得益于该材料优异的水溶性、良好的加工性与出色的柔韧性,被便捷地加工为余辉墨水、功能涂料乃至可打印的二维码。

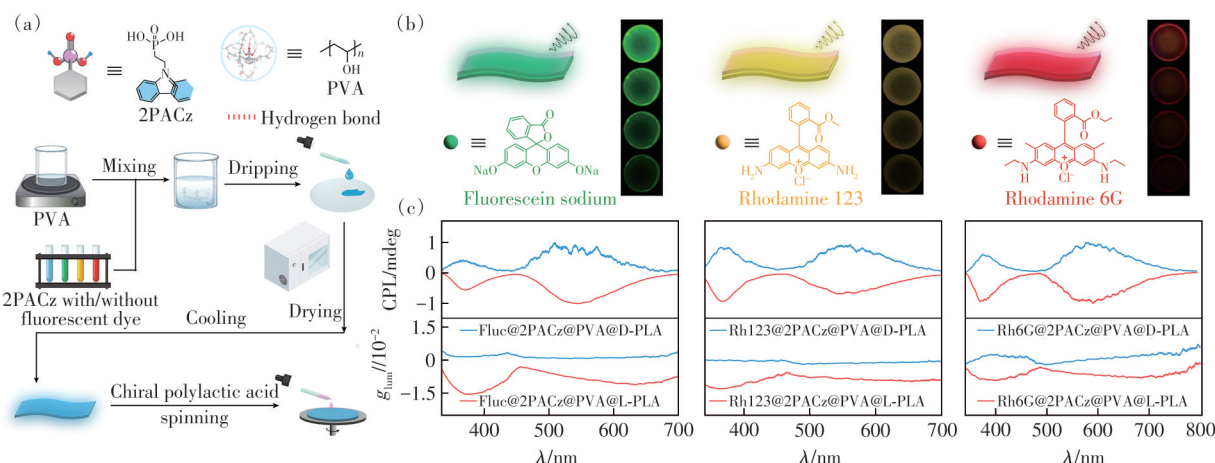


图 10 通过手性转移及能量传递构建多色 COA(a)示意图、(b)余辉照片和(c)CPL 性质

Fig.10 (a)Schematic diagram, (b)afterglow photograph and (c)chiral properties of constructing full-color COA through chiral transfer and energy transfer

黄维院士和陶冶团队通过手性主客体掺杂策略实现了手性选择性磷光表达。他们设计并合成了一对结构高度相似的中心手性主客体分子 *R/S*-TM1(主体)和 *R/S*-TM2(客体)^[75]。当主客体具有相同手性构型(*S/S*或*R/R*)时,分子间距离较短,从而促进 Dexter 型三线态-三线态能量转移,显著增强 TM2 的红色磷光发射,在 612 nm 处产生明显的 RTP 信号, τ 可达 32.7 ms。相反,当主客体手性构型相反时,由于分子间距离增加, Dexter 能量转移受到抑制,体系主要保持 TM1 的蓝色磷光发射。进一步研究表明,该体系在相同手性构型下能够产生明显的圆偏振发光信号,其 $|g_{lum}|$ 值最高可达约 4.47×10^{-2} ,并可通过 RTP 强度变化实现对手性分子的高灵敏识别。张国庆团队也类似地构建了一类基于手性主-客体体系的手性选择性室温磷光增强材料^[76],他们通过在萘酰亚胺客体(*R/S*-4FMNNI)和溴代邻苯二甲酰亚胺主体(*R/S*-4FBrBI)中引入手性氨基单元,构建了具有相同或相反手性的主客体 RTP 体系。当客体与主体具有相同手性构型(*R/R*或*S/S*)时,可观察到显著增强的红色 RTP(≈ 615 nm),而在相反手性体系(*R/S*或*S/R*)中则几乎不产生磷光发射。该体系表现出超过 100 倍的手性选择性磷光增强效应, τ 约 73.31 ms。基于这一机制,该体系可成功应用于手性氨基醇的高灵敏度识别。

此外,将手性传递策略引入配位聚合物或金属-有机框架(MOF)体系,也为构建 COA 材料提供了新的思路。谷志刚课题组等报道了一类 Zn 基配位框架材料^[77], Zn^{2+} 与咪唑-4,5-二羧酸配体构建二维配位层结构,而不同辅助配体的引入能够调控分子间氢键作用及能量传递路径,从而改变三线态激子的寿命。通过引入手性诱导剂 *R/S*-NA,在手性诱导后,表现出明显的 COA,其中 $|g_{lum}|$ 最高可达 $\pm 3.7 \times 10^{-2}$ 。近期,他们团队以 L/D-天冬氨酸配体与 $ZrCl_4$ 构筑手性 MOF 凝胶结构^[78],并将具有长余辉特性的碳点引入其中,MOF 框架不仅提供稳定的手性环境,同时通过刚性环境抑制其分子振动与非辐射衰减,从而显著增强其磷光发射并延长余辉寿命(τ 约 0.383 s);由于 MOF 与碳点之间形成紧密的界面耦合,体系表现出显著的手性传递效应,使原本不具有 CPL 的碳点在手性 MOF 环境中

产生明显的圆偏振发光信号,其 $|g_{lum}|$ 可达到 10^{-2} 量级。

5 总结与展望

COA 材料作为有机发光学及光功能材料领域的一个新兴分支,融合了长寿命三线态发光与手性光学调控两大研究方向,在基础物理机制和应用探索方面均展现出巨大的潜力。近年来,研究者通过分子设计、主客体调控及自组装工程等多种策略,在纯有机材料体系中实现了多功能的圆偏振长余辉发射,显著拓展了有机发光材料在时间维度和偏振维度上的可调控性。从材料构筑策略来看,基于手性余辉发色团的体系在机理上最为直接,通过在分子尺度上引入点手性、轴手性或螺旋手性单元,手性信息可直接参与单线态和三线态激子的形成与辐射跃迁过程;基于手性传递及能量转移的策略在体系构建上具有更高的灵活性,通过主客体掺杂等策略,成功实现了对三线态激子产生、迁移和辐射过程的协同优化,能够调控手性传递、发光颜色、谱带宽度、 τ 和 Φ_A 。以 CNCs 和 CLCs 为代表的自组装型手性长余辉体系,则通过超分子尺度或光子结构尺度的手性放大,实现了较大的 $|g_{lum}|$ 和丰富的结构可调性。

尽管该领域已取得显著进展,COA 材料的发展仍面临若干关键科学与技术挑战,未来应该在以下几个方面取得突破。(1)在机理方面,手性信息如何在长寿命激发态过程中保持稳定并有效耦合至电-磁偶极跃迁,尚缺乏统一的理论框架。未来需要结合稳态与瞬态光谱、圆二色谱、圆偏振发光光谱、时间分辨技术以及理论计算等手段,从分子电子结构、跃迁偶极矩耦合关系及激发态路径等多个层面系统揭示 COA 发光的内在规律,从而为材料的理性设计提供更坚实的理论基础。(2)在性能上,如何在保证长余辉 τ 的同时,实现高 Φ_A 与较大 $|g_{lum}|$ 值的协同优化,仍是材料设计中需解决的问题。未来应关注多因素协同调控,例如通过分子刚性增强、激发态能级精细匹配、手性骨架构筑、主客体掺杂、聚合物网络稳定以及光子结构放大等策略,实现三线态激子的高效生成、稳定与手性输出的同步提升。(3)不同研究中对圆偏振长余辉性能的测试方法和评价标准尚未完全统一,也在一定程度上限制了不同体系之间的横向比较。应建立更加统一、可比且具有代表性的评价体系,明确测试条件和样品形态,从而

为后续研究的横向比较和性能基准建立提供参考。(4)从应用角度来看,COA材料在信息加密、防伪标识、显示成像和手性识别等领域具有潜在优势,但该方向目前处于起步阶段,距离实际应用仍需在材料稳定性、加工性及器件集成方面

进一步突破。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.3724/CJL.20260110>

参 考 文 献:

- [1] LIN C J, WU Z S, MA H L, *et al.* Charge trapping for controllable persistent luminescence in organics [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(4): 350-356.
- [2] JINNAI K, KABE R, LIN Z S, *et al.* Organic long-persistent luminescence stimulated by visible light in p-type systems based on organic photoredox catalyst dopants [J]. *Nat. Mater.*, 2022, 21(3): 338-344.
- [3] GU L, SHI H F, BIAN L F, *et al.* Colour-tunable ultra-long organic phosphorescence of a single-component molecular crystal [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(6): 406-411.
- [4] LUO X F, TIAN B, ZHAI Y X, *et al.* Room-temperature phosphorescent materials derived from natural resources [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2023, 7(11): 800-812.
- [5] YIN Z, SUN Q, WU Z, *et al.* Dopant deuteration enables long-lived room-temperature phosphorescence [J]. *Aggregate*, 2025, 6(10): e70141.
- [6] XU Z R, HUANG Y F, SUN S Y, *et al.* Programmable ultralong phosphorescent ionogels for intelligent monitoring [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(47): e202518340.
- [7] XU T G, ZHAI C G, LIU Z Y, *et al.* Room-temperature phosphorescence and anomalous piezochromism in molecular crystals enabled by iodine atomic orbital sharing [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 3550.
- [8] SHI W Q, ZENG L L, HE R L, *et al.* Near-unity NIR phosphorescent quantum yield from a room-temperature solvated metal nanocluster [J]. *Science*, 2024, 383(6680): 326-330.
- [9] YANG R Z, SU H, SONG J J, *et al.* Prevalent room-temperature phosphorescence in natural nuts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(41): 37385-37397.
- [10] LIU R X, LI S J, LIU S X, *et al.* Convenient production of photothermal recycling phosphorescent materials from cellulose and lignin [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(41): e202513113.
- [11] JING S M, GU Z G, ZHANG J. Chiral cross-linked covalent organic framework films for highly sensitive circularly polarized luminescence probing [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(10): 8948-8958.
- [12] REN J X, JI L K, JIANG C Y, *et al.* A cooperative noncovalent-covalent strategy for amplified circularly polarized luminescence and multiple information encryption within chiral liquid crystals [J]. *CCS Chem.*, 2025, 7(12): 3664-3675.
- [13] SONG S, SHI Y L, ZHU L L, *et al.* Regulation and application of supramolecular gel with circularly polarized luminescence [J]. *Sci. China Chem.*, 2024, 67(6): 1865-1880.
- [14] ZOU X, GAN N, GAO Y R, *et al.* Organic circularly polarized room-temperature phosphorescence: strategies, applications and challenges [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(3): e202417906.
- [15] YE S, JI S J, KANG M H, *et al.* High dissymmetry factor supramolecular structured circularly polarized room-temperature phosphorescence: Materials design and performance tuning [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(25): e00940.
- [16] AN Z F, ZHENG C, TAO Y, *et al.* Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(7): 685-690.
- [17] ZHAO W J, HE Z K, TANG B Z. Room-temperature phosphorescence from organic aggregates [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(12): 869-885.
- [18] LIU D, WANG W J, ALAM P, *et al.* Highly efficient circularly polarized near-infrared phosphorescence in both solution and aggregate [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(12): 1276-1284.
- [19] 张思凡, 梁亚川, 刘凯凯, 等. 水相室温磷光碳点进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(2): 260-272.
ZHANG S F, LIANG Y C, LIU K K, *et al.* Progress in water-soluble room-temperature phosphorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(2): 260-272. (in Chinese)

- [20] ZHANG J Y, ZHANG S M, SUN C X, *et al.* Highly bright pure room temperature phosphorescence for circularly polarized organic hyperafterglow [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(14): 2500953.
- [21] KABE R, ADACHI C. Organic long persistent luminescence [J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 384-387.
- [22] LI H, ZHANG X, TAN C, *et al.* Enabling multicolor circularly polarized organic long persistent luminescence through chiral exciplex [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(21): 2500841.
- [23] YE W P, MA H L, SHI H F, *et al.* Confining isolated chromophores for highly efficient blue phosphorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(11): 1539-1544.
- [24] ZHANG J Y, XU S, ZHANG L Y, *et al.* Highly efficient and robust full-color organic afterglow through 2D superlattices embedment [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(44): 2206712.
- [25] GONG Z L, ZHU X F, ZHOU Z H, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64(12): 2060-2104.
- [26] LIU B, LI M, DING Q R, *et al.* Chiral organic crystals of binaphthyl derivatives: crystallinity-enhanced CPL performance [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2025, 25(14): 5127-5133.
- [27] HIRATA S, VACHA M. Circularly polarized persistent room-temperature phosphorescence from metal-free chiral aromatics in air [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(8): 1539-1545.
- [28] WU X G, HUANG C Y, CHEN D G, *et al.* Exploiting racemism enhanced organic room-temperature phosphorescence to demonstrate Wallach's rule in the lighting chiral chromophores [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2145.
- [29] WANG T T, LIU M, FENG W H, *et al.* Long-lived charge separation induced organic long-persistent luminescence with circularly polarized characteristic [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(5): 2202613.
- [30] WEI L Z, GUO S, ZHANG B B, *et al.* Tuning circularly polarized afterglow color *via* modulation of energy and chirality transfer in co-doped films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(51): 2409681.
- [31] HUANG W B, FU C Y, LIANG Z W, *et al.* Strong circularly-polarized room-temperature phosphorescence from a feasibly separable scaffold of bidibenzo[*b,d*]furan with locked axial chirality [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(30): e202202977.
- [32] GU L, YE W P, LIANG X, *et al.* Circularly polarized organic room temperature phosphorescence from amorphous copolymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(44): 18527-18535.
- [33] ZHANG C Y, YAN X, GAO Z S, *et al.* Self-confining isolated chiral chromophore for circularly polarized organic afterglow from amorphous polymer systems [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 485: 149886.
- [34] LIU R H, DING B B, LIU D Z, *et al.* Switchable circularly polarized room-temperature phosphorescence based on pure organic amorphous binaphthyl polymer [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 421(Pt 1): 129732.
- [35] ZHANG D W, LI M, CHEN C F. Linear axially chiral conjugated polymers exhibiting ultralong low-temperature phosphorescence and intense circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(47): e202213130.
- [36] YU L, GAO Z S, CHENG H, *et al.* Time-dependent colorful circularly polarized organic ultralong room temperature phosphorescence from a single-component chiral molecule [J]. *Small*, 2023, 19(46): 2303579.
- [37] GUO G Y, LI H H, YAN Y M, *et al.* A dynamic H-bonding network enables stimuli-responsive color-tunable chiral afterglow polymer for 4D encryption [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(47): 2412100.
- [38] ZENG M J, WANG W G, ZHANG S M, *et al.* Enabling robust blue circularly polarized organic afterglow through self-confining isolated chiral chromophore [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 3053.
- [39] LI J A, SONG Z C, CHEN Y T, *et al.* Colour-tunable dual-mode afterglows and helical-array-induced mechanoluminescence from AIE enantiomers: effects of molecular arrangement on formation and decay of excited states [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 418: 129167.
- [40] MA C Q, MA H L, LING K, *et al.* Insight into chirality on molecular stacking for tunable ultralong organic phosphorescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(38): 10179-10183.
- [41] YAO X K, LIN Z Y, LIU X B, *et al.* Highly efficient circularly polarized phosphorescence from isolated molecules through intermolecular interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(34): e202510153.
- [42] JIANG Y T, ZHANG C Y, WANG R X, *et al.* Chiral-guest induced multicolor-tunable circularly polarized room temperature phosphorescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(13): 2302482.
- [43] AN S G, GAO L, HAO A Y, *et al.* Ultraviolet light detectable circularly polarized room temperature phosphorescence in chiral naphthalimide self-assemblies [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20192-20202.

- [44] GARAIN S, SARKAR S, CHANDRA GARAIN B, *et al.* Chiral arylene diimide phosphors: circularly polarized ambient phosphorescence from bischromophoric pyromellitic diimides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(11): e202115773.
- [45] LI H, GU J, WANG Z J, *et al.* Single-component color-tunable circularly polarized organic afterglow through chiral clusterization [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 429.
- [46] GUO Z L, ZHOU Q, LI M Z, *et al.* Chiral photochromic carbon dots with photoactivated radical emission, circularly polarized luminescence and organic afterglow [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(13): e22178.
- [47] LI C W, FAN J Y, WANG J P, *et al.* Mannich reaction-mediated chiral carbon dots from lignin for selective recognition and racemic enhanced room-temperature phosphorescence [J]. *Carbon*, 2026, 247: 121076.
- [48] WANG Y J, ZHOU S J, ZHAO Y, *et al.* Construction of carbon dot-based color-tunable circularly polarized long afterglow *via in situ* phosphorescence resonance energy transfer [J]. *Nano Lett.*, 2025, 25(10): 4060-4067.
- [49] YANG Y, COSTA R C D A, FUCHTER M J, *et al.* Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(8): 634-638.
- [50] LIANG X, LIU T T, YAN Z P, *et al.* Organic room-temperature phosphorescence with strong circularly polarized luminescence based on paracyclophanes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(48): 17220-17225.
- [51] NING W M, WANG H, GONG S L, *et al.* Simple sulfone-bridged heterohelicene structure realizes ultraviolet narrow-band thermally activated delayed fluorescence, circularly polarized luminescence, and room temperature phosphorescence [J]. *Sci. China Chem.*, 2022, 65(9): 1715-1719.
- [52] HUANG Z Z, HE Z Y, DING B B, *et al.* Photoprogrammable circularly polarized phosphorescence switching of chiral helical polyacetylene thin films [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 7841.
- [53] MA S, MA H Y, YANG K, *et al.* Intense circularly polarized fluorescence and room-temperature phosphorescence in carbon dots/chiral helical polymer composite films [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(7): 6912-6921.
- [54] WANG Z E, HAO A Y, XING P Y. Chiroptical helices of n-terminal aryl amino acids through orthogonal noncovalent interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28): 11556-11565.
- [55] CHEN W J, TIAN Z M, LI Y G, *et al.* Long-persistent circularly polarized phosphorescence from chiral organic ionic crystals [J]. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24(66): 17444-17448.
- [56] XIA J M, XIONG C C, MO S M, *et al.* Near-infrared circularly polarized organic room temperature phosphorescence based on a chiral host-guest doping strategy [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(26): 9578-9585.
- [57] NIE F, YAN D P. Zero-dimensional halide hybrid bulk glass exhibiting reversible photochromic ultralong phosphorescence [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 5519.
- [58] NIE F, WANG K Z, YAN D P. Supramolecular glasses with color-tunable circularly polarized afterglow through evaporation-induced self-assembly of chiral metal-organic complexes [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 1654.
- [59] NIE F, YAN D P. Macroscopic assembly of chiral hydrogen-bonded metal-free supramolecular glasses for enhanced color-tunable ultralong room temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(28): e202302751.
- [60] DROGUET B E, LIANG H L, FRKA-PETESIC B, *et al.* Large-scale fabrication of structurally coloured cellulose nanocrystal films and effect pigments [J]. *Nat. Mater.*, 2022, 21(3): 352-358.
- [61] XU M C, WU X Y, YANG Y, *et al.* Designing hybrid chiral photonic films with circularly polarized room-temperature phosphorescence [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 11130-11139.
- [62] JIA S Z, YANG B B, ZHANG J Y, *et al.* Circularly polarized ultralong room-temperature phosphorescence photonic crystal film with high dissymmetry factor and multi-color afterglow [J]. *Small*, 2025, 21(36): 2505073.
- [63] JIA S Z, YANG B B, DU J, *et al.* Circularly polarized ultralong room-temperature phosphorescence and multi-color afterglow *via* the stepwise energy transfer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(30): e01631.
- [64] ZHANG Y X, WANG F X, ZHENG B Y, *et al.* Water-resistant multi-color circularly polarized afterglow from carbon dots *via in situ* constructing hydrogen bonding networks and light-harvesting [J]. *Chem. Commun.*, 2025, 61(94): 18665-18668.
- [65] WANG X, MIAO Q, LI Y M, *et al.* Bio-derived photonic film with switchable and high-asymmetry circularly polarized NIR afterglow [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(32): e22952.
- [66] GUO R, LING Z J, ZHENG B Y, *et al.* Aggregation-induced emission carbon dot-based multicolor circularly polarized afterglow with a high luminescence dissymmetry factor [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2025, 16(1): 140-147.

- [67] CAO M N, REN Y R, WU Y, *et al.* Biobased and biodegradable films exhibiting circularly polarized room temperature phosphorescence [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 2375.
- [68] WANG X J, ZHAO B, DENG J P. Liquid crystals doped with chiral fluorescent polymer: multi-color circularly polarized fluorescence and room-temperature phosphorescence with high dissymmetry factor and anti-counterfeiting application [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(49): 2304405.
- [69] ZHANG Y X, WANG Y C, WU J J, *et al.* Enhanced photoactivated circularly polarized afterglow with high dissymmetry factor and tunable emission [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(25): 2424404.
- [70] LIU J, SONG Z P, WEI J, *et al.* Circularly polarized organic ultralong room-temperature phosphorescence with a high dissymmetry factor in chiral helical superstructures [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(7): 2306834.
- [71] LIU J, SONG Z P, WEI J, *et al.* Light-dynamic chirality inversion of circularly polarized organic ultralong room-temperature phosphorescence enabled by soft helical superstructure [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(17): 2403468.
- [72] LI J, GUAN Y, HAO T T, *et al.* Phosphorescent liquid crystalline polymer-based circularly polarized luminescence optical waveguides for enhanced photonic signal processing and information encryption [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(13): e202423395.
- [73] YIN C J, SUN S Y, YAN Z A, *et al.* A universal strategy for multicolor organic circularly polarized afterglow materials with high dissymmetry factors [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2025, 122(18): e2419481122.
- [74] GAO Z S, HUANG S, LIAN X N, *et al.* Phosphine-mediated hydrogen bond and phosphorescence energy transfer for tunable chiroptical afterglow in stacked polymers [J]. *Nat. Commun.*, 2026, 17(1): 2613.
- [75] GAO Z S, YAN X, JIA Q, *et al.* Stimulating chiral selective expression of room temperature phosphorescence for chirality recognition [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11(44): 2410671.
- [76] CHEN B, HUANG W H, ZHANG G Q. Observation of chiral-selective room-temperature phosphorescence enhancement via chirality-dependent energy transfer [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 1514.
- [77] ZHENG M Y, JIN Z B, MA Z Z, *et al.* Photo-curable 3D printing of circularly polarized afterglow metal-organic framework monoliths [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(25): 2313749.
- [78] ZHANG Z C, JING S M, DING Q R, *et al.* Gel transformation fabrication of carbon nanodots incorporated chiral MOF film for circularly polarized afterglow [J]. *Nano Res.*, 2025, 18(6): 94907435.



张景瑜(1996–),男,山西孝义人,博士,2025年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机长余辉材料的设计与应用研究。
E-mail: sxyzyjy@126.com



陈润锋(1977–),男,江苏溧阳人,博士,教授,2006年于复旦大学获得博士学位,主要从事有机半导体新材料及其高性能与多功能器件研究。
E-mail: iamrfchen@njupt.edu.cn