

手性-染料组装体与圆偏振发光:材料设计、组装机理及应用前沿

李金奇, 李鑫峰, 李天一*

(北京科技大学化学与生物工程学院, 基础物理化学系, 北京 海淀 100083)

摘要: 圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)作为一种独特的手性光学现象,其本质是发光体系在激发态下对左旋和右旋圆偏振光的非对称辐射,核心评价参数包括发光量子产率(Φ_{PL})和发光不对称因子(g_{lum})。染料组装体凭借分子结构可设计性强、组装方式多样化及光学性能优异等特点,已成为构筑高性能CPL材料的核心载体。本文系统综述了染料组装体基CPL材料的研究进展,重点阐述了CPL活性染料分子的设计策略、组装体的构筑方法与手性传递机制,详细介绍了该类材料在有机光电子器件、信息加密、生物成像等领域的应用现状,并深入分析了当前研究面临的挑战与未来发展方向。通过对近年来国内外相关研究成果的全面梳理,旨在为新型高性能CPL材料的设计开发与实际应用提供理论指导和技术参考。

关键词: 染料组装体; 圆偏振发光; 手性传递; 超分子组装; 发光不对称因子

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260191

CSTR: 32170.14.CJL.20260191

Chiral-Dye Assemblies and Circularly Polarized Luminescence: A Review on Material Design, Assembly Mechanisms, and Cutting-Edge Applications

Li Jin-Qi, Li Xin-Feng, Li Tian-Yi*

(Department of Fundamental Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

* Corresponding Author, E-mail: litianyi@ustb.edu.cn

Abstract: Circularly Polarized Luminescence (CPL), as an unique chiroptical phenomenon, essentially refers to the asymmetric radiation of left-handed and right-handed circularly polarized light by a luminescent system in the excited state. Its core evaluation parameters include the luminescence quantum yield (Φ_{PL}) and fluorescence dissymmetry factor (g_{lum}). Dye assemblies have emerged as the core platform for constructing high-performance CPL materials due to their prominent advantages such as tunable molecular structures, diverse assembly modes, and excellent optical properties. This review systematically summarizes the research progress of dye assembly-based CPL materials, focusing on the design strategies of CPL-active dye molecules, the construction methods of assemblies, and the mechanisms of chirality transfer. It elaborates on the current applications status of these materials in fields including organic optoelectronic devices, information encryption, bioimaging, and conducts an in-depth analysis of the challenges faced by current research and future development directions. By comprehensively organizing relevant domestic and international research achievements in recent years, this review aims to provide theoretical guidance and technical reference for the design, development, and practical application of novel high-performance CPL materials.

Keywords: Dye Assemblies; Circularly Polarized Luminescence; Chirality Transfer; Supramolecular Assembly; g_{lum}

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(22205014)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22205014)

1 引 言

CPL材料因其独特的光学特性,在3D显示、圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)、信息加密与防伪、手性传感、生物成像及不对称催化等领域具有不可替代的应用价值。^[1-5]在3D显示技术中,基于CPL材料的器件可避免传统偏振片带来的光损失,显著提升显示亮度与能量利用效率;在信息加密领域,利用CPL信号的手性、强度及波长等多重维度的可调性,可实现高安全性的信息存储与加密传输;在生物医学领域,手性荧光探针的CPL信号能够提供分子水平的手性信息,为疾病早期诊断提供新的技术路径。^[6-8]

染料分子作为一类具有共轭 π 电子体系的发光化合物,具有分子结构可设计性强、发光波长覆盖紫外至近红外区域、易于通过化学修饰引入功能基团等特点。^[9]然而,单一染料分子的CPL活性通常较弱,且在聚集状态下易发生聚集诱导猝灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ),严重限制了其实际应用。通过超分子组装策略,将染料分子与手性单元或手性基质进行有序组装,形成具有特定手性结构的染料组装体,不仅能够实现手性信息从手性单元到染料分子的高效传递,显著增强CPL信号强度,还能有效抑制聚集诱导猝灭效应,提升发光效率。^[10]

为解决染料聚集诱导荧光猝灭,超分子组装可从两层机理展开分析。一是引入大位阻结构,依靠空间排斥阻断分子间 π - π 堆积,避免猝灭激基缔合物形成;二是堆积作用被抑制后,染料构象趋于稳定,分子振动造成的非辐射损耗大幅降低,激发态能量更多通过辐射跃迁释放。两种调控路径协同作用,从聚集行为与激发态动力学层面获得高效CPL发光材料。^[11]

近年来,染料组装体CPL材料的研究取得了显著进展。^[12-16]研究者们通过合理设计染料分子结构、调控组装条件、优化手性传递路径等方式,成功构筑了多种类型的CPL活性染料组装体,包括超分子凝胶、纳米纤维、纳米带、纳米环、金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOF)等,其CPL性能不断突破, g_{lum} 已从 10^{-4} 量级提升至 10^{-1} 量级,部分体系的发光量子产率超过90%。^[17-19]同时,随着组装机制研究的不断深入,手性传递的精准调控、外界刺激响应型CPL组装体的开发以及多功能集成化等成为研究热点,推动着染料组装

体CPL材料向实际应用迈出重要步伐。

2 CPL活性染料分子的设计策略

2.1 内在手性染料分子

内在手性染料分子是指分子结构本身具有手性中心、手性轴、手性面等特性的染料化合物。这类分子的设计核心是将发光基团与手性单元通过共价键直接连接,使手性信息能够通过共轭体系传递至发光中心,从而赋予染料分子CPL活性。该部分已有系统性的相关报道,本文不做详细讨论。^[20]

2.2 非手性染料分子

手性组装体负载用非手性染料分子的设计,核心是围绕与手性螺旋组装体的结构适配性、非共价作用结合性、光物理性能优越性三大核心展开,无需引入手性中心,通过精准的分子结构调控,让染料能高效负载于组装体并响应其手性微环境,实现手性信息的高效传递与放大,最终使原本无手性光学响应的染料产生CPL信号,同时兼顾染料合成的简便性与光功能的可调性,为制备高性能手性光功能复合材料奠定基础。^[21-24]图1展示了手性组装体负载联苯二亚乙烯基二苯磺酸钠(CBS)、羟基芪三磺酸钠(HPTS)和罗丹明B(RhB)后在其对应发射波长处获得CPL信号。^[25]

设计需遵循四大核心原则,即组装体适配性,保证染料与组装体通过非共价作用定向结合、均匀分散,避免团聚影响手性传递;光物理性能优先,要求染料具备高发光量子产率、良好的光稳定性与宽光谱可调性,为CPL信号提供强发光基础;手性响应性,使染料发光偶极矩可在手性微环境中定向排列,产生光学各向异性;结构简约性,简化分子设计,避免复杂官能团增加合成难度,兼顾制备成本。

在具体结构设计中,首要关键是引入高效结合基元,根据手性螺旋组装体的结构类型,匹配对应的非共价作用基元:对芳环类组装体,引入苯环、萘环、蒽环等大 π 共轭结构,通过 π - π 堆积实现紧密结合,且 π 共轭尺寸需与组装体匹配以减少空间位阻;对含脲基、酰胺基的组装体,引入羟基、氨基、羰基等氢键给/受体,通过分子间氢键增强负载稳定性与定向性;对两亲性组装体,引入短/中长烷基链等疏水基元,利用疏水作用实现染料在组装体疏水微区的富集;对离子型组装体,引入带相反电荷的磺酸基、季铵基等,通过静电吸引

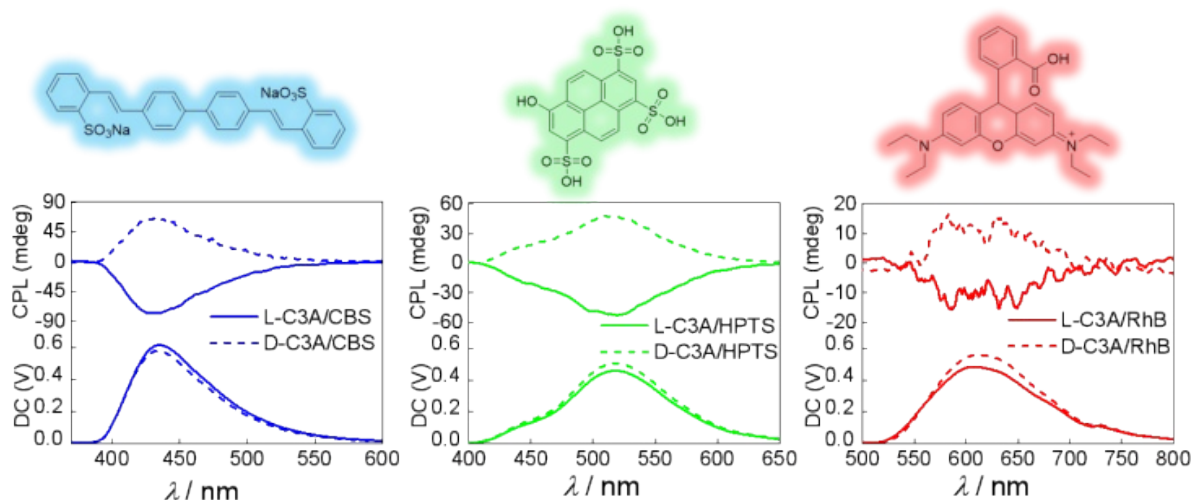


图1 手性组装体负载联苯二亚乙烯基二苯磺酸钠(CBS), 羟基芘三磺酸钠(HPTS)和罗丹明B(RhB)后在其对应发射波长处获得CPL信号^[25]

Fig. 1 Circularly polarized luminescence (CPL) signals were obtained at their corresponding emission wavelengths after loading sodium biphenyl divinylenedibenzene sulfonate (CBS), trisodium 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS) and Rhodamine B (RhB) onto the chiral assemblies.^[25]

提升负载选择性。^[26-31]同时需优化 π 共轭骨架,通过调控线性或平面共轭程度实现发射波长的紫外-可见-近红外区可调,引入苯并杂环、刚性桥键增强分子骨架刚性,减少非辐射跃迁以提升发光量子产率,还可通过给电子/吸电子取代基修饰,调控染料的摩尔消光系数与发光性能,让其光物理参数与手性螺旋组装体的光吸收、能量传递特性匹配。^[32-34]

染料分子需控制合适的分子尺寸与空间构型,避免过大的分子体积产生空间位阻,破坏组装体的原有螺旋结构与手性微环境,同时保证分子具有一定的柔性,能更好地贴合组装体螺旋骨架实现定向排列,进一步提升手性传递效率。^[35-37]整体设计需兼顾各结构要素的协同性,让非手性染料在实现高效稳定负载的同时,能最大程度响应手性螺旋组装体的手性场,最终实现CPL信号的高效表达,且通过调控结合基元、共轭骨架与取代基,可实现染料CPL信号的强度、手性方向与发射波长的精准调控,满足手性光电器件、手性传感等不同应用场景的多种需求。

3 染料组装体的构筑方法与手性传递机制

近年来,手性组装体负载非手性染料这一高效策略在圆偏振发光材料领域受到研究者的广泛关注与深入探索。相较于直接合成具有本征手性

的发光染料,该方法无需对染料分子进行复杂的手性修饰,即可利用手性超分子基质提供的不对称微环境与手性传递效应,使原本不具备手性发光活性的非手性染料产生显著且稳定的CPL信号,大幅降低材料设计难度与合成成本。图2展示了以手性螺旋组装体为模板负载非手性染料诱导CPL的过程。

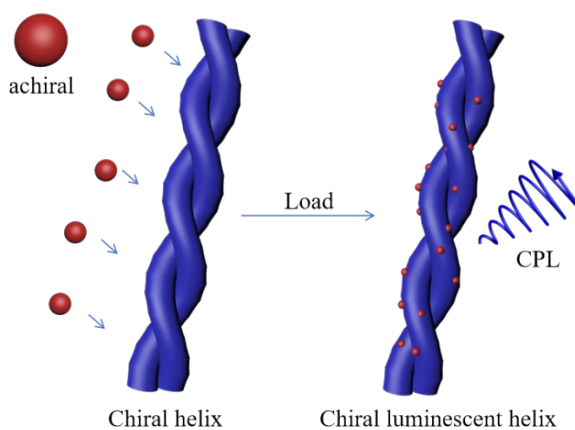


图2 手性螺旋组装体负载非手性染料获得具有CPL光信号手性材料示意图

Fig. 2 Schematic diagram of chiral materials with circularly polarized luminescence signals fabricated by achiral dyes loaded on chiral helical assemblies

染料组装体主要依靠共价键修饰与非共价弱相互作用两条路径实现手性传递:共价策略通过在染料骨架上化学键合手性基团,将分子固有手

性直接植入共轭骨架,实现分子尺度的手性预设;而非共价超分子组装借助氢键、 π - π 作用、疏水效应、主客体识别等弱相互作用,在多级聚集过程中将分子手性逐级传递至聚集体、纳米组装体乃至宏观薄膜,能够动态调控手性放大与反转。两类手段互为补充:共价键提供稳定的手性源头,非共价组装完成多尺度手性传递与信号放大,共同构筑具备强 CPL 性能的手性染料聚集体。^[38-40]

目前,染料组装体的主要构筑方法包括溶液自组装、界面组装、模板诱导组装和手性多孔材料负载组装等。^[41]

3.1 溶液自组装

溶液自组装是最常用的染料组装体构筑方法,其核心是利用染料分子之间或染料分子与手性添加剂之间的非共价键相互作用(如氢键、 π - π 堆积、疏水作用、静电作用、范德华力等),在溶液中自发形成具有特定结构与功能的组装体。该方法操作具有简便、条件温和的优点,可通过调节溶液浓度、溶剂类型、温度、pH 值等参数精准调控组装体的形态与性能。^[42]

Minju Kim 等提出一种基于星形嵌段共聚物的层级化手性超分子组装策略(图 3),成功突破传统线性嵌段共聚物(BCPs)在 CPL 材料中稳定性差、手性传递低效的局限,为高性能全色 CPL 材料开发提供了新策略。^[43]

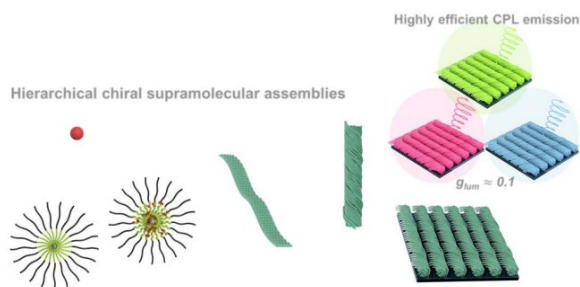


图 3 一种星形聚合物通过多重氢键协同自组装,形成层级化手性微纤维结构并通过负载染料制备全彩高效 CPL 发光活性材料^[43]

Fig.3 Hierarchical chiral microfibers self-assembled from star polymers via multiple hydrogen bonds for full-color or high-performance CPL materials after dye encapsulation.^[43]

研究核心是合成 21 臂星形聚(丙烯酸-b-苯乙烯)(PAA-b-PS),其与手性扁桃酸(R/S-MA)通过多重氢键协同自组装,形成层级化手性微纤维结构。组装过程呈现明确的分步演化:MA 的分子

手性先传递至 PAA 链诱导构象手性,经 60℃热退火后,复合物先形成动力学捕获的纳米带(二级结构),最终重组为热力学稳定的螺旋微纤维(三级结构),R-MA 诱导右手螺旋,S-MA 诱导左手螺旋,圆二色性(CD) g_{lum} 达 3.9×10^{-2} ,且力学性能显著增强(弹性模量提升 29%,硬度提升 79%),长期储存(100 天)及 10 次热循环后仍保持结构与光学稳定性。

更具创新性的是,通过调控组装浓度或溶剂体系(DMF/甲苯混合溶剂)可实现手性反转。例如,钙钛矿纳米晶复合体系在 6mg/mL 浓度下,致密排列的棒状结构呈现反向 CPL 信号, $|g_{lum}|$ 达 1.2×10^{-2} ,粗粒化分子动力学模拟证实这一现象源于动力学捕获的非平衡结构。

溶液自组装实验流程简单,仅通过调控浓度、温度、溶剂配比即可实现组装,无需特殊基底与精密设备。分子间氢键、 π - π 弱相互作用驱动手性传递,可大量配制反应体系,具备天然批量制备优势。体系组分灵活,能便捷引入多种发光客体,可快速筛选不同手性发光组装体系。

3.2 界面组装

界面组装是利用气-液、液-液、固-液等界面的特殊性质,诱导染料分子在界面上有序排列形成组装体的方法。界面处的分子排列通常具有较高的规整性,且界面张力、界面电势等因素可调控分子的排列方式,有利于形成规整的手性结构,从而增强 CPL 活性。

Du 等针对小分子构筑微尺度螺旋结构时扭转能不利、多尺度手性调控困难的核心难题,开发出溶液-界面联合导向的自组装新策略(图 4)。^[44]

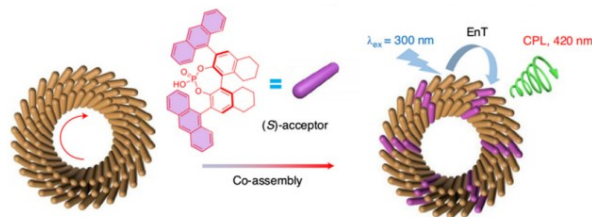


图 4 手性螺旋微环与染料共组装获得 CPL^[44]

Fig. 4 Circularly polarized luminescence (CPL) signals are obtained through the co-assembly of chiral helical microtoroids and dyes.^[44]

针对当前微米级手性螺旋环状超分子可控合成存在的瓶颈,以手性联二萜脲对映异构体为构筑单元,创新提出溶液预聚集-界面蒸发分级自组

装两步合成策略,可在多种基底上制备尺寸均一、单分散的微米级同手性螺旋微环,微环的螺旋旋向完全由分子固有手性主导,消旋分子仅能形成无手性片层结构。研究借助冷冻电镜、变温核磁、红外、XRD等多种表征手段,结合密度泛函与分子动力学模拟,完整揭示组装机理:升温溶解后的过饱和溶液经控温冷却生成纳米级分子聚集体,滴至基底溶剂挥发过程中,依靠分子氢键、CH- π 堆积与界面手性张力协同作用,纳米亚单元不断融合、螺旋卷曲并闭环,最终形成规整微环。该螺旋微环可仿生光合细菌捕光复合物,作为手性宿主共封装染料客体,体系内发生高效福斯特共振能量转移,得到显著放大的CPL信号。整套制备工艺简单普适,解决了传统环状组装体形貌不均、手性难以调控的问题,拓展了大尺度拓扑手性超分子的制备路径,在手性光电传感、多级信息加密、仿生光捕获材料等方向展现广阔应用前景。

界面组装法依托液固界面张力形成二维受限环境,引导分子定向有序堆积,易制备微环、莫比乌斯带等特殊微米手性拓扑结构。分级组装模式实现分子到微米尺度的跨尺度手性传递,有效提升材料CPL发光 g_{lum} 。原料消耗少,滴涂、旋涂等工艺适配多种基板,可直接制备功能性发光薄膜。

3.3 模板诱导组装

模板诱导组装是利用具有特定手性结构的模板(如手性聚合物、手性无机纳米材料、生物大分子等)诱导染料分子在其表面或内部有序组装,形成具有对应手性结构的染料组装体。该方法能够精准调控组装体的手性结构与形态,显著提升手性传递效率与CPL性能。^[45-46]

常见的模板包括手性凝胶、手性金属有机框架(MOF)、手性纤维素纳米晶体(CNC)等。例如,以手性C3对称苯-1,3,5-三羧酰胺(C3Ala)形成的纳米环为模板,通过自适应模板法吸附非手性染料分子(如CBS、HPTS、RhB等),实现了全波长CPL发射,其 g_{lum} 值与发光量子产率均表现优异。模板诱导组装的关键在于模板与染料分子之间的匹配性,包括尺寸匹配、相互作用匹配等,以确保染料分子能够在模板表面或内部有序排列,实现高效的手性传递。

Hao等研究针对手性螺旋纳米管内/外表面对非手性发光体的CPL诱导差异展开深入探究(图5)。^[47]研究团队设计合成了C3对称手性苯丙氨酸衍生物L-/D-TMPE,该分子在DMSO/水(1:1, v/v)体系中可自组装形成规整的螺旋纳米管,内径130 nm、壁厚148 nm,纳米管的手性完全由凝

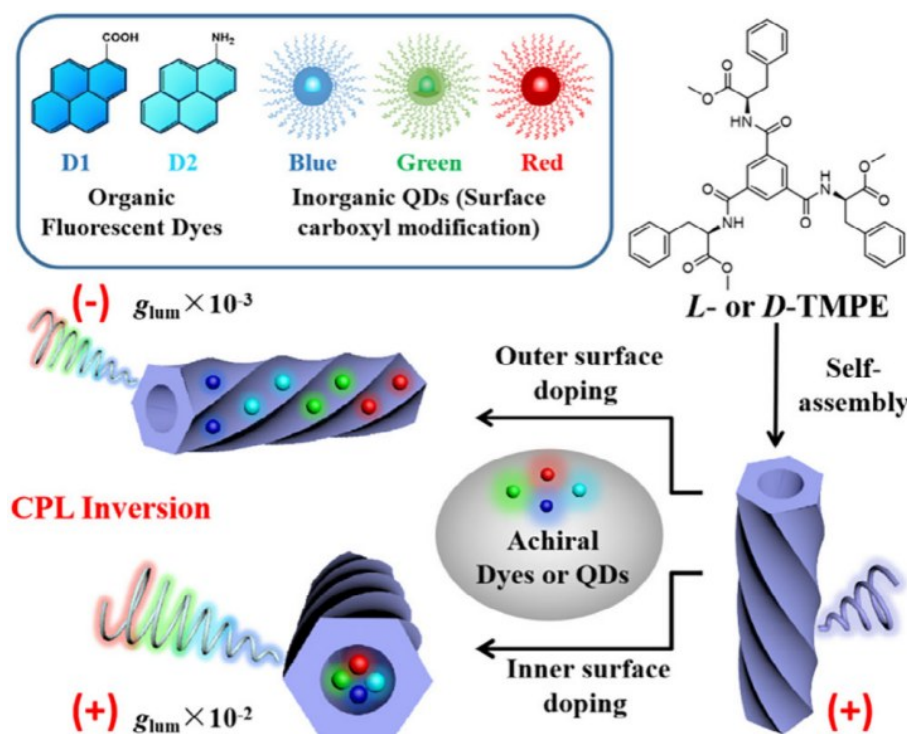


图5 螺旋纳米管负载不同的染料与量子点获得CPL

Fig. 5 Circularly polarized luminescence (CPL) signals are obtained via the loading of various dyes and quantum dots on helical nanotubes.

胶因子分子手性决定, L-TMPE 形成左旋管, D-TMPE 形成右旋管, 并且负载后的螺旋纳米管 g_{lum} 达 $\pm 1.2 \times 10^{-2}$ 。

通过将非手性荧光染料或量子点(QDs)分别负载于纳米管内/外表面, 研究发现两者诱导的 CPL 信号呈现显著差异: 内表面诱导的 CPL 信号与纳米管固有手性一致, $|g_{lum}|$ 约为 10^{-2} ; 外表面诱导的信号反常的与纳米管的固有手性相反, 测得 $|g_{lum}|$ 约为 10^{-3} , 内表面信号强度是外表面的 10 倍。Li 等研究提出一种超分子花结中间体介导的分级自组装策略, 成功制备出手性可控的纳米级双螺旋结构, 并实现高效手性捕光功能。^[48] 研究设计合成了含双萘环、手性中心和氢键位点的双萘双脲(NU)对映体((R,R)-NU 和 (S,S)-NU), 产率约 80%。这类分子在 DMF/水混合体系中先通过分子内与分子间氢键协同作用, 形成直径约 3.0 nm 的环状六聚体花结中间体, 经 DOSY、HR-ESI-MS 和冷冻电镜等技术证实其结构。

将双螺旋用作人工捕光天线(LHA), 吸附非手性 CBS 染料作为能量受体, 因 NU 发射光谱与 CBS 吸收光谱高度重叠, 实现高效福斯特共振能量转移(FRET)。在供体/受体(D/A)比例 ≥ 1000 时, 能量转移效率(Φ_{ET})仍高达 96.1%, 突破传统 LHA 中效率与 D/A 比例的权衡难题; D/A=1:1 时, 受体荧光量子产率达 87%。同时, 双螺旋的手性通过氢键作用传递给 CBS, 使其发射强青色 CPL 信号, $|g_{lum}|$ 达 4.5×10^{-3} , 经直接激发受体的信号强 8 倍。

Lu 等研究聚焦大环柱[5]芳烃的手性功能化与自组装, 成功构建手性纳米环及莫比乌斯带状纳米结构, 为 CPL 材料设计提供新路径。研究团队通过酰胺键将两亲性谷氨酰胺单元与柱[5]芳烃偶联, 合成出对映体衍生物 P5-DG/LG, 实现谷氨酰胺单元的点手性向柱[5]芳烃平面手性的传递。^[49]

在 THF/水混合体系中, 该分子展现溶剂依赖的分级自组装行为: 水含量 40% 时, 通过氢键、 π - π 堆积及范德华力协同作用形成壁厚约 5.5 nm 的囊泡; 水含量提升至 70% 后, 囊泡经老化重构为完整纳米环, 部分进一步形成手性莫比乌斯带(P5-DG 为左旋, P5-LG 为右旋); 水含量 90% 时则形成球形聚集体。该纳米环结构稳定性优异, 老化 12 个月仍保持完整形态。

光学性能方面, 仅纳米环组装体在 331 nm 处展现强蓝色 CPL, $|g_{lum}|$ 高达 0.0199, 为柱[5]芳烃基材料相关报道中的较高值, 而囊泡与球形聚集体无明显 CPL 活性。更重要的是, 该纳米环可作为手性模板, 吸附非手性染料 TPPS 和 CBS 后, 分别诱导其发射红色和蓝色 CPL (TPPS 的 g_{lum} 达 ± 0.0095), 而其他形貌组装体无此诱导效果, 凸显拓扑结构对手性传递的关键作用。

模板的固有手性可高效传递至封装客体, 大幅降低外消旋无序聚集, 手性诱导效率突出。模板可重复回收利用, 实验重复性优异, 适合形貌结构高度统一的标准样品制备。

3.4 手性多孔材料负载染料组装

以手性 MOF、SOF、手性共价有机框架等具备永久手性孔道的晶态多孔材料为宿主, 通过后吸附、原位共合成等方式将非手性荧光染料限域于孔道内部; 依靠孔道刚性空间约束、主客体配位/氢键/ π - π 作用实现高效手性传递, 让原本无手性染料获得 CPL。孔道可固定染料分子构象、抑制聚集猝灭, 同时借助主客体 FRET 提升发光量子产率与 $|g_{lum}|$; 材料晶态骨架稳定性强, 水、温度刺激下 CPL 信号可逆可调, 循环复用性能优异。但手性多孔前驱体制备流程复杂、成本偏高, 大批量规模化制备受限, 且染料负载受孔径尺寸筛选, 仅尺寸匹配客体可实现高效手性诱导, 可用于全色、白光 CPL 材料与信息加密、手性光电器件构建。

Fu 等研究构筑一对含螺旋孔道对映手性 Zn 基 MOF(DCF-20/LCF-20)^[50], 利用孔道手性空间向多种无手性 ESIPT、香豆素、尼罗红染料传递手性, 同时依托主客体 FRET 与孔道限域抑制聚集猝灭, 显著提升荧光量子产率与 g_{lum} 。调控多种染料共封装可实现全色乃至白光 CPL, 产物具备激发波长依赖的动态手性发光, 还组装得到白光 CPL 发光器件, 拓展了手性 MOF 封装多色荧光客体用于动态 CPL 的应用路径。

Zhong 等以一对对映体稀土 Eu 基手性 MOF 为宿主, 原位限域生长无手性 MAPbX₃ 钙钛矿纳米晶, 依靠 Eu-Br/Pb-O 主客体配位实现手性传递, 赋予钙钛矿 CPL 性能。^[51] 复合体系兼具 Eu³⁺ 红光、钙钛矿绿光两套发光中心, 可通过激发光、水/甲胺溴溶剂、温度多重刺激实现可逆 CPL 开关, 材料空气稳定性大幅提升, 还基于多通道 CPL 响应构建多级信息加密与手性逻辑器件, 为固态

多响应 CPL 复合材料提供主客体限域制备新策略。

Li 等研究人员设计手性双萘双脲单体 PNU, 依靠氢键、CH- π 、 π - π 堆积自组装出具有固有手性孔道的 SOF^[52]; 通过反溶剂调控溶剂水含量, 可精准调控组装维度, 得到一维单晶、二维片、三维八面体多孔微结构, 且不同维度材料均具备永久孔道。手性孔道具有尺寸选择性, 仅匹配尺寸的硫黄素 T 染料可被封装并发生高效手性传递, 获得放大的 CPL 信号, 而尺寸更大的罗丹明 B 无法产生手性发光, 该体系揭示限域孔道尺寸匹配对手性诱导、CPL 增强的关键作用。

手性多孔材料内部永久手性孔道刚性束缚染料分子, 固定发色团扭曲构象, 稳定产生高强度 CPL 信号。主客体间能量转移可同时提升荧光量子产率与 g_{lum} , 抗水、耐热可逆循环性能出色。孔径尺寸筛选效应能精准匹配目标客体, 便于构建多色、白光等多功能手性发光复合材料。

3.5 方法评述

四种组装体的构筑方法各有优劣, 其中溶液自组装依靠分子弱相互作用完成手性传递, 手性传递效率一般、批次重复性差, 但操作简单、规模化潜力突出; 界面组装借助界面张力形成定向限域, 手性传递效率更高、手性选择性好, 不过受基底与挥发条件制约, 重复性中等, 也具备一定放大制备能力; 模板诱导法依靠刚性模板精准限定分子排布, 手性传递效率优异、组装形貌高度可控、可重复性能佳, 然而模板制备与去除流程繁琐, 放大生产难度大; 手性多孔材料负载组装凭借孔道永久空间束缚实现高效稳定手性传递, 循环刺激下结构与光学信号可逆性好、可重复效率最高, 但多孔前驱体制备成本偏高、大批量合成受限, 规模化潜力最弱。

4 染料组装体基 CPL 材料的类型与性能

4.1 有机染料组装体 CPL 材料

有机染料组装体是目前研究最为广泛的 CPL 材料体系, 根据组装体的形态与结构, 可分为超分子凝胶、纳米纤维、纳米带、纳米环等多种类型, 其 CPL 性能与组装体的手性结构、染料分子的排列方式密切相关。^[53-54]

超分子凝胶是由凝胶因子通过非共价键相互

作用形成的三维网络结构, 能够包裹大量溶剂分子, 具有良好的柔韧性与稳定性。将 CPL 活性染料分子引入超分子凝胶中, 可构筑超分子凝胶型 CPL 材料, 其优势在于凝胶网络能够限制染料分子的自由旋转与聚集, 有效抑制 ACQ 效应, 同时为手性传递提供稳定的微环境。^[55]

Jin 等人设计了两端亲水柔性链、中间含可聚合乙烯基芳刚性段的线圈-棒-线圈三嵌段分子^[56], 该分子可通过温度调控自组装形成三维双连续立方、二维六方柱状两种液晶相; 在对应液晶态下光聚合可完整保留原有有序纳米骨架, 分别得到三维连续有序材料与可水分散均一纳米纤维, 纤维内部芳香芯能通过疏水与 π - π 作用捕获芳香底物, 为构筑形貌精准、结构稳定的有机纳米功能材料提供光交联液晶自组装新策略

Ji 等人设计了一种手性三芳胺衍生物 (TPA-Ala) 在氯仿中通过氢键、 π - π 堆积和疏水作用自组装形成超分子凝胶, 该凝胶在紫外光照射下形成发光自由基, 表现出稳定的青色 CPL 发射, $|g_{lum}|$ 值达到 10^{-1} 量级, 且在黑暗环境中发光稳定性可达 10 天。通过在凝胶中掺杂 RhB 等染料, 还可实现白色 CPL 发射, CIE 坐标为 (0.33, 0.32), 接近理想白光 (图 6)^[57]。类似地, 手性深共熔溶剂 (DES) 与非手性染料分子形成的凝胶体系, 通过氢键网络实现手性信息传递, 表现出全色 CPL 发射, 其中 RB@L-DES 的 g_{lum} 值达到 10^{-2} 量级。超分子凝胶型 CPL 材料的 CPL 性能可通过调节凝胶因子与染料的比例、凝胶形成条件等参数进行调控, 在柔性光电子器件、信息加密等领域具有潜在应用价值。

4.2 有机-无机复合染料组装体 CPL 材料

有机-无机复合染料组装体结合了有机染料的高发光效率与无机材料的良好稳定性、手性调控能力等优点, 通过有机染料与无机材料的协同作用, 实现 CPL 性能的优化与功能拓展。

4.2.1 染料-钙钛矿纳米晶复合组装体

钙钛矿纳米晶 (Perovskite Nano crystals, PNCs) 具有荧光量子产率高、发光波长可调、载流子迁移率高等优点, 与有机染料组装形成的复合体系是构筑高性能 CPL 材料的理想选择。通过将有机染料与手性修饰的钙钛矿纳米晶进行共组装, 可实现手性信息的高效传递, 增强 CPL 信号。^[58]

例如, 以星形 PAA-b-PS 为纳米反应器制备

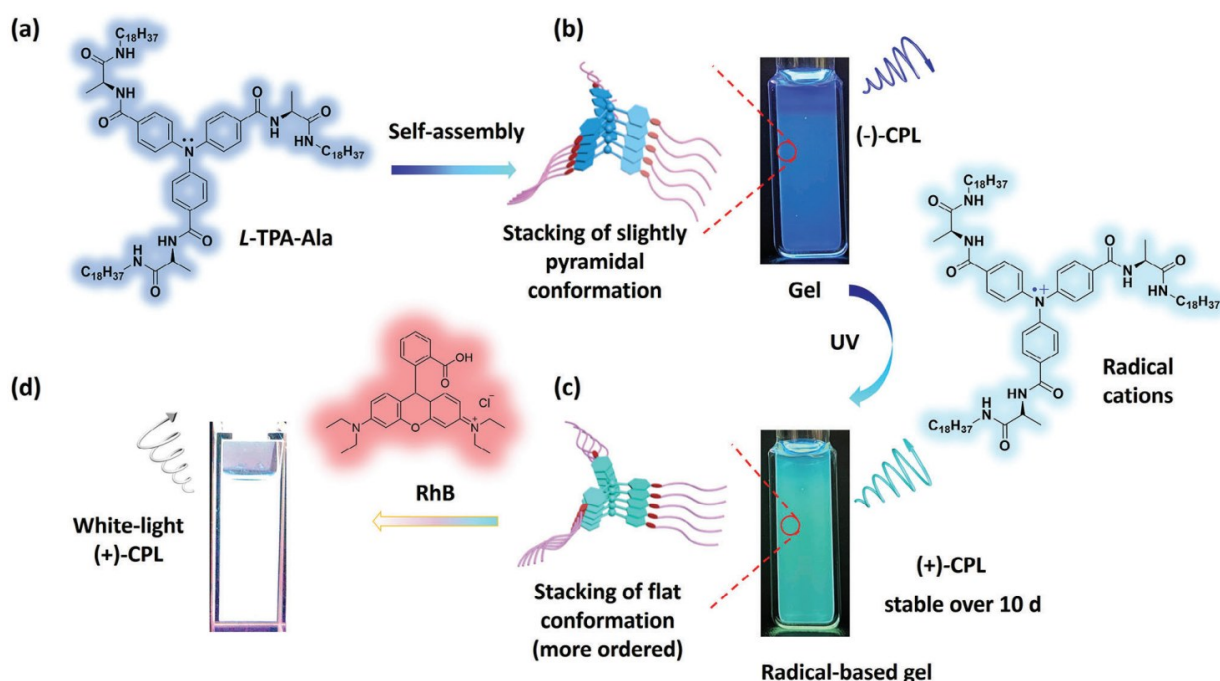


图 6(a) 手性三芳胺衍生物自组装形成(b)超分子凝胶,该凝胶在紫外光照射下形成(c)表现出稳定的青色 CPL 发射, (d)在凝胶中掺杂 RhB 等染料,还可实现白色 CPL 发射^[57]

Fig.6 (a) Chiral triaryl amine derivatives self-assemble into (b) supramolecular gels. Under ultraviolet irradiation, the gels exhibit stable (b) cyan circularly polarized luminescence (CPL) emission. (d) Doping the gels with dyes such as Rhodamine B (RhB) further achieves white CPL emission.^[57]

PS 修饰的 CsPbBr₃ 纳米晶,将其与星形 PAA-b-PS/(R/S)-MA 进行共组装,形成的手性复合组装体表现出强烈的绿色 CPL 发射, $|g_{lum}|$ 值达到 2.2×10^{-2} , 荧光量子产率约为 25.7%, 显著高于纯钙钛矿纳米晶薄膜(7.0%)。通过调节星形 PAA-b-PS 的浓度,还可实现 CPL 信号的反转。类似地,手性配体修饰的 CsPbI₃ 钙钛矿纳米晶与有机染料共组装形成的复合体系,表现出近红外 CPL 发射, $|g_{lum}|$ 值达到 1.5×10^{-2} , 荧光量子产率超过 70%。这类复合组装体的优势在于发光波长可调、CPL 性能优异,在近红外 CP-OLED、生物成像等领域具有潜在应用价值。

4.2.2 染料-金属纳米粒子复合组装体

金属纳米粒子(如金、银、铂等)具有独特的表面等离子体共振(SPR)效应,能够增强局部电磁场强度,从而提升染料分子的发光效率与 CPL 信号强度。将有机染料与手性金属纳米粒子进行共组装,可构筑高性能 CPL 材料。^[59]

4.2.3 染料-无机纳米棒/纳米片复合组装体

无机纳米棒/纳米片(如 NiMoO₄ · xH₂O 纳米棒、纤维素纳米晶体等)具有良好的手性结构与力学性能,作为模板与有机染料共组装,可实现 CPL

性能的增强与功能拓展。^[60]

以手性纤维素纳米晶体(CNC)为模板,与有机染料(如碳点)通过蒸发诱导自组装形成复合薄膜,CNC 的左手螺旋结构能够诱导染料分子形成手性排列,使复合薄膜表现出强烈的 CPL 信号, $|g_{lum}|$ 值可达 0.87。类似地,手性蒙脱石纳米片与荧光素染料共组装形成的复合体系,通过氢键与静电的作用实现手性信息的传递,其 $|g_{lum}|$ 值达到 2.8×10^{-2} , 荧光量子产率为 65%。这类复合组装体的优势在于具有良好的稳定性与加工性能,在柔性显示、信息加密等领域具有广泛应用前景。

4.3 刺激响应型染料组装体 CPL 材料

刺激响应型 CPL 材料能够对外界刺激(如光、热、电、pH、溶剂等)产生响应,实现 CPL 信号的可逆调控,在智能光电子器件、信息加密、生物传感等领域具有重要应用价值。染料组装体凭借其灵活的组装方式与分子间相互作用的可逆性,已成为构筑刺激响应型 CPL 材料的核心载体。^[61]

4.3.1 光响应型 CPL 材料

光响应型 CPL 材料通过引入光响应基团(如偶氮苯、螺吡喃、二芳基乙烯等),实现光照下 CPL 信号的可逆调控。例如,在染料组装体中引入偶

氮苯基团,光照下偶氮苯发生顺反异构化,导致组装体的手性结构发生变化,进而实现CPL信号的手性反转或强度调控。^[62]

TPA-Ala超分子凝胶(图6)在紫外光照射下形成发光自由基,CPL信号发生反转,且这种转变具有良好的可逆性,通过鼓充氧气可恢复至原始状态。类似地,基于二芳基乙烯的手性染料组装体,在紫外光与可见光交替照射下,CPL信号强度可实现可逆切换, $|g_{lum}|$ 在 10^{-3} ~ 10^{-2} 量级范围内变化。光响应型CPL材料的响应速度快、调控方式便捷,在光控开关、信息存储等领域具有潜在应用价值。

4.3.2 热响应型CPL材料

热响应型CPL材料通过温度变化调控组装体的手性结构与分子排列方式,实现CPL信号的可逆变化。例如,手性双脲衍生物与染料分子形成的组装体,在不同温度下表现出不同的聚集形态,低温下形成规整的手性结构,CPL信号强烈;高温下组装体解体,CPL信号减弱或消失,降温后可恢复至原始状态。^[63]

手性深共熔溶剂(DES)与染料分子形成的体系,CPL信号仅在20~70℃范围内存在,温度高于70℃或低于0℃时,CPL信号消失,这是由于温度变化导致DES中的氢键网络破坏或结晶,从而影响手性信息传递。热响应型CPL材料的调控方式简单、可逆性好,在温度传感、智能显示等领域具有应用前景。^[64]

5 染料组装体基CPL材料的应用

面向3D显示、多级信息防伪、生物手性成像等前沿应用场景,CPL材料存在共性核心性能诉求:需同时具备高发光不对称因子、高固态荧光量子产率、多外界刺激可逆可调的CPL信号,以及优异的光/化学固态稳定性。然而单一小分子染料自身存在难以规避的固有缺陷:分子间易发生 π - π 堆积引发聚集诱导猝灭,大幅降低发光效率;多数商用染料不具备分子本征手性,无法直接产生高强度圆偏振发光,且单分子体系在固态下手性排布无序,CPL信号普遍微弱,难以满足实际器件与检测体系的使用标准。在此背景下,通过超分子共组装策略构建染料基手性组装体,可依托分子间非共价相互作用构筑有序手性微环境,同步实现手性信号放大、非辐射跃迁抑制与刺激响应特性调控,为破解传统染料的性能短板提供可行

思路。

5.1 圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)

CP-OLED作为下一代显示技术的核心器件,具有能耗低、对比度高、视角广等优点,染料组装体基CPL材料凭借其优异的CPL性能,已成为构筑CP-OLED器件的理想发光层材料。根据发光机制的不同,CP-OLED器件可分为荧光型、磷光型和热激活延迟荧光(TADF)型。^[65]

荧光、磷光与TADF三类发光机制对器件效率滚降与工作寿命存在明显差异化影响:传统荧光材料仅利用单重态激子,大量三重态激子堆积引发淬灭,高电流密度下效率滚降明显,长寿命三重态还会加速分子光降解,器件稳定性较差;贵金属磷光材料可捕获全部激子,效率滚降较小,但三重态寿命过长,易发生三重态-三重态湮灭,同时激发态化学键易被破坏,高亮度下寿命快速衰减;纯有机TADF材料相较于另外两种发光机制效率滚降明显,但依靠小能级差实现三重态反向转化,缩短了三重态激子的停留时间,有效缓解激子堆积带来的效率滚降,并且无重金属离子,光化学稳定性更强。^[66]

例如,以AIE活性手性对映体与非手性萘酰亚胺染料形成的共组装体为发光层,制备的非掺杂CP-OLED器件的外量子效率(EQE)达到2.3%, $|g_{EL}|$ 值为0.023。磷光型CP-OLED器件通常采用手性金属配合物染料组装体为发光层,能够利用单重态与三重态激子,理论上内量子效率可达100%。例如,手性Ir(III)配合物组装体为发光层的CP-OLED器件,EQE达到30.6%,同时 $|g_{EL}|$ 值为 7.70×10^{-3} 。

TADF型CP-OLED器件结合了荧光器件与磷光器件的优点,无需贵金属,且能利用所有激子,是目前研究的热点。手性TADF染料组装体为发光层的CP-OLED器件,EQE达到37.2%, $|g_{EL}|$ 值为 2.9×10^{-3} ,表现出优异的器件性能。^[61-63]近年来,研究者们通过优化染料组装体的结构与器件制备工艺,进一步提升了CP-OLED器件的性能,例如通过引入电荷传输单元与CPL活性单元的协同作用,提升器件的电荷传输效率与CPL性能;通过溶液加工技术,降低器件的制备成本,推动其商业化进程。

5.2 信息加密与防伪

染料组装体基CPL材料凭借其CPL信号的多

重可调性(如手性、强度、波长、响应性等),在信息加密与防伪领域具有独特优势。传统的信息加密技术(如条形码、二维码等)易被复制,而基于CPL材料的加密技术通过CPL信号的特异性与隐蔽性,从而实现了高安全性的信息存储与加密传输。^[67-68]

将光响应型染料组装体应用于信息加密,通过紫外光照射实现CPL信号的切换,进而实现信息的写入与读出;利用不同手性的CPL信号作为信息编码单元,可实现多重信息加密;将CPL材料与其他响应型材料复合,还可实现多维度信息加密,进一步提升防伪等级。类似地,基于溶剂响应型CPL材料的加密技术,通过改变溶剂组成实现CPL信号的切换,可实现信息的隐蔽存储与解密。^[69-71]此外,染料组装体基CPL材料的薄膜可通过喷墨打印等方式制备特定图案,在商品防伪、文档加密等领域具有广泛应用前景。近年来,研究者们开发了一系列高性能信息加密材料,如多重刺激响应型CPL材料、全色CPL加密材料等,进一步提升了信息加密的安全性与灵活性。

5.3 生物成像与生物传感

生物体系中的生物分子(如蛋白质、核酸、糖类等)通常具有特定的手性结构,染料组装体基CPL材料凭借其手性识别能力与优异的光学性能,在生物成像与生物传感领域具有重要应用价值,成为研究者的研究热点。^[72]

在生物成像方面,手性染料组装体作为荧光探针,能够特异性识别生物体内的手性分子,实现靶向成像。例如,水溶性手性四嗪衍生物组装体作为CPL探针,能够进入细胞并实现细胞器靶向成像,其CPL信号可提供分子水平的手性信息,为疾病诊断提供依据。^[73-75]基于染料组装体的CPL传感器能够检测生物体内的氨基酸、糖类等手性分子,检测限可达纳摩尔量级,且具有良好的选择性。^[73]近年来,研究者们通过优化染料组装体的生物相容性、靶向性与CPL性能,进一步拓展了其在生物医学领域的应用场景。

6 挑战与展望

6.1 当前研究面临的挑战

各类CPL应用对材料存在明确核心性能诉求:3D显示与圆偏振光电器件需要高发光亮度、大发光不对称因子以降低光损耗、提升成像效果;信息防伪依赖多刺激可逆可调的CPL信号;手性

生物成像与手性传感要求低背景、信号灵敏稳定;人工捕光、光催化领域则追求宽吸收光谱与耐光循环能力,这些场景均亟待兼顾高量子产率与高 g_{lum} 的优质发光材料。分子自由振动、聚集诱导猝灭会催生大量非辐射跃迁,大幅削弱发光强度与手性偏振信号,而孔道、界面、模板等空间限域效应可刚性固定发色团构型,抑制分子无序堆积与振动损耗,有效减少非辐射弛豫,同步提升荧光量子产率与不对称因子,还能隔绝水氧干扰,增强材料可逆响应与长期稳定性,满足多类CPL器件的核心性能需求。

尽管染料组装体基CPL材料的研究取得了显著进展,但要实现其实际应用,仍面临诸多挑战:

(1)CPL性能优化的协同性难题:目前多数染料组装体难以同时实现大 g_{lum} 值、高发光量子产率与良好的稳定性。如何通过分子设计与组装调控,实现三者的协同优化,仍是当前研究的核心挑战。例如,部分组装体虽具有较大的 g_{lum} 值,但发光量子产率较低;而一些高荧光量子产率的组装体,其 g_{lum} 值往往难以满足实际应用需求。此外,材料的长期稳定性(如光稳定性、热稳定性、化学稳定性)也有待提升,以适应实际应用环境。

(2)手性传递机制的精准调控:染料组装体中的手性传递过程涉及多个层级(分子级、组装体级、宏观级),影响因素复杂,目前对手性传递的微观机制尚不完全清楚,难以实现手性传递效率的精准调控。此外,如何实现手性信号的长期稳定传递,避免外界环境(如温度、湿度、氧气等)对传递过程的干扰,也是需要解决的关键问题。

(3)规模化制备与器件加工的瓶颈:目前染料组装体的制备多处于实验室小规模水平,规模化制备过程中面临组装体形态均匀性差、性能重现性低等问题。同时,染料组装体的器件加工性能有待提升,如何实现组装体薄膜的大面积制备、图案化加工以及与现有器件工艺的兼容,是制约其实际应用的重要因素。

(4)应用场景的拓展限制:目前染料组装体基CPL材料的应用主要集中在实验室研究阶段,实际应用案例较少。在CP-OLED器件中,器件的稳定性、寿命等性能仍需提升;在生物应用中,材料的生物相容性、生物毒性等问题有待解决;在信息加密领域,如何实现加密信息的高安全性与便捷读取的平衡,仍需进一步探索。

6.2 未来发展方向

多数发光体系难以兼顾高发光量子产率与高 g_{lum} , 小分子荧光材料 g_{lum} 数值普遍偏低, 强手性组装体系又易因聚集猝灭损失发光效率; 蓝、近红外波段高性能CPL材料稀缺, 刺激响应可逆调控稳定性差, 大面积薄膜制备重复性、器件长期工作稳定性不足, 且手性传递、多尺度组装协同发光的底层机理尚不完整, 制约器件实用化。

针对上述挑战, 未来染料组装体基CPL材料的研究可聚焦于以下方向:

(1) 新型CPL活性染料分子的设计与开发: 结合计算化学与实验方法, 精准设计具有强手性活性、高发光量子产率及良好组装性能的染料分子。例如, 开发具有多重手性中心的染料分子、新型AIE-CPL双功能染料分子, 或通过分子工程调控染料分子的前线分子轨道能级, 提升CPL性能。此外, 可设计具有刺激响应功能的染料分子, 实现CPL性能的精准调控。

(2) 组装机制与手性传递规律的深入研究: 利用先进的表征技术(如冷冻透射电子显微镜、原子力显微镜、同步辐射X射线散射等), 从分子水平揭示染料组装体的形成机制与手性传递路径; 结合理论计算(如密度泛函理论、分子动力学模拟等), 建立手性传递的理论模型, 为组装体的精准设计提供理论指导。此外, 可通过引入多重非共价键协同作用、调节组装动力学等方式, 提升手性传递效率与组装体的稳定性。

(3) 高性能染料组装体的规模化制备与器件加工技术开发: 开发高效、绿色的规模化制备方法, 如连续流反应、模板辅助批量组装等, 提升组装体的形态均匀性与性能重现性; 优化组装体的器件加工工艺, 发展溶液旋涂、喷墨打印、刮涂等大面积薄膜制备技术, 实现组装体与现有器件工艺的兼容; 通过复合改性等方法, 提升组装体的稳定性与力学性能, 满足实际应用需求。

(4) 多功能集成与应用场景的拓展: 开发集CPL性能与其他功能(如导电性、催化活性、生物相容性等)于一体的多功能染料组装体, 拓展其应用场景; 在CP-OLED领域, 进一步提升器件的EQE、寿命与 g_{EL} 值, 推动其商业化进程; 在生物领域, 优化材料的生物相容性与靶向性, 开发用于疾病诊断与治疗的一体化CPL材料; 在信息加密领域, 开发多维度、高安全性的CPL加密技术, 满足

不同场景的防伪需求。

(5) 跨界融合与创新应用: 加强染料组装体基CPL材料与其他学科(如生物学、医学、信息科学、电子科学等)的跨界融合, 探索新的应用领域。例如, 结合量子计算技术, 开发基于CPL材料的量子信息存储与处理器件; 结合人工智能技术, 实现CPL材料的高通量设计与性能预测; 开发基于CPL材料的新型传感器阵列, 用于环境监测、食品安全检测等领域。

7 结 论

染料组装体基CPL材料作为一类具有独特手性光学性能的功能材料, 在分子设计、组装机制及应用探索等方面已取得显著进展。通过合理设计CPL活性染料分子, 采用溶液自组装、界面组装、模板诱导组装等多种方法, 可构筑超分子凝胶、纳米纤维、纳米环等多种类型的染料组装体, 实现手性信息的高效传递与CPL性能的优化。这类材料在CP-OLED、信息加密、生物成像、不对称催化等领域具有广泛的应用前景, 已成为手性光学材料领域的研究热点。

然而, 现阶段染料组装体基CPL材料仍存在三大核心现实难题: 无法同步实现高不对称因子与高量子产率的协同优化、多级组装过程中的手性传递路径难以定量调控、大面积均匀手性薄膜的量产工艺与器件适配性不足。针对上述痛点, 后续可从四条具象化路径开展攻关: 一是依托分子工程构筑兼具多重手性耦合与AIE特性的新型染料, 结合等离子体/无机手性模板共组装实现CPL信号同步增强; 二借助原位表征与理论计算解析分子间手性转移微观动力学, 建立可预测、可精准调控的组装策略; 三开发喷墨印刷、界面诱导连续组装等低成本加工手段, 匹配光电器件量产需求; 四耦合光、pH、离子多重刺激响应单元开发多功能复合体系, 落地3D显示、多级信息防伪、活体手性成像等交叉场景。上述研究思路有望打破当前体系性能与制备的双重瓶颈, 加速染料组装型CPL材料从实验室样品走向功能性器件, 为手性光电器件、手性传感相关技术的产业化发展提供支撑。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容
 下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024**** (2024****为文章稿号)。

参 考 文 献:

- [1] LONGHI G, CASTIGLIONI E, KOSHOUBU J, *et al.* Circularly polarized luminescence: A review of experimental and theoretical aspects [J]. *Chirality*, 2016, 28(9): 696-700.
- [2] KITEMANN W R, FREUDENTHAL J, REPONEN A P M, *et al.* Fundamentals, advances, and artifacts in circularly polarized luminescence (CPL) spectroscopy. [J] *Adv. Mater.*, 2023, 35(23): 2302279.
- [3] ZHANG Y, YU S, HAN B, *et al.* Circularly polarized luminescence in chiral materials. [J] *Matter*, 2022, 5(3): 837-875
- [4] YANG Y, TAO Y, WANG L, *et al.* Circularly polarized organic light-emitting diodes for advanced 3D displays. [J] *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(23): 2101040.
- [5] ZHANG Y, CHEN J, LIU Y, *et al.* High-performance circularly polarized OLEDs for low-loss 3D display. [J] *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(16): 2200766.
- [6] ZHANG Y, LV J W, DING N, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions in silicate oxyfluoride scintillating glasses *via* varying Tb^{3+} concentration [J] *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, 423-424: 30-34.
- [7] LIN S, TANG Y, KANG W, *et al.* Photo-triggered full-color circularly polarized luminescence for multilevel information encryption [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 3005.
- [8] MACKENZIE L E, PAL R. Circularly polarized lanthanide luminescence for advanced security inks [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2021, 5(2): 109-124.
- [9] ZHAO S, LI G, GUO Q, *et al.* Visualizing circularly polarized long afterglow for information security. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(11): 2202933
- [10] 连宁晓, 黄国斌, 田凯丽, 等。手性花酰亚胺衍生物的超分子结构与圆偏振发光性质[J]. *发光学报*, 2025, 46(6): 872-886.
- [11] Gong Z L, Zhu X F, Zhou Z H, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(12): 2060-2104.
- [12] DUAN Y, CHE S. Chiral mesostructured inorganic materials with optical chiral response [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(22): 2205088.
- [13] WANG X, MA S, ZHAO B, *et al.* Frontiers in circularly polarized phosphorescent materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(23): 2214364.
- [14] JI M J, LI M, CHEN C F. Circularly polarized luminescence of macromolecular co-assembly systems [J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16(23): 6890-6912.
- [15] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission: new phenomenon and novel luminescent materials [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(18): 1341-1345.
- [16] OUYANG J, LIU Y, Li M, *et al.* Supramolecular assemblies of dyes for circularly polarized luminescence: chirality transfer, amplification, and applications [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2025, 36(4): 108679.
- [17] YANG Y, TAO Y, WANG L, *et al.* Circularly polarized organic luminescent materials: from molecular design to supramolecular assembly[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(17): 2213766.
- [18] CHEN C F, LI M, JI M J. Recent advances in circularly polarized luminescent materials via supramolecular assembly [J]. *Acta Chim. Sin.*, 2024, 82(3): 275-298.
- [19] CAO J K, WANG X Y, LI X M, *et al.* Enhanced emissions in Tb^{3+} -doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing KLu_2F_7 nano-crystals [J]. *J. Lumin.*, 2016, 170: 207-211.
- [20] YASHIMA E.; OUSAKA N.; TAURA, D, *et al.* Supramolecular Chirality in Optically Active Polymers [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116, 13752-13831.
- [21] LI Z, YANG X, YANG Q, *et al.* Chirality amplification and circularly polarized luminescence in self-assembled nanofibers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202207789.
- [22] CHEN Y, ZHANG H, LIU M. Circularly polarized luminescence from chiral dye assemblies with tunable morphology [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52(11): 3823-3856.
- [23] PARK J H, KIM D, KIM J W. Stimuli-responsive circularly polarized luminescence in supramolecular dye assemblies [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55(12): 1704-1716.

- [24] WANG Y, Niu W, HUANG F. High- g_{lum} dye-based assemblies: from nanoribbons to chiral frameworks [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(9): 2309087.
- [25] LI J Q, ZHU H J, WANG H X, *et al.* Chiral C₃-symmetric molecule assembly enabling topological nanotoroid, fused nanotoroid, and nanocatenane [J]. *Chem*, 2025, 11(12).
- [26] LIU M H, ZHANG L, WANG T Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115: 7304-7397.
- [27] SATO I, SUGIE R, MATSUEDA Y, *et al.* Asymmetric synthesis utilizing circularly polarized light mediated by the photo-equilibrium of chiral olefins in conjunction with asymmetric autocatalysis [J]. *Angew. Chem.*, 2004, 43: 4490-4492.
- [28] KAWASAKI T, SATO M, ISHIGURO S, *et al.* Enantioselective synthesis of near enantiopure compound by asymmetric autocatalysis triggered by asymmetric photolysis with circularly polarized light [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 3274-3275.
- [29] XU Y Y, GUANG Y, XIA H Y, *et al.* Enantioselective Synthesis of Helical Polydiacetylene by Application of Linearly Polarized Light and Magnetic Field [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 5050.
- [30] CARR R, EVANS N H, PARKER D. Lanthanide Complexes as Chiral Probes Exploiting Circularly Polarized Luminescence [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41: 7673-7686.
- [31] WASIELEWSKI M R. Self-assembly strategies for integrating light harvesting and charge separation in artificial photosynthetic systems [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42: 1910-1921.
- [32] PHILIP D, STODDART J F. Self-assembly in natural and unnatural systems [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35(11): 1154-1196.
- [33] DU X, ZHOU J, Shi J F, *et al.* Supramolecular hydrogelators and hydrogels: from soft matter to molecular biomaterials [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(24): 13165-13307.
- [34] BARTH J V, COSTANTINI G, KERN K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces [J]. *Nature*, 2005, 437(7059), 671-679.
- [35] MANN S. Self-assembly and transformation of hybrid nano-objects and nanostructures under equilibrium and non-equilibrium conditions [J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8(10): 781-792.
- [36] MATTIA E, OTTO S. Supramolecular systems chemistry [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(2): 111-119.
- [37] WANG X B, WANG Y, GAO W Y, *et al.* Polarization-sensitive halide perovskites for polarized luminescence and detection: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33: 2003615.
- [38] MA J Q, WANG H Z, LI D H. Recent progress of chiral perovskites: materials, synthesis, and properties [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33: 2008785.
- [39] ALBANO G, GENNARO P, LORENZO D B. Chiroptical properties in thin films of π -conjugated systems [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120: 10145-10243.
- [40] CLARKE D, GRAINGER J F. Polarized Light and Optical Measurement: International Series of Monographs in Natural philosophy (Vol. 35) [J]. *Elsevier*. 2013.
- [41] SHERSON J F, KRAUTER H, OLSSON R K, *et al.* Quantum teleportation between light and matter [J]. *Nature*, 2006, 443: 557-560.
- [42] RICHARDSON R D, BAUD M G, WESTON C E, *et al.* Dual wavelength asymmetric photochemical synthesis with circularly polarized light [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6: 3853-3862.
- [43] KIM M J, ZHANG M Y, ZHU Y L, *et al.* Hierarchical chiral supramolecular assemblies with strong and invertible chiroptical properties [J]. *Science*, 2025, 389(6761): eadu0296.
- [44] DU C, LI Z J, ZHU X F, *et al.* Hierarchically self-assembled homochiral helical microtoroids [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17(12): 1294-1302.
- [45] HAN J M, GUO S, LU H, *et al.* Recent progress on circularly polarized luminescent materials for organic optoelectronic devices [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6: 1800538.
- [46] TAKAHASHI S, MATSUMOTO T, HOLLAMBY M J, *et al.* Impact of Ring-Closing on the Photophysical Properties of One-Dimensional π -Conjugated Molecular Aggregate [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146: 2089-2101.
- [47] HAO W C, DU C, WU S F, *et al.* Inversely Induced Circularly Polarized Luminescence of Achiral Luminophores in the Inner and Outer Surface Helical Nanotube [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 138: e24105.

- [48] LI T J, DIAN N, JI L K, *et al.* Supramolecular rosette intermediated homochiral double helix [J]. *Nat. Commun.* 2025, 16: 1698.
- [49] LU J, WANG Y, JIN J J, *et al.* Self-assembling macrocyclic pillar [5] arene into toroidal, Möbius-strip-like nanoring and circularly polarized luminescence [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2025, 12(9): nwaf280.
- [50] FU H R, ZHANG R Y, LI T, *et al.* Color-tunable and white circularly polarized luminescence through confining guests into chiral MOFs[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(74): 10212-10215.
- [51] ZHONG C, LI Z S, DONG X Y, *et al.* Multiple responsive CPL switches in an enantiomeric pair of perovskite confined in lanthanide MOFs[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(12): 2109496.
- [52] LI T J, NIU D, ZHANG J D, *et al.* Dimension-tunable supramolecular organic frameworks with chiral pore channels for selective guest encapsulation and enhanced circularly polarized luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(36): 33223-33231.
- [53] JI L K, SANG Y T, OUYANG G H, *et al.* Cooperative chirality and sequential energy transfer in a supramolecular light-harvesting nanotube [J]. *Angew. Chem.*, 2019, 131: 854-858.
- [54] XU P F, GAO L, CAI C H, *et al.* Polymeric Toroidal Self-Assemblies: Diverse Formation Mechanisms and Functions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32, 2106036.
- [55] ZONG Z H, ZHANG P, QIAO H W, *et al.* Chiral toroids and tendril superstructures from integrated ternary species with consecutively tunable supramolecular chirality and circularly polarized luminescence [J]. *J. Mater. Chem.*, 2020, 45: 16224-16233.
- [56] JIN L Y, BAE J, RYU J H, *et al.* Ordered Nanostructures from the Self-assembly of Reactive Coil-rod-coil Molecules [J]. *Angew. Chem. Int.*, 2006, 45: 650-653.
- [57] JI L K, LI J Q, MENG T Z, *et al.* Photo-Induced Radical Generation of Supramolecular Gel with Sign-Inverted and White-Light Circularly Polarized Luminescence [J]. *Small Methods*, 2025, 9(1): 2400824.
- [58] CAO R, YANG X K, WANG Y, *et al.* Induced circularly polarized luminescence of CsPbX₃ perovskite nanocrystals co-assembled with chiral supramolecular gel and achiral dyes[J]. *Nano Research*, 2022, 16(1): 1459-1468.
- [59] WU W B, PAULY M. Chiral plasmonic nanostructures; recent advances in their synthesis and applications[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(1): 186-215.
- [60] SANG Y T, HAN J L, ZHAO T H, *et al.* Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1900110.
- [61] ZHENG H Z, LI W R, LI W, *et al.* Uncovering the circular polarization potential of chiral photonic cellulose films for photonic applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1705948.
- [62] SUZUKI A, ARATSU K, DATTA S, *et al.* Topological Impact on the Kinetic Stability of Supramolecular Polymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141: 13196-13202.
- [63] LIN W B, HE D Q, LU H Y, *et al.* Sign inversions of circularly polarized luminescence for helical compounds by chemically fine-tuning operations[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(12): 1863-1866.
- [64] 马於光, 赵金保. 有机电致发光中激子动力学与器件稳定性[J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 601-618.
- [65] KIKUCHI K, NAKAMURA J, NAGATA Y, *et al.* Control of circularly polarized luminescence by orientation of stacked π -electron systems[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2019, 14: 1681-1685.
- [66] NAMBA G, MIMURA Y, LMAI Y, *et al.* Control of axial chirality by planar chirality based on optically active [2.2] paracyclophane [J]. *Chem. Eur J.*, 2020, 26: 14871-14877.
- [67] LIU C C, YANG J C, LAM J W Y, *et al.* Chiral assembly of organic luminogens with aggregation-induced emission [J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13: 611-632.
- [68] ROOSE J, TANG B Z, WONG K S. Circularly-polarized luminescence (CPL) from chiral AIE molecules and macrostructures [J]. *Small.*, 2016, 12(47): 6495-6512.
- [69] YANG J, FANG M M, LI Z. Organic luminescent materials: the concentration on aggregates from aggregation-induced emission [J]. *Aggregate*, 2020, 1: 6-18.
- [70] ZHANG C, LI S, DONG X Y, *et al.* Circularly polarized luminescence of agglomerate emitters [J]. *Aggregate*, 2021, 2(5), e48.
- [71] MEI J, LEUNG N L, KWOK R T, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar [J]. *Chem.*

- Rev.*, 2015, 115: 11718-11940.
- [72] YANG J, CHI Z G, ZHU Z G, *et al.* Aggregation-induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen [J]. *Sci. China. Chem.*, 2019, 62: 1090-1098.
- [73] QU H L, DAI S X, LIU R H, *et al.*, Manipulating the intramolecular motion of AIEgens for boosted biomedical applications [J]. *Sci China Chem.*, 2019, 62: 929-932.
- [74] LIU J Z, SU H M, MENG L M, Liu, *et al.* What makes efficient circularly polarised luminescence in the condensed phase: aggregation-induced circular dichroism and light emission [J]. *Chem Sci*, 2012, 3: 2737-2747.
- [75] LI H K, XUE S, SU H M, *et al.* Click synthesis, aggregation-induced emission and chirality, circularly polarized luminescence, and helical self-assembly of a leucine-containing silole [J]. *Small*, 2016, 12: 6593-6601.



李金奇(2000—),男,河北唐山人,北京科技大学在读博士研究生,2025年于河北科技大学获得硕士学位,2023-2025年在中国科学院化学研究所联合培养,目前以第一作者在Chem等期刊发表论文两篇,主要研究方向为发光材料的设计和微纳米发光材料的研究。

E-mail: 18231121216@163.com



李天一(1988—),李天一,黑龙江哈尔滨人,北京科技大学教授、博士生导师。在南京大学化学化工学院获得学士和硕士学位,导师郑佑轩教授。2014年赴德国就读于德累斯顿工业大学物理系,师从德国工程院院士Karl Leo教授,2018年以最高等荣誉Summa Cum Laude获得博士学位。2018至2021年前往美国南加州大学化学系美国工程院院士Mark E. Thompson教授课题组从事博士后研究。近年来研究工作发表在J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem. Int. Ed., J. Mater. Chem. A和Chem. Rev.等国际知名期刊。主持国家自然科学基金及北京市自然科学基金项目,主要研究方向为发光材料设计、光物理过程机理以及高效电致发光器件。

E-mail: litianyi@ustb.edu.cn