

## 基于胆甾型液晶聚合物网络薄膜的圆偏振发光研究进展

刘 玮\*, 杨永刚\*

(苏州大学 材料与化学化工学部, 苏州 215123)

**摘要:** 由于圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)材料在 AR/VR、3D 柔性显示、成像及传感、高端防伪和加密技术等领域展现出巨大的应用潜力,近年来备受关注。胆甾型液晶聚合物网络(Cholesteric liquid crystal polymer network, CLCN)薄膜兼具胆甾型液晶特有的准一维超分子螺旋结构与聚合物的良好性能,适用于构建高性能 CPL 材料。本文首先概述了 CPL 基本概念和评价指标,及胆甾型液晶及其聚合物网络薄膜的光学特性,随后梳理了具有 CPL 活性的 CLCN 薄膜的关键表征技术及制备方法,探讨了其 CPL 性能的调控策略,涉及手性掺杂剂选择、染料工程、多层膜复合方案等。CLCN 薄膜能显著增强材料的 CPL 信号,但这类材料在制备工艺和 CPL 性能方面仍有进一步提升的空间;凭借其独特的结构特性和持续优化的综合性能,这类材料未来发展前景广阔。

**关键词:** 圆偏振发光; 胆甾型液晶; 聚合物网络薄膜; 选择性反射

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.3724/CJL.20260222

CSTR: 32170.14.CJL.20260222

## Research progress on circularly polarized luminescence based on cholesteric liquid crystal polymer network films

LIU Wei\*, YANG Yonggang\*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

\* Corresponding Author, E-mail: weiliu@suda.edu.cn, ygyang@suda.edu.cn

**Abstract:** Circularly polarized luminescence (CPL) materials have drawn great attention, owing to their great potential in AR/VR, 3D flexible displays, imaging and sensing, advanced anti-counterfeiting and encryption. Cholesteric liquid crystal polymer network (CLCN) films, integrating the quasi-one-dimensional supramolecular helical structure of cholesteric liquid crystals with the excellent properties of polymer films, are suitable for constructing high-performance CPL materials. In this review, we first outline the fundamental concepts of CPL, key parameters, and optical characteristics of cholesteric liquid crystals. Then, the preparation methods and essential characterization techniques are given. Subsequently, the strategies for regulating CPL performance via chiral dopant selection, dye engineering, and multilayer stacking approaches are discussed. CLCN films can significantly amplify CPL signals. Nevertheless, they currently face challenges in improving preparation processes and CPL performance. Driven by their unique structure and the continuous elevation, these materials hold immense promise for future development.

**Keywords:** circularly polarized luminescence; cholesteric liquid crystals; polymer network films; selective reflection

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金资助(项目批准号:52273212)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (52273212)

## 1 引 言

具有胆甾型液晶特性的聚合物薄膜因其独特的光学特性,近年来在圆偏振发光(Circularly polarized luminescence, CPL)领域引起了广泛关注和深入研究。胆甾型液晶作为一种典型的软物质材料,其分子指向矢呈现螺旋排列,能够选择性地反射特定波长的圆偏振光,因而在信息存储、显示成像及传感等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[1-2]</sup>。而聚合物网络的引入不仅增强了材料的力学稳定性和环境稳定性,还赋予其可加工性和多功能集成的能力,从而进一步拓展了其应用场景<sup>[3]</sup>。CPL的产生关键依赖于发光材料中的手性结构,而具有胆甾型液晶特性的聚合物薄膜中恰好具有这样的手性螺旋结构,因此成为构建CPL体系的理想选择之一。

具有胆甾型液晶特性的聚合物主要包括胆甾

型液晶聚合物(Cholesteric liquid crystal polymers, CLCPs)、胆甾型液晶聚合物网络(Cholesteric liquid crystal polymer networks, CLCNs)和胆甾型液晶弹性体(Cholesteric liquid crystal elastomers, CLCEs)。其中CLCPs通常指未交联或线性的液晶聚合物,其中分子结构中含手性中心,能够自组装形成胆甾相特有的周期性螺旋结构<sup>[4]</sup>。与之相比,CLCNs具有中度至高度交联的网络结构,通过化学交联将胆甾相的螺旋结构固定下来,因而结构色稳定,适用于制备光学薄膜,广泛应用于装饰和防伪材料等领域<sup>[5]</sup>,在发展裸眼3D和近眼显示方面 also 具有重要的潜在应用价值<sup>[6]</sup>。CLCEs则包括主链型和侧链型,虽然同样具有周期性纳米螺旋结构,但其内部交联密度较低,因而兼具胆甾型液晶的光学特性和弹性体的力学性能(图1a)<sup>[7]</sup>;在外力作用下,CLCEs的螺

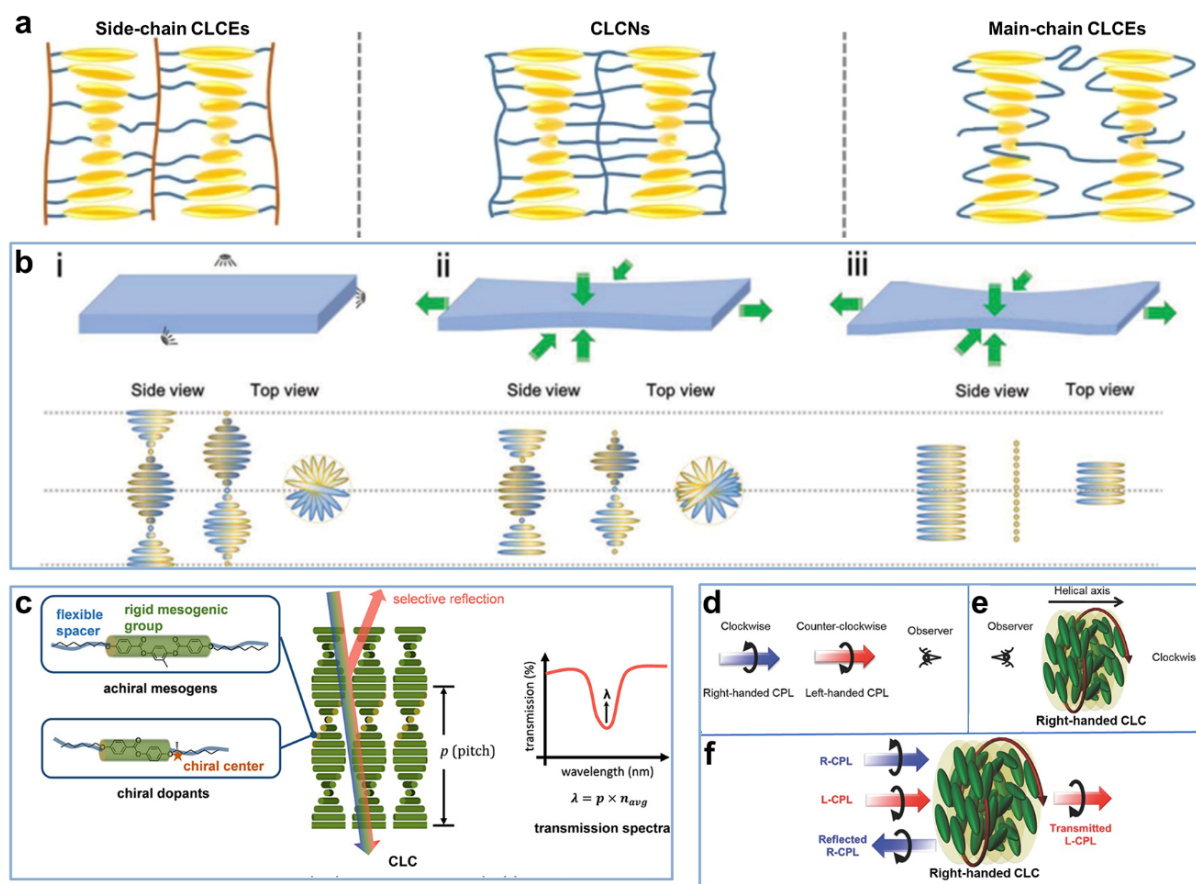


图1 (a)CLCNs、主链型和侧链型CLCEs结构示意图<sup>[7]</sup>;(b)CLCE螺旋结构变化示意图<sup>[8]</sup>;(c)胆甾型液晶选择性Bragg反射示意图<sup>[42]</sup>;(d)圆偏振光和(e)胆甾型液晶的手性定义,及(f)右手螺旋胆甾型液晶对不同手性圆偏振光的选择性反射和透过<sup>[44]</sup>

Figure 1 (a) Diagram of CLCNs, side-chain and main-chain CLCEs<sup>[7]</sup>; (b) illustration of the helical structure change of CLCEs under external mechanical force<sup>[8]</sup>; (c) schematic representation of the selective Bragg reflection of cholesteric liquid crystals<sup>[42]</sup>; definitions of the handedness of (d) circularly polarized light and (e) cholesteric liquid crystals, and (f) selective reflection and transmission phenomena of right-handed cholesteric liquid crystals<sup>[44]</sup>

距会发生可逆变化(图 1b)<sup>[8]</sup>。

CPL是手性发光材料的重要特性,其产生和调控已经成为光功能材料研究的热点方向。对CPL的手性、波长及强度等实现精确调控,关系到材料在复杂环境下的信号分辨率和抗干扰能力,也有助于其从基础研究走向实际应用。例如,在信息加密中,具有CPL活性的CLCN薄膜可用于多维度加密系统:将手性光学响应(左/右手差异)与结构色、荧光色或编码相结合,构建难以用常规方法破解的多重防伪,提升信息安全性<sup>[9-10]</sup>;此外,这类薄膜独特的CPL特性在3D柔性显示、成像及传感等高灵敏高分辨场景中也表现出应用潜力<sup>[11]</sup>。本文聚焦含交联网络的CLCN薄膜材料在CPL领域的研究进展,并给出若干典型CLCE体系作为补充对照,系统梳理基本概念、材料制备与表征手段、性能调控策略及功能化应用的前沿结果。通过对现有文献的整合与分析,本文旨在揭示该领域的研究发展趋势,并探讨当前面临的主要挑战与未来可能的发展方向,力求为后续探索和发展高性能CPL材料提供有益参考。

## 2 圆偏振发光和胆甾型液晶基本原理

### 2.1 CPL的基本概念和评价参数

圆偏振光作为一种特殊的光学现象,其光波电场矢量在传播过程中围绕传播轴旋转。把线偏振片与四分之一波片组合,可将非偏振光转化为单一手性的圆偏振光;但该物理方法在转换过程中会造成一半的能量损耗,而且几乎每个波长都需要配备专用波片。利用化学方法获得的手性发光体系在光照激发后,如果发射左手和右手圆偏振光强度存在差异,即表现出CPL特性,因此比物理方法更有优势。

评价CPL材料性能的两个核心参数是发光不对称因子( $g_{lum}$ )和发光量子产率(Quantum yield, QY)。CPL的研究可追溯至20世纪70年代, Richardson和Riehl等人建立了CPL光谱学的基本理论框架<sup>[12]</sup>。发光不对称因子  $g_{lum} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$ , 其中  $I_L$  和  $I_R$  分别代表发射出左手和右手圆偏振光的强度。 $g_{lum}$  值的理论范围是-2到+2,分别代表完全右手或完全左手的圆偏振光发射; $g_{lum} = 0$ 则表示无圆偏振特性的普通发光<sup>[13]</sup>。

对于手性小分子的激发态,从量子力学角度计算可以把  $g_{lum}$  值表示为:  $g_{lum} = \frac{2(I_L - I_R)}{I_L + I_R} =$

$$\frac{4\cos\theta_{\mu,m}|\mu||m|}{|\mu|^2 + |m|^2} \approx \frac{4\cos\theta|m|}{|\mu|}, \text{ 其中 } \mu \text{ 是电跃迁偶极矩, 是磁跃迁偶极矩, } \theta \text{ 对应 } \mu, m \text{ 之间的夹角}^{[14]}, \text{ 即}$$

发光不对称因子  $g_{lum}$  与  $\mu, m$  及两者的夹角都相关;理论上,当  $\mu \approx 0$  (电偶极跃迁禁阻),  $m \neq 0$  (磁偶极跃迁允许), 且夹角  $\theta$  为  $0^\circ$  或  $180^\circ$  时,可获得较大的  $|g_{lum}|$  值。需要指出的是,这个公式只适用于单分子体系;对分子聚集或聚合物来说,由于存在多种分子间相互作用,该公式并不适用。

发光量子产率直接体现了材料的发光效率,对于实际应用同样至关重要。发射波长范围决定应用领域,红绿蓝(RGB)全色域和白光发射是实现显示技术落地的关键;热稳定性和环境稳定性所涉及的多项指标,如热分解温度和耐溶剂性等,同样会对实际应用产生重要影响;此外通过测试发光寿命,能够区分圆偏振荧光和磷光,拓展时间分辨防伪与加密等高端应用领域<sup>[15]</sup>。因此,理想的CPL材料应具有可调的发射波长,高  $|g_{lum}|$  值(接近2)和高量子产率(接近100%),同时还需要高的光、热和化学稳定性以及优异的加工性能。

目前,研究人员已经广泛探索了多种体系的CPL活性材料<sup>[9,14]</sup>。具有固有手性和螺旋骨架的小分子有机化合物(如螺烯和三叠烯)可通过延长共轭程度或引入杂原子来调节发射波长和  $g_{lum}$  值,从而实现CPL<sup>[16-19]</sup>。无机材料凭借其独特的电子和光学特性,丰富了CPL材料的多样性<sup>[20-21]</sup>。手性晶体,包括手性金属卤化物,通过手性有序堆积并抑制非辐射跃迁,从而放大手性信号,实现具有良好发光量子效率的CPL<sup>[22]</sup>。手性的金属-有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)和共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)利用金属-配体协同作用和有序多孔结构,实现高效的手性传递,从而获得CPL<sup>[23-25]</sup>。通过非共价相互作用形成的超分子组装体,可有效地将手性传递到发光中心并放大,其螺旋结构有助于实现可调或增强的CPL<sup>[26-32]</sup>。 $g_{lum}$  值接近2.0的CPL活性材料备受青睐,但极具挑战性<sup>[33]</sup>。然而,对于大多数手性分子及其组装体来说,其  $g_{lum}$  值通常在  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  量级,远低于理论最大值,这严重制约了CPL材料的实际应用。在众多CPL材料构筑策略中,基于胆甾型液晶的体系因其独特的光学特性而备受关注<sup>[34-37]</sup>。

## 2.2 胆甾型液晶的光学特性

液晶胆甾相的形成可采取多种方法。有些具有手性的化合物在一定条件下可以直接呈现胆甾相;调节纤维素纳米晶悬浮液的温度和溶质的浓度,可形成溶致胆甾相<sup>[38]</sup>;对于热致液晶体系,有时可以通过改变温度诱导出胆甾相。而最通常的制备策略是将手性掺杂剂加入到向列相液晶里,借助自组装过程来构筑超分子螺旋结构,进而得到液晶胆甾相;因此,胆甾相也常被称为手性向列相(chiral nematic liquid crystals, N\*-LCs)<sup>[39]</sup>。

在胆甾型液晶中,液晶分子沿螺旋轴方向周期性旋转排列,具有准一维光子晶体结构。由于选择性 Bragg 反射,在一维光子晶体中特定波长(或颜色)的传播被阻止,从而形成光子带隙(Photonic band gap, PBG)<sup>[40-41]</sup>,因此胆甾型液晶能够选择性地反射特定波长的圆偏振光(如图 1c)<sup>[42]</sup>;胆甾型液晶这种固有的选择性 Bragg 反射的中心波长( $\lambda$ )由螺距( $P$ )和平均折射率( $n_{\text{avg}}$ )决定: $\lambda = n_{\text{avg}}P$ 。通过调控螺距或折射率,可以实现对反射波长的精确控制。当反射谱带位于可见光波长范围内时,胆甾型液晶会呈现鲜艳的结构色,这种颜色完全来源于其光子晶体结构而非化学染料,因此具有永不褪色、环保无毒的优点。在高端增强现实(Augmented reality, AR)和虚拟现实(Virtual reality, VR)等头显产品中,通过调控胆甾型液晶内部的手性螺旋结构,利用 Pancake 光学方案,可实现高效且手性可调的圆偏振光输出<sup>[43]</sup>。

胆甾型液晶在反射中心波长附近具有圆二色性,因此对左手和右手圆偏振光的反射和透过存在差异,可以选择性反射与其螺旋手性相同的圆偏振光,而透过相反手性的圆偏振光(如图 1d-f)<sup>[44]</sup>;需要注意的是,圆偏振光的手性是从终点(即观察者位置)来定义的,而胆甾型液晶的手性是从起点来定义的,两者截然不同。当发光体系的发射谱带与胆甾型液晶的反射谱带匹配时,CPL 信号可以被显著放大,获得的  $g_{\text{lum}}$  值远超过分子本征的  $g_{\text{lum}}$  值,也使其在高端防伪加密、光学开关及柔性显示等领域展现出巨大的应用潜力。

目前含小分子液晶的手性发光体系能够实现 CPL 放大。然而,由于小分子液晶通常具有流动性,需要封装在价格昂贵的液晶盒中使用;小分子液晶的有序螺旋结构对外界环境(温度、溶剂、机械力等)高度敏感,稳定性较差,进行大面积和图

案化制备的成本较高,限制了其实际应用。为解决这些问题,研究人员开发了基于可聚合液晶单体的 CLCN 或 CLCE 薄膜材料<sup>[45-46]</sup>。例如,通过将可聚合的丙烯酸酯液晶单体与手性掺杂剂、发光染料等共混,并经原位光聚合反应,可制得稳定的聚合物网络薄膜材料,将分子的有序手性排列固定在聚合物网络中。这种策略不仅保留了胆甾型液晶特有的选择性反射特性,从而呈现稳定且难以仿制的结构色;同时,基于发光染料的荧光或磷光发射,使薄膜具有圆偏振发光特性;此外,薄膜材料能够兼具力学性能、环境稳定性和加工可塑性,适用于 AR/VR、3D 柔性显示、成像及传感、高端防伪和加密技术等领域。

## 2.3 CLCNs 体系中 CPL 的产生和放大机制

在发光染料掺杂型 CLCNs 体系中,CPL 信号的产生和放大主要来源于手性诱导和选择性 Bragg 反射两种机制的协同作用。

### 2.3.1 手性诱导

胆甾型液晶的一维长程有序螺旋结构通过非共价相互作用(如  $\pi-\pi$  堆积、C-H $\cdots\pi$ , 氢键和偶极-偶极相互作用等)诱导掺杂的发光染料形成手性构象或手性堆积排列。在这种手性诱导下,原本非手性或弱手性的染料分子或分子聚集体在胆甾型的手性环境中获得激发态手性,从而发射 CPL<sup>[47]</sup>。手性诱导的效率取决于染料与液晶分子之间的相互作用。仅依靠手性诱导所获得的  $|g_{\text{lum}}|$  值通常较低,大多小于或在  $10^{-1}$  数量级,难以达到 1.0 以上。

### 2.3.2 选择性 Bragg 反射

选择性 Bragg 反射机制是染料掺杂胆甾型液晶材料特有的 CPL 放大途径<sup>[44]</sup>。当发光染料的发射波段与胆甾型液晶的 PBG 重叠时,与液晶螺旋手性相同的 CPL 成分被选择性反射,而相反手性的 CPL 成分被透过。这种选择性反射导致了发射光谱中两种不同手性 CPL 光强度的显著差异,从而实现、了 CPL 信号的大幅增强。

值得注意的是,当发射谱带与薄膜反射谱带重叠时,其 CPL 手性与胆甾型液晶螺旋手性相反,这是由于薄膜能够有效选择性反射具有相同手性的圆偏振光,使得具有相反手性的圆偏振光透过薄膜;而当发射谱带远离反射谱带时,CPL 的手性与胆甾型液晶螺旋手性相同,主要由手性诱导机制决定<sup>[48]</sup>。这一规律为 CPL 手性的调控提供了简单有效的方法。

### 3 具有 CPL 活性的 CLCN 薄膜材料的关键表征技术

对 CLCN 薄膜进行全面系统的材料表征是理

解其结构与性能关系、优化制备工艺、指导材料设计的基础。本节将详细介绍该领域常用的关键表征技术(表 1)及应用实例。

表 1 CPL 活性 CLCN 薄膜的关键表征技术

Table 1 Key characterization techniques for CPL-active CLCN films

| 材料性能     | 核心问题            | 表征技术       | 核心测量指标                       |
|----------|-----------------|------------|------------------------------|
| 结构与化学组成  | 结构确认            | NMR        | 化学位移、积分面积比                   |
|          | 结构与聚合情况         | FTIR       | 特征振动峰(如 C=C、C=O)             |
| 胆甾型结构与形貌 | 液晶相态            | POM        | 织构类型                         |
|          | 液晶相变温度          | DSC        | 相变温度、液晶清亮点、 $T_g$            |
|          | 表面和断面形貌         | FE-SEM     | 形貌, 螺距均匀程度                   |
|          | 螺旋堆积情况          | TEM        | 螺距均匀程度                       |
| 手性光学活性   | 对光的吸收、反射、透过(基态) | UV-vis-NIR | 谱带中心波长、范围、强度                 |
|          | 对左/右圆偏振光的吸收     | CD         | Cotton 效应、信号正负、位置、强度         |
|          | 发光(激发态)         | FL 和 PL    | 谱带范围、最大发射波长、强度、半峰宽           |
|          | 手性发光(激发态)       | CPL        | 光谱范围、信号正负、 $g_{lum}$ 值的正负和大小 |
| 力学性能     | 弹性、机械稳定性        | 万能材料试验机    | 应力-应变、拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量        |

#### 3.1 液晶相结构的表征

##### 3.1.1 偏振光显微镜(Polarized optical microscopy, POM)

偏振光显微镜是研究液晶相态最基本、最直观的工具。当偏振光通过各向异性的液晶样品时,会产生双折射现象,形成特征鲜明的织构,因此不同类型的液晶相具有不同的特征织构。在 CLCN 薄膜的制备过程中,当观察到液晶混合物的 POM 照片中呈现油丝织构<sup>[48]</sup>(图 2a)或 Grandjean 织构<sup>[49]</sup>(图 2b)即可判定胆甾相的形成;结合在热台上观察到的织构随温度变化情况可初步判定相变温度;此外,观察织构的均匀性和缺陷密度能够了解液晶取向情况。例如, Ni 等人借助 POM 观察到含丙烯酸酯液晶单体的液晶混合物在冷却过程中出现典型的油丝织构,证实了胆甾相的形成<sup>[50]</sup>。

##### 3.1.2 差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)

差示扫描量热法可以用于测定液晶的相变温度和相变焓。在 CLCN 薄膜研究中, DSC 主要用于测定液晶相的清亮点和玻璃化转变温度( $T_g$ );还可用于研究聚合前后相变行为的变化等。Lu 等人通过 DSC 测定了 CLCE 薄膜的  $T_g$  值约为 8.42°C(图 2c),证实了低交联度赋予材料柔韧性<sup>[51]</sup>。聚合后 DSC 曲线中相变峰的消失则证明了手性螺旋结构被成功固定在聚合物网络中。

#### 3.2 薄膜形貌与微观结构的表征

##### 3.2.1 场发射扫描电子显微镜(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

通过 FE-SEM 照片可以观察到 CLCN 薄膜微

观形貌。通过液氮脆断制备横截面样品,可以清晰观察到胆甾型液晶特征的层状结构。通过测量相邻亮纹或暗纹之间的距离可以计算螺距,还可测量薄膜厚度,观察薄膜的表面形貌等。例如, Ni 等人通过断面 FE-SEM 测量了不同手性掺杂剂浓度下 CLCN 薄膜的螺距(如图 2d);随手性掺杂剂 S5011 浓度从 1.38% 增加到 2.13%,其螺距从 440 nm 减小到 280 nm,与选择性 Bragg 反射公式的计算结果吻合<sup>[50]</sup>。

##### 3.2.2 透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)

与 SEM 相比, TEM 成像具有更高的分辨率,可以提供更为精细和深层的微观结构信息<sup>[52]</sup>。借助 TEM 照片可以观察到 CLCN 薄膜中螺旋结构的精细结构或缺陷。Wei 等人借助 TEM 观察到在不同温度下的薄膜中垂直于螺旋轴的胆甾型指纹结构(图 2e),为温度升高导致螺距减小的现象提供了实验证据(从 ~500 nm 减小到 ~300 nm)<sup>[53]</sup>。

#### 3.3 结构与化学组成的表征

##### 3.3.1 核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)谱

NMR 测试主要用于确认合成液晶混合物各组分化合物的化学结构和纯度。在 CLCN 薄膜研究中,主要利用  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 来确认可聚合液晶单体、手性掺杂剂和发光染料的化学结构,或研究分子光致异构化的反应过程。

##### 3.3.2 傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FT-IR)光谱

傅里叶变换红外光谱用于分析 CLCN 薄膜的

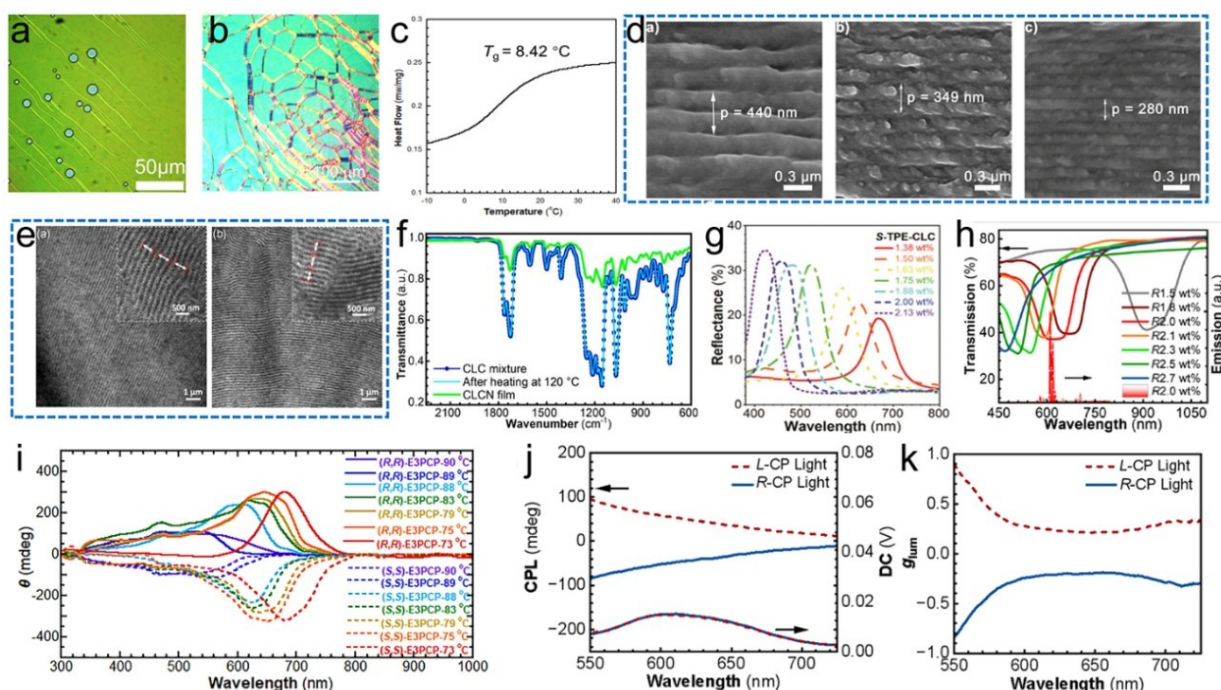


图2 呈现(a)油丝结构<sup>[48]</sup>和(b)Grandjean结构<sup>[49]</sup>的POM照片;(c)DSC曲线<sup>[51]</sup>;(d)断面FE-SEM图<sup>[50]</sup>和(e)TEM图<sup>[53]</sup>;(f) FTIR图<sup>[49]</sup>;(g)DRUV-vis光谱图<sup>[50]</sup>;(h)透过光谱和发射光谱图<sup>[54]</sup>;(i)降温过程中(S,S)-和(R,R)-E3PCP分子的CD光谱<sup>[57]</sup>;(j)单一手性圆偏振光激发Eu<sup>III</sup>-PMMA发光层的(k)CPL光谱和(k)g<sub>lum</sub>值曲线<sup>[54]</sup>

Figure 2 The (a) oily streak<sup>[48]</sup> and (b) Grandjean textures<sup>[49]</sup> observed in POM images; (c) DSC graph of CLCE film<sup>[51]</sup>; (d) cross-sectional FE-SEM<sup>[50]</sup> and (e) TEM images<sup>[53]</sup>; (f) FT-IR spectra<sup>[49]</sup>; (g) DRUV-vis spectra<sup>[50]</sup>; (h) transmission and emission spectra<sup>[54]</sup>; (i) CD spectra of (S,S)- and (R,R)-E3PCP taken during the cooling process<sup>[57]</sup>; (j) CPL spectra and (k) g<sub>lum</sub> value curves of Eu<sup>III</sup>-PMMA film excited by circularly polarized light<sup>[54]</sup>

化学结构和聚合程度。例如,观察到液晶单体的丙烯酸酯端基C=C双键特征峰( $\sim 1633\text{ cm}^{-1}$ )在光聚合后消失可以推测聚合反应已完成(如图2f)<sup>[49]</sup>。

### 3.4 光谱学性质

#### 3.4.1 紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)光谱

UV-vis-NIR光谱是表征CLCN薄膜光学性质的基本手段。通过测量胆甾型液晶薄膜的选择性Bragg反射谱带,获得反射谱带中心波长( $\lambda$ )、反射谱带带宽( $\Delta\lambda$ )和反射率等参数。通过改变手性掺杂剂浓度、温度或其他外部刺激,可以调控反射谱带的位置。结合Bragg公式 $\lambda = n_{\text{avg}}P$ ,由反射波长可以计算出螺距。例如,Ni等人通过漫反射UV-vis(Diffuse reflectance UV-vis, DRUV-vis)光谱测量了不同手性掺杂剂浓度下CLCN薄膜的反射谱带,发现随手性掺杂剂S5011浓度增加,反射谱带从657 nm蓝移至421 nm(如图2g)<sup>[50]</sup>。Xu等人通过UV-vis-NIR透过光谱同样可得到薄膜反射谱带随手性掺杂剂R5011含量的增加导致的反射谱带蓝移(如图2h)<sup>[54]</sup>。

#### 3.4.2 圆二色光谱(Circular dichroism, CD)

对小分子手性化合物或分子聚集体来说,CD能够反映分子基态手性结构或堆积情况<sup>[55-56]</sup>。对于薄膜样品,使用透射模式的CD光谱可以表征手性材料光学活性<sup>[49]</sup>。观察到CD光谱中谱带与UV-vis反射谱带中心波长位置一致,能够说明形成了手性超分子组装结构,负CD信号对应胆甾型右手螺旋结构,正CD信号对应左手螺旋结构;还可以用于研究手性掺杂剂与液晶主体之间的作用,分析掺杂型染料在胆甾型手性环境中的诱导CD信号。Guo等人还通过变温CD观察到手性环氧液晶单体在不同温度下的谱带移动,并利用这种螺距随温度变化而改变带来的热致变色行为,成功制备了彩色图案化CLCN薄膜(如图2i)<sup>[57]</sup>。

#### 3.4.3 光致发光光谱

光致发光光谱是研究CLCN薄膜发光性能的基本手段,包括荧光(Fluorescence, FL)光谱和磷光(Phosphorescence, PL)光谱。由激发和发射光谱可以获得染料及染料掺杂薄膜的激发和发射波长、谱带范围、半峰宽,以及量子产率、荧光寿命等

关键参数。在 CLCN 薄膜研究中, 发光光谱主要用于确认染料的发射光谱与 CLCN 薄膜的反射谱带的光谱重叠程度(如图 2h), 考察量子产率随染料浓度、聚合条件和薄膜结构的变化, 以及研究共振能量转移的过程等。

### 3.4.4 CPL 光谱

对于手性小分子荧光化合物来说, CPL 光谱能够直接表征其激发态结构的手性信息, 因此对于理解光物理过程和激发态分子结构具有独特的价值。对于薄膜材料来说, CPL 光谱是评价 CPL 材料性能的核心表征手段。通过测定 CPL 光谱可以确定 CPL 的手性, 并直接得到  $g_{lum}$  值用以评价 CPL 性能; 还可研究  $g_{lum}$  值随反射谱带位置、染料浓度、薄膜厚度等参数的变化规律; 此外, 在动态调控过程中, 也可以观察到 CPL 信号的可逆变化等。Xu 等人利用非手性的红色荧光  $Eu^{III}$  配合物掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA) 基质中制备了发光层, 在用单一手性圆偏振光激发时, 其发射的 CPL 与激发光的手性相同(如图 2j), 在荧光染料最大发射波长处( $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$ ) 的  $|g_{lum}|$  值约为 0.24(如图 2k)<sup>[54]</sup>。这一发现对于理解非手性染料分子在圆偏振光激发下的光物理行为具有重要意义。该现象表明, 即使在非手性介质中, 非手性染料分子在圆偏振光激发下也可以产生 CPL, 其机制可能是圆偏振光选择性地激发了特定手性构象的分子。因此在

CPL 测试过程中, 激发光通常选择非偏振光。在 CPL 测量中, 对于取向薄膜样品, 还需要注意可能在线偏振光成分, 需要通过旋转样品取多个方向的平均值, 来消除线偏振光的影响以确保数据的准确性和可重复性<sup>[50]</sup>。

### 3.5 力学性能表征

对于具有形变的 CLCE 薄膜, 力学性能的表征至关重要。利用万能材料试验机可测试薄膜的应力-应变、拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量等。Zhang 等人通过应力-应变测试证实了 Lumin-CLCE 薄膜具有较好的弹性和机械稳定性, 经过多次弯曲循环后性能保持稳定<sup>[58]</sup>。

## 4 基于 CLCN 薄膜的 CPL 活性材料的制备

### 4.1 可聚合胆甾型液晶混合物

选择合适的可聚合液晶混合物配方是决定最终薄膜光学性质的核心环节, 其关键在于可聚合的向列相液晶单体、手性掺杂剂、光引发剂以及发光染料等各组分的选择及相互间的协同作用。可聚合向列相液晶单体作为体系的骨架, 能够提供液晶的有序性, 并通过聚合后形成交联网络。常用的可聚合液晶单体包括可进行自由基聚合的丙烯酸酯类和阳离子聚合的环氧类化合物(如图 3 所示)。双官能团的 C6M、RM257、LC242 和单官

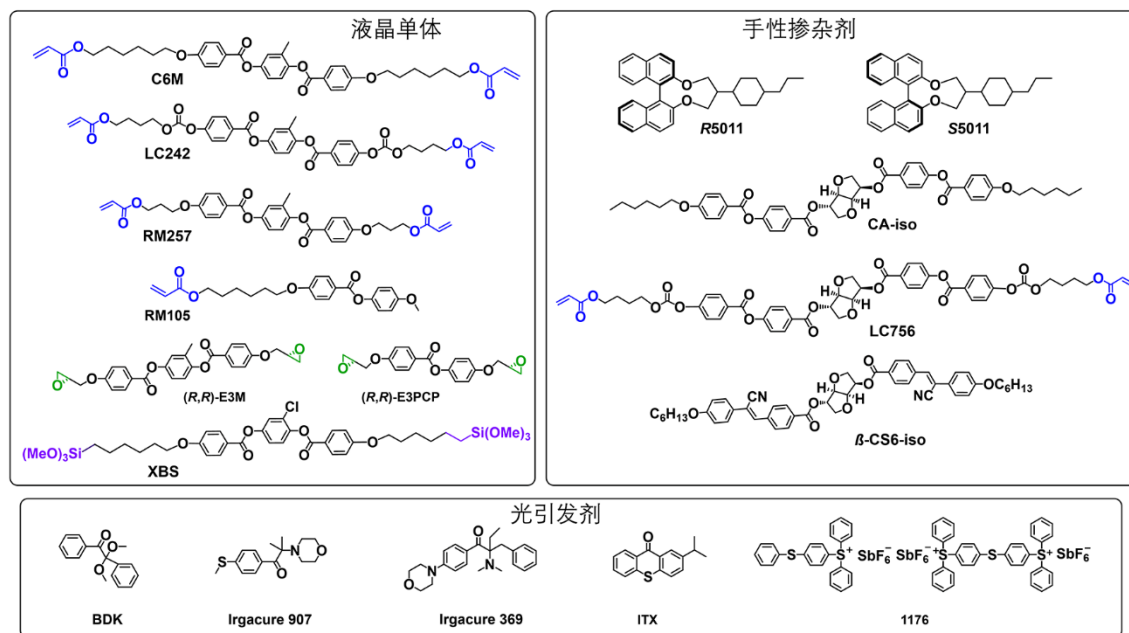


图 3 制备 CLCN 薄膜常用液晶单体、手性掺杂剂和光引发剂的分子结构

Figure 3 Chemical structures of liquid crystal monomers, chiral dopants, and photoinitiators commonly used in CLCN films

能团的 RM105 等是常用的丙烯酸酯液晶单体。液晶单体的选择直接影响聚合速率、交联密度和薄膜的柔韧性。双官能度单体的使用可以形成交联网络结构,增强薄膜的环境稳定性;但完全由双官能度单体聚合形成的薄膜可能较脆,适当引入单官能度单体可以降低交联密度,提高柔韧性。在实际配方中,常将双官能度与单官能度单体复配使用,以调节交联密度和力学性能。对于具有形变应用的 CLCE,还可添加低聚物,引入柔性链段或采用两步法聚合<sup>[58]</sup>。

手性掺杂剂用于诱导向列相形成胆甾相。常用的小分子手性掺杂剂包括含联二萘酚骨架的 *R/S*5011、异山梨醇衍生物 CA-iso 和 LC756 等,它们都具有较高的螺旋扭曲力(Helical twisting power, HTP)。根据公式  $\beta = (Pc_w)^{-1}$  (其中  $\beta$  为 HTP 值,  $c_w$  为手性掺杂剂的浓度)计算,这类手性掺杂剂仅以较低的掺杂浓度即可诱导出所需螺距的胆甾型结构。光引发剂用于引发聚合反应。常用于自由基聚合的光引发剂有 BDK、Irgacure 907、Irgacure 369 和 ITX 等。在空气中进行聚合时,使用含叔胺基团的光引发剂有助于削弱氧阻聚作用<sup>[59]</sup>。对于热致胆甾型液晶混合物来说,溶剂的选择也非常关键,要考虑对各组分的溶解性、挥发速率和表面张力等。常用的溶剂包括环己酮、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯等。溶剂的挥发速率、表面张力等性质会影响涂布质量,需要根据涂布工艺进行优化。

#### 4.2 原位光聚合

原位光聚合法是制备液晶聚合物薄膜最常用、最成熟的技术之一。在本综述中,所涉及的 CLCN 和 CLCE 薄膜,其关键原料大多采用丙烯酸酯类或环氧类液晶单体<sup>[49,54,57]</sup>。原位光聚合可以把聚合前已经取向有序的液晶分子固定在原位,让液晶相的有序排列在聚合后保留,从而得到具有聚合物网络结构的 CLCN 薄膜材料。其典型制备步骤如下:(1)制备高质量胆甾型结构的关键初始步骤是对玻璃或聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET)膜等基底进行取向处理实现单轴取向。取向层将引导液晶分子在基底表面形成均匀的平面排列,使螺旋轴垂直于基底表面。摩擦取向是目前最成熟、应用最广泛的方法,但摩擦过程可能产生静电、粉尘等问题;近年来发展迅速的非接触式光取向技术可以避免物理接触<sup>[60]</sup>,在高端制造中更具优势。(2)将液晶单体、

手性掺杂剂、光引发剂、发光染料和溶剂按一定比例混合均匀,制备胆甾型液晶混合物。(3)涂布与溶剂去除。将胆甾型液晶混合物溶液涂布在取向基底上,常用的涂布方法有滴涂、旋涂、刮涂等。涂布后在加热条件下(通常 80-120℃)去除溶剂,经 Hg 灯或 LED 灯光照后混合物在基底上形成均匀薄膜。

涂布工艺的选择直接影响薄膜的厚度均匀性和缺陷密度。滴涂和旋涂适合在实验室里小面积制备,但原料利用率低;刮涂适合大面积制备,但对溶液流变学性质要求较高。溶剂的去除过程影响胆甾型结构的形成,溶剂挥发过快可能导致形成的螺旋结构有序程度不够,而过慢则效率太低;将混合物在胆甾相的液晶温区内退火一段时间,使液晶分子充分自组装形成有序的螺旋结构。混合物成分的不同,退火温度和时间也需要调节到最佳;在紫外光照射下引发聚合反应,聚合后得到的自支撑薄膜可从基底上剥离取下;在聚合过程中,光强和照射时间也需要优化以确保聚合完全。

原位光聚合法的具有明显的优势:可以制备大面积、厚度可控的薄膜;聚合条件温和,可在保持胆甾型结构的同时完成聚合;与半导体工艺兼容,便于集成。然而,该方法也存在一些挑战,例如,聚合收缩可能导致螺距的微小变化(通常蓝移 20 nm 左右)<sup>[49]</sup>;氧阻聚效应可能影响聚合质量,有时需要使用抗氧阻聚的引发剂或在惰性气氛下进行聚合。

#### 4.3 溶胶-凝胶法

有机-无机杂化聚合物薄膜材料具有较高的热稳定性和耐溶剂、耐酸碱等化学稳定性,可以通过溶胶-凝胶法来制备。Xu 等人首次报道了通过溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化 CLCN 薄膜并研究其 CPL 性能<sup>[61]</sup>。首先合成含可聚合的双(三甲氧基硅烷)液晶单体 XBS,然后将 XBS、荧光染料 TPE-Si(OEt)<sub>3</sub>、手性掺杂剂 *R/S*5011 按一定比例溶解在有机溶剂中配制胆甾型混合物。将该混合物涂覆在基底表面形成薄膜,然后置于 40℃ 浓盐酸的气氛中处理数分钟,使三甲氧基硅烷基团在酸催化下水解缩聚,形成交联的二氧化硅网络,同时将胆甾型的螺旋结构固定下来。溶胶-凝胶过程在较低温度(40℃)下进行,有利于保持胆甾型的有序结构。然而,该方法也存在一些局限,如缩聚过程中产生的挥发性副产物可能导致体积收缩和

缺陷形成;此外,湿度、温度、酸浓度等制备条件需要精确控制,重现性难度较大。

## 5 基于 CLCN 薄膜材料的 CPL 性能调控

### 5.1 手性掺杂剂分子选择与设计

手性掺杂剂是胆甾型螺旋结构的“灵魂”,其分子结构决定了 HTP 值、诱导手性类型、温度依赖性以及与液晶基质的相容性等。手性掺杂剂结构改变时,其螺旋扭曲力 HTP 值会相应发生变化。当使用单一手性掺杂剂时,可获得单一手性的胆甾型液晶螺旋结构,调节其浓度即可调控 CLCN 薄膜的结构色。随着手性掺杂剂浓度增加,螺距减小,反射谱带蓝移。通过优化手性掺杂剂的浓度,可以调节 CLCN 薄膜反射谱带与染料发射谱带匹配程度,实现对 CPL 手性和信号强度的精确调控。

手性螺旋聚合物可作为手性掺杂剂与向列相液晶结合,构建 CPL 发光液晶体系。广泛使用的手性掺杂剂往往是有机小分子。例如基于手性联萘酚骨架的 *R/S*5011 具有超过  $100 \mu\text{m}^{-1}$  的 HTP 值,能够在低掺杂浓度 (1.0 - 3.0 wt%) 下诱导出反射谱带位于可见光波段的螺旋结构。通过使用构型相反的 *R*5011 和 *S*5011 手性掺杂剂,可以分别获得右手和左手的胆甾型结构,即可调控 CPL 手性,实现手性反转。*R*5011 诱导右手超分子螺

旋结构,*S*5011 诱导左手螺旋。但是,*R/S*5011 无光响应性,使其只能用于静态 CPL 调控。为实现动态调控,需要发展光致异构手性掺杂剂。

在紫外或可见光照射下,手性掺杂剂的构型发生变化,导致其 HTP 值发生改变,进而引起螺距的变化。Liu 等人合成了基于氰基二苯乙烯的光致异构手性掺杂剂  $\beta$ -CS6-iso<sup>[62]</sup>。该分子在 365 nm 紫外光照射下发生顺反异构化和 [2+2] 环加成反应,导致 HTP 值从  $44.5 \mu\text{m}^{-1}$  显著下降至  $22.8 \mu\text{m}^{-1}$ 。利用这一性质,在短短几秒光照下,即可实现反射谱带从可见光区 (435 nm) 到近红外光区 (1405 nm) 的大幅红移。光致异构手性掺杂剂 (如偶氮苯衍生物、二芳基乙烯衍生物、氰基二苯乙烯衍生物) 的设计和发展为动态 CPL 调控提供了新的可能性<sup>[63]</sup>。

### 5.2 染料掺杂型 CLCN 薄膜中发光染料的选择

发光染料的加入可为 CPL 薄膜材料提供发光光源。制备 CPL 活性材料时,可选取的发光染料多种多样 (如图 4),包括有机分子染料、金属配合物、钙钛矿纳米晶 (或量子点)、上转换纳米颗粒和磷光染料等。将发光染料直接掺杂在胆甾性液晶混合物中时,染料需与液晶相容性良好,能够均匀分散在液晶混合物中,且不应扰乱胆甾型结构的自组装过程;此外,可将发光单元直接引入聚合物主链或侧链,可以提高材料的稳定性和发光均匀性,避免物理掺杂可能出现的相分离问题<sup>[64-65]</sup>。

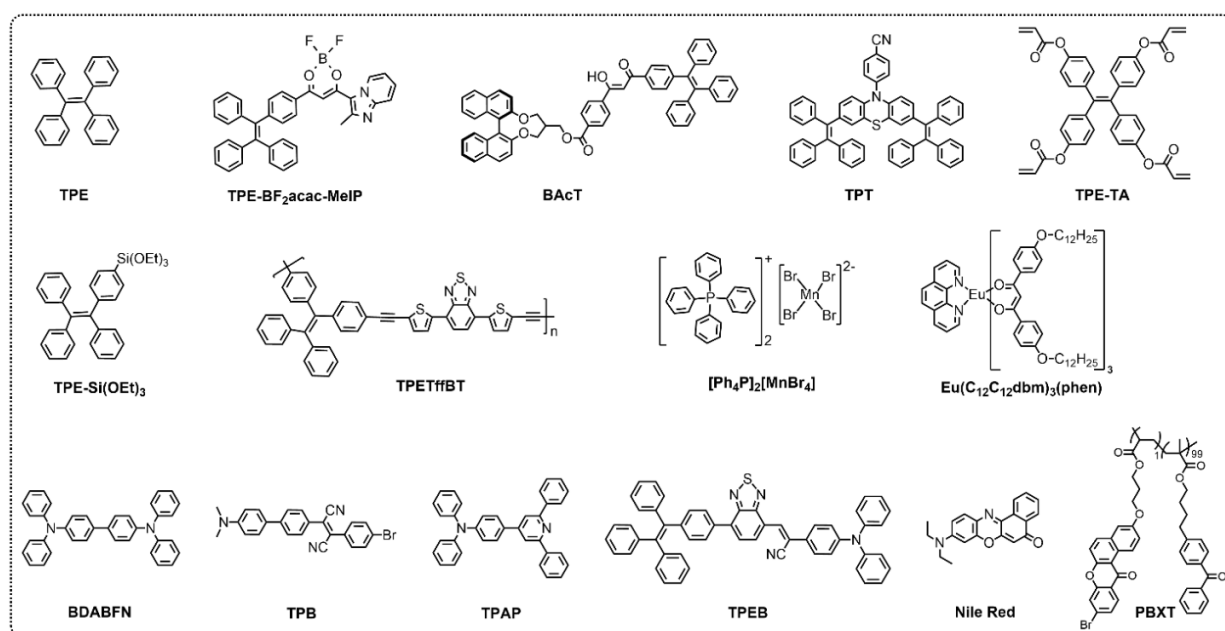


图 4 具有 CPL 活性的 CLCNs 体系中所用发光染料示例

Figure 4 Typical fluorescent dyes used in CPL-active CLCN films

### 5.2.1 有机分子荧光染料

有机分子荧光染料具有分子结构可调性强、合成简便等优点。其中,具有聚集诱导发光的染料能够克服传统染料的聚集猝灭问题,在固态发光材料领域占据优势地位<sup>[66]</sup>。染料分子在聚合物网络薄膜中运动受限,从而具有强发光和高量子产率;许多聚集诱导发光染料,特别是四苯基乙烯(Tetraphenylethylene, TPE)及其衍生物具有螺旋桨式的分子构型,在胆甾型液晶的手性环境中易通过限制分子内旋转获得手性构象,有利于手性诱导机制的发挥。

Ni等人首次报道了将TPE掺杂到可聚合胆甾型液晶混合物中,通过原位光聚合反应成功制备出一系列结构色各异的CLCN薄膜<sup>[50]</sup>。这些薄膜表现出强的CPL信号, $|g_{lum}|$ 值达到0.53~0.58, QY值高达25%。而经研磨后, $g_{lum}$ 值急剧下降至0.037,有力地证明了研磨前较大的 $g_{lum}$ 值确实来源于胆甾型液晶的长程有序螺旋结构。这项工作首次证实了通过原位光聚合法制备CPL活性CLCN薄膜的可行性。

通过改变取代基,能够改变分子结构中电子云的分布,从而调控发射波长和量子产率等。Yang等人合成了基于TPE和联萘酚骨架的荧光染料BAcT<sup>[49]</sup>。该染料本身具有轴手性、一定的CD和CPL活性,在固态下具有较高的量子产率(39.12%);将其掺杂到CLCN薄膜中后,通过共掺杂R/S5011调节反射谱带位置,获得了 $|g_{lum}|$ 值为0.48的绿色发射薄膜。Zhang等人利用设计的D-A型TPE共轭低聚物,将发射波长拓展至黄橙光区域, $|g_{lum}|$ 值最高达0.77, QY值高达60.4%<sup>[67]</sup>。

### 5.2.2 金属配合物染料

稀土和过渡金属配合物作为荧光染料时,可以通过改变金属中心和配体来调控发射波长,因而在CLCN薄膜CPL研究中占有一席之地。

镧系稀土金属配合物,特别是Eu<sup>III</sup>配合物,因其f-f跃迁而产生尖锐的窄带发射光谱(半峰宽通常<60 nm),具有Stokes位移大、发射谱带窄、色纯度高,量子产率高(部分配合物可达50%以上),发光寿命长( $\mu$ s至ms级)等优点。Xu等人将Eu<sup>III</sup>配合物掺杂到胆甾型液晶聚合物中,获得了红色CPL发射<sup>[54]</sup>。通过调节手性掺杂剂R5011浓度,实现了反射谱带与Eu(III)发射谱带(最大发射约在608 nm)的匹配, $|g_{lum}|$ 值达到0.63。这种染

料掺杂CLCN薄膜的CPL性能呈现以下特点:(1)反射谱带与发射谱带匹配时,CPL手性与胆甾型螺旋手性相反,符合选择性反射机制;(2)反射谱带与发射谱带部分重叠时,CPL手性与胆甾型螺旋手性相同,符合手性诱导机制;(3)通过调节反射谱带位置,实现了从负到正的CPL手性反转。

### 5.2.3 钙钛矿纳米晶(或量子点)

钙钛矿纳米晶(或量子点)(Perovskite nanocrystals or quantum dots, PNCs or PQDs)因其窄带发射(半峰宽通常<30 nm)、高色纯度,高量子产率(接近100%)、发射波长可通过卤素组成精确调控等性能,与胆甾型液晶薄膜材料巧妙结合后,已经成为新一代圆偏振发光材料领域的研究热点<sup>[68]</sup>。Zhang等人设计合成了可聚合的CsPbX<sub>3</sub> PQDs单体<sup>[58]</sup>。通过将APTES封端的PQDs包覆SiO<sub>2</sub>壳层,再共价接枝可聚合的甲基丙烯酸酯基团,实现了PQDs在液晶基质中的均匀分散和化学交联。将PQD纳米单体与液晶单体、手性掺杂剂等混合后,通过原位光聚合制备了具有右手螺旋结构的弹性体薄膜Lumin-CLCE。该薄膜在自然光下呈现结构色,在紫外光下发射CPL。超窄带绿光发射与PBG的匹配良好时, $|g_{lum}|$ 值达到1.5,并且实现了基于CLCE的机械响应的CPL开关,通过双轴拉伸来动态调控CPL强度。

### 5.2.4 上转换纳米颗粒

上转换纳米颗粒(Upconversion nanoparticles, UCNPs)是一类独特的发光材料,能够在近红外光激发下发射可见光。与传统的下转换荧光材料相比,UCNPs具有反斯托克斯位移大、发射谱带窄、光稳定性好、无光漂白和光闪烁等优点;这些特性使其在生物成像、防伪和3D显示等领域具有不可替代的优势<sup>[69]</sup>。将UCNPs作为发光组分与CLCN体系结合,可制备近红外光激发的上转换CPL(Upconversion CPL, UC-CPL)活性材料。

Xu等人通过调节手性掺杂剂CA-iso的浓度(2.8~4.2 wt%),UCNPs(NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm)掺杂的可聚合胆甾型液晶混合物原位光聚合后制备得到一系列自支撑薄膜或PET基底的CLCN薄膜<sup>[70]</sup>。这些薄膜的结构色从红色到蓝色,反射谱带从631 nm蓝移至430 nm。在980 nm激光激发下,薄膜发射的特征蓝光来自于Tm<sup>3+</sup>的<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>跃迁。当反射谱带与UCNPs的发射谱带(477 nm)匹配时,左手UC-CPL占主导;当反射谱带与发射谱带不

匹配时,右手 UC-CPL 占主导。当反射谱带进一步远离发射谱带时,  $|g_{lum}|$  值减小。这一趋势与下转换体系一致,证实了选择性反射机制在 UC-CPL 放大中的普适性。由于商用 CPL 光谱仪无法直接测量 UC-CPL, 可选择商用圆偏振片辅助测试  $I_L$  和  $I_R$ , 并计算  $g_{lum}$  值; 由于特定波长处的透过率偏离 50%, 对原始数据进行校准可获得准确的  $g_{lum}$  值。

5.2.5 室温磷光染料

室温磷光 (Room-temperature phosphorescence, RTP) 材料因其长发光寿命 (毫秒至秒级)、大斯托克斯位移等特性,在时间分辨成像和信息加密领域比具有 ns 级寿命的荧光材料更具优势。将 RTP 与 CPL 结合,发展圆偏振 RTP (Circularly polarized RTP, CPRTP) 材料是近年来的研究热点<sup>[71]</sup>。Zhang 等人将本身具有 RTP 活性的商业化染料 TPB 掺杂到可聚合胆甾型液晶混合物中,在原位光聚合后,CLCN 薄膜中交联的聚合物网络提供了较刚性的环境,限制了 TPB 分子的运动,减少了非辐射跃迁,成功制备了 CPRTP 薄膜<sup>[72]</sup>。CPL 测试表明,薄膜发射蓝色 CPL ( $|g_{lum}| = 0.25-0.30$ ) 和绿色 CPRTP ( $|g_{lum}| = 0.81-0.90$ )。TPB 掺杂 CLCN 薄膜在移除紫外光源后还呈现约 4 s 的黄绿色磷光余辉。磷光寿命长达 533 - 607 ms,磷光量子产率达 14.1 - 14.8%。

5.2.6 混合染料共掺杂及能量传递策略

能量传递是调控 CPL 颜色和强度的有效手段<sup>[73]</sup>。在 CLCN 薄膜体系中,主要存在 Förster 共振能量传递 (Förster resonance energy transfer, FRET) 和磷光共振能量传递 (Phosphorescence energy transfer, PRET) 两种能量传递机制。Shi 等人将蓝光发射的 TPE-TA 作为给体,红光发射的 BDABFN 作为受体共掺杂到 CLCN 薄膜中<sup>[65]</sup>。通过改变给体/受体比例,利用 Förster 共振能量传递 (Förster resonance energy transfer, FRET) 效应实现了从蓝

光到红光的颜色可调 CPL 发射。在特定比例下获得了白光 CPL 发射,  $|g_{lum}|$  值最高达 0.71, QY 值最高达 44%。Guan 等人将给体 TPAP 和受体化合物 TPEB 共掺杂到 CLCN 薄膜中<sup>[74]</sup>。将 TPAP 的三重态激发能传递给 TPEB, 实现了长寿命 CPL,  $|g_{lum}|$  值高达 0.93, 寿命长达 763 ms, QY 值高达 80.0%。此外,还利用共掺杂方法,利用 R/S5011 和商用荧光染料罗丹明 Rh6G 染料之间的 PRET, 制备了一系列同时展现出结构色、RTP 和 CPRTP 性能的 CLCN 薄膜<sup>[75]</sup>, 磷光不对称因子高达 0.70, 寿命延长至 730 ms; 所制备的图案化薄膜在反射、荧光和磷光模式下展现出鲜明的颜色。

如表 2 所示,这些发光染料各有优劣,选取时应该以需求为导向权衡。有机分子染料溶解性较好,对 CLCN 薄膜螺距影响较小,通过官能团修饰可以得到可调的发光光谱;但是其斯托克斯位移通常较小导致自吸收严重,且容易光漂白,一般用于基础研究或低功率器件。金属配合物染料一般量子产率高,热稳定性高,但是部分体系合成成本较高,且与液晶体系的相容性一般。钙钛矿量子点发射光谱半峰宽较窄,合成成本低,但是可能对水和氧敏感,且易在液晶体系中团聚。上转换纳米颗粒能用近红外光激发,长期稳定性较好,适用于防伪和户外耐候器件,但是量子产率普遍偏低,大规模应用受限。室温磷光染料通常兼具荧光和磷光,借助激发条件改变可切换光谱,多色可调,但是通常优化复杂,基质和温度等条件都要考虑。混合染料体系可实现宽带发射和多色协同,但是组分比和染料之间的匹配等优化步骤繁琐。综上,染料在选择时应该综合考虑,确定使用场景后,再进一步验证其溶解度、与液晶体系中的相容性,及对 CLCN 薄膜的螺距、量子产率、 $g_{lum}$  值等的影响,经多轮实验优化后确定合适的掺杂条件。

表 2 掺杂在 CLCN 薄膜中的发光染料对比

Table 2 Comparison of the dyes embedded in CLCN films

| 染料类型    | 核心优势            | 劣势             | 适用场景         |
|---------|-----------------|----------------|--------------|
| 有机分子染料  | 溶解性好,易官能团化,光谱可调 | 光漂白,自吸收        | 基础研究、低功率器件   |
| 金属配合物   | 量子产率高,热稳定性高     | 成本高,与液晶相容性可能不佳 | 高亮度显示、电致发光器件 |
| 钙钛矿量子点  | 窄带发射,合成廉价       | 水氧敏感           | 防伪、快速打样      |
| 上转换纳米颗粒 | 近红外光激发,稳定性高     | 量子产率低          | 防伪、户外耐候器件    |
| 室温磷光染料  | 兼具荧光和室温磷光       | 优化复杂           | 多色可调         |
| 混合染料体系  | 宽带发射            | 组分优化繁琐         | 多色可调器件       |

5.3 叠层复合型 CPL 活性 CLCN 材料的制备

将发光染料掺杂的聚合物薄膜作为发光层,

无染料的 CLCN 薄膜作为手性滤光层,将它们堆叠在一起,这种叠层复合结构是获得高  $g_{lum}$  值的

最有效手段。Lian 等人报道将掺杂型薄膜更改为叠层复合膜,天蓝色 CPL 的  $g_{lum}$  值从 0.80 提升至 1.63<sup>[76]</sup>。Xu 等人利用含钙钛矿的荧光层和不含染料的 CLCN 薄膜,系统研究了叠层复合膜中发光层和液晶层顺序不同所产生的影响(如图 5a-g)<sup>[77]</sup>。将荧光层 PMMA-CsPbX<sub>3</sub>(X = Br)置于涂覆绿色 CLCN 膜的 PET 前方(PET 基底靠近荧光层,图 5a)。由于绿色结构色对应的反射谱带与绿色荧光层的发射谱带重合,即发射波长位于 PBG 内;根据 PBG 理论,右手 CLCN 膜选择性反射右手 CPL,而透过左手 CPL,发挥手性滤光作用。由于 CLCN 膜的反射率高,最终  $g_{lum}$  值达 1.73(图 5e-g),证实了借助 CLCN 薄膜的高效手性滤光作用,多层复合薄膜体系的  $|g_{lum}|$  值能够显著提升。将剥离了 PET 基底的 CLCN 膜用于 CPL 测试(图 5b),

仍然得到了 1.52 的  $g_{lum}$  值(图 5e-g),表明手性 CLCN 膜的手性滤光效应仍然有效,PET 基底的影响较小。将涂覆 CLCN 的 PET 放在荧光层前(图 5c),紫外激发光透过 CLCN 照射到荧光层,观察到手性反转的 CPL(图 5e),获得了  $g_{lum} = -0.39$  的负值(图 5c 和 5e-g),这源于右旋 CPL 被右手 CLCN 膜选择性反射,而被 CPL 光谱仪记录。这些结果有助于更好地理解染料掺杂的 CLCN 膜的手性滤光性能,其中靠近 CLCN 膜顶面上的染料相当于图 5c 中的荧光层,削弱了 CLCN 膜的手性滤光效应;因此,染料掺杂型 CLCN 膜的  $|g_{lum}|$  值往往小于 1。在图 5c 图中所示的叠层复合膜后再叠加同样的 CLCN 膜,形成新的多层堆叠时(图 5d), $g_{lum}$  值为 1.71(图 5e-g),非常接近图 5a 中结果,表明检测到的 CPL 信号主要源于 CLCN 膜的手性滤光

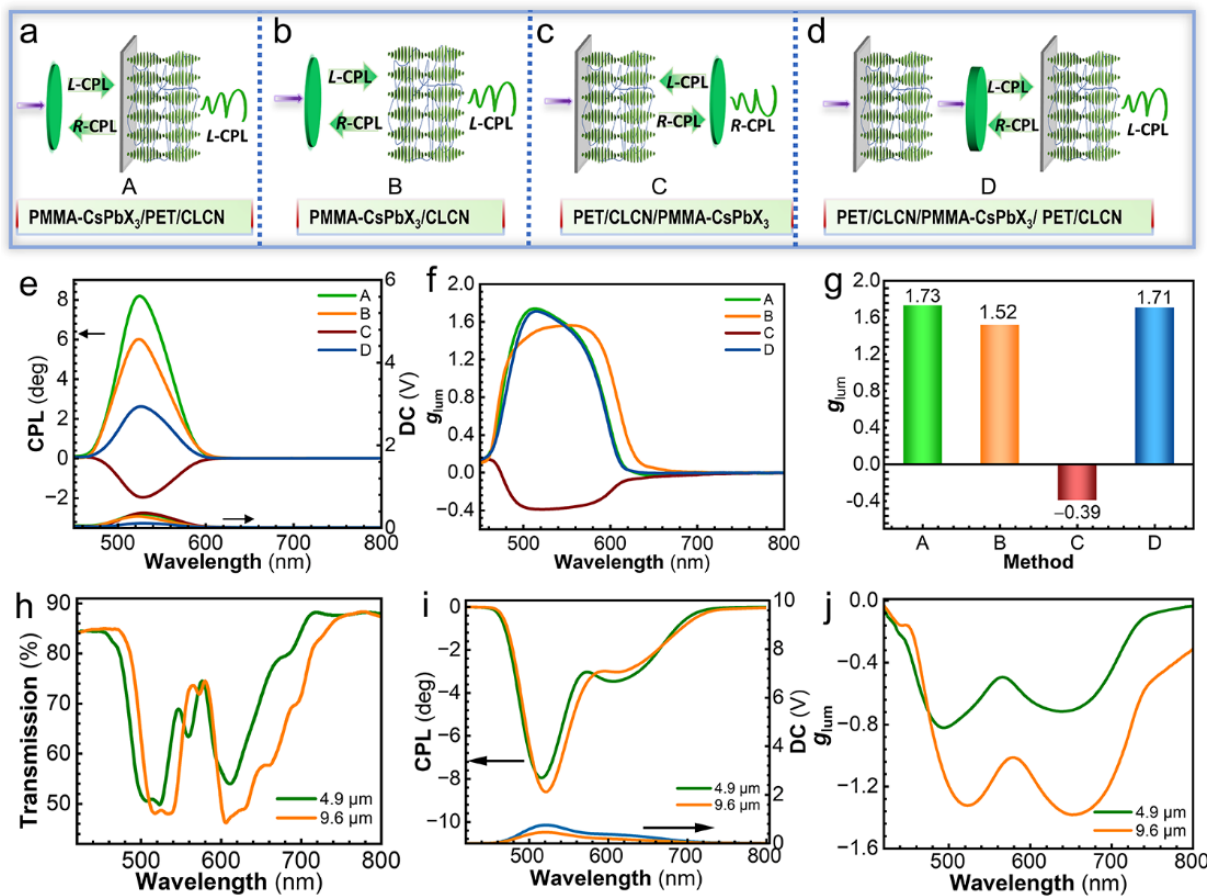


图 5 (a-d)PMMA-CsPbX<sub>3</sub>/CLCN 叠层复合膜的不同 CPL 测试方法示意图,及对应的(e-g)CPL 光谱和(f) $g_{lum}$  值曲线,(g)最大发射波长处( $\lambda_{em} = 519$  nm)的  $g_{lum}$  值<sup>[77]</sup>;(h)不同厚度 S-CLCN 薄膜的 UV-vis 光谱;以及(i)EVA-Mn<sup>II</sup>/EVA-Eu<sup>III</sup>/S-CLCN 叠层复合膜的 CPL 光谱和(j) $g_{lum}$  值曲线(其中 S-CLCN 膜具有不同厚度)<sup>[78]</sup>

Figure 5 (a-d) Illustration of CPL measurement methods for composite films, (e-g) corresponding CPL spectra, (g)  $g_{lum}$  value curves and (h)  $g_{lum}$  values at  $\lambda_{em} = 519$  nm<sup>[77]</sup>; (h) UV-vis spectra of the S-CLCN film with different thicknesses; (i) CPL spectra and (j)  $g_{lum}$  curves of the EVA-Mn<sup>II</sup>/EVA-Eu<sup>III</sup>/S-CLCN composite film with different thicknesses of CLCN layers<sup>[78]</sup>

作用。

借助叠层复合策略,红色 CPL 发射的  $g_{lum}$  值也显著提高,由掺杂型 CLCN 体系的 0.63 大幅提升到叠层复合体系的 1.42<sup>[54]</sup>;此外,将红色和绿色双发光层与具有双反射谱带的 CLCN 薄膜进行多层复合后,在较宽的 CPL 谱带范围(490 – 710 nm,  $\Delta\lambda > 200$  nm)内,都实现了  $|g_{lum}| > 1$  (如图 5h-j)<sup>[78]</sup>。Luo 等人利用 CPL 活性的 T-N\*-LCs 与选择性 Bragg 反射,通过手性协同效应获得超强 CPL 信号<sup>[79]</sup>;当 T-N\*-LCs 发射的 CPL 手性与胆甾型液晶薄膜的手性匹配时,  $g_{lum}$  值从 0.47 提升至 1.73。总的来说, CPL 信号放大和  $|g_{lum}|$  提升主要取决于三个关键因素:(1)发射谱带与反射谱带的光谱重叠程度:完全重叠时 CPL 放大效果最强;(2)CLCN 薄膜的反射率:反射率越高, CPL 信号放大效果越显著;(3)CLCN 薄膜厚度:厚度较大的薄膜所含手性超分子结构长程有序,从而增加反射率,进而充分透过相反手性的圆偏振光。根据理论模拟,要实现 CLCN 高效的选择性 Bragg 反射,其薄膜内部结构中需要具备严格长程有序的周期性手性排列,同时通常达到 10 个甚至更多个螺距的有序排列<sup>[80-81]</sup>。然而,在实际操作中不可避免地会导致缺陷增加,从而产生光散射,因此在难以达到理论值  $g_{lum} = 2$ 。

发光层选择高量子产率的发光染料,发射强度更大;手性滤光层选择反射率高、反射谱带精确匹配发射谱带的胆甾型液晶手性长程有序结构,手性滤光更高效。与染料掺杂的单层 CLCN 薄膜相比,多层复合策略更有优势:发光层和手性滤光层可以分别独立优化,避免了在同一体系中多个参数协同调控的困难;通过物理堆叠或光学胶粘合的方式将发光层和液晶层组合在一起,能够实现 CPL 性能的大幅度提升;此外,发光层的材料选择不再受限于与液晶基质的相容性,可以使用更广泛的染料体系和液晶体系,便于通过更换发光层或手性滤光层来调节 CPL 性能,便于模块化设计。

#### 5.4 CPL 活性的 CLCEs 材料

动态可调的 CPL 材料是实现智能光子器件的关键, CLCEs 是发展可调 CPL 材料的理想平台,其中机械力响应是应用最广泛的,也是最具特色的功能之一<sup>[82]</sup>。当 CLCE 薄膜受到拉伸或压缩时,螺距发生变化,导致其结构色发生蓝移或红移,从而

可以实现 CPL 的机械调控。Lu 等人制备了 TPU/CLCE-TPE/TPU 三明治结构薄膜<sup>[51]</sup>。在拉伸过程中,薄膜的结构色从绿色逐渐变为紫色。CPL 测试表明:0% 应变时,薄膜发射左手 CPL ( $g_{lum} = 0.32$ );30% 应变时,转变为右手 CPL ( $g_{lum} = -0.27$ );60% 应变时,又恢复左手 CPL ( $g_{lum} = 0.13$ )。这一可逆的 CPL 手性反转源于拉伸过程中 PBG 的移动,以及选择性反射和手性诱导作用交替占据主导地位。这种 CPL 手性的可逆反转,可看作是一个三态开关,是实现信息处理和光计算的基础,可以用于构建逻辑门和光路切换器件等。Gui 等人合成了窄带绿光发射(半峰宽 58 nm)和高量子产率(70.6%)的过渡金属  $Mn^{II}$  配合物,将其掺杂到 TPU 基质中,与 CLCE 薄膜叠层复合后获得了左手的 CPL 发射( $g_{lum} = 1.11$ );在单轴拉伸后,  $g_{lum}$  大幅度降低至 0.02,实现了 CPL 的“开-关”调控<sup>[83]</sup>。

## 6 具有 CPL 活性的 CLCN 薄膜应用研究进展

### 6.1 图案化薄膜的制备

图案化是 CLCN 薄膜走向实际应用的基础和关键技术,特别是在防伪和信息加密领域。目前已发展了多种图案化薄膜制备技术。

#### 6.1.1 光掩模法图案化制备

光掩模法是制备图案化 CLCN 薄膜最直接的方法,即利用光掩模对涂布在基底上的可聚合胆甾型液晶混合物做选择性曝光。曝光区域发生聚合,形成不溶的交联网络;未曝光区域保持可溶性,可通过溶剂冲洗去除<sup>[70]</sup>。通过选择合适的掩模图案,可以获得各种形状的聚合物图案(如图 6a)<sup>[76]</sup>。光掩模法操作简便,与标准光刻工艺兼容,也能制备精细复杂的图案。然而使用该方法时光掩模版必不可少,改变图案需要更换掩模,不适合个性化、小批量生产。

#### 6.1.2 丝网印刷法图案化制备

丝网印刷法是一种适合规模化生产的图案化技术。通过带有图案的丝网将可聚合胆甾型液晶混合物转移到基底上(如图 6b),经退火和光聚合制备得到图案化薄膜<sup>[51]</sup>。丝网印刷法工艺成熟,适合大规模生产;生产效率高,可连续印刷;设备成本相对较低。但是印刷分辨率往往受丝网目数限制;且需要配制高粘度的印刷浆料,对材料流变

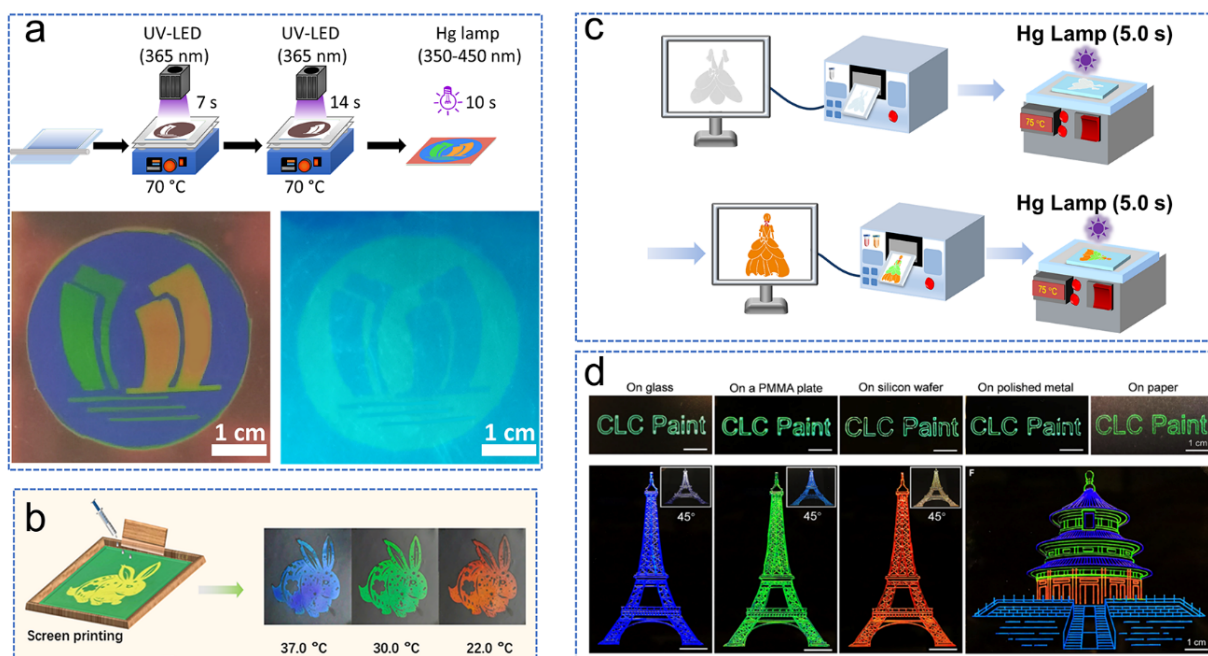


图6 图案化CLCN薄膜的制备方法示例:(a)光掩模法<sup>[76]</sup>, (b)丝网印刷<sup>[51]</sup>, (c)两步法喷墨打印<sup>[49]</sup>, (d)多种基底表面上喷墨打印<sup>[84]</sup>

Figure 6 Preparation patterned CLCN films using (a) a photomask<sup>[76]</sup>, (b) screen printing<sup>[51]</sup>, (c) a two-step inkjet printing<sup>[49]</sup>, and (d) inkjet printing on different surfaces<sup>[84]</sup>

学性质要求高;此外,图案变更需要更换丝网,灵活性较低。该方法适用于对分辨率要求不高的图案防伪应用。

### 6.1.3 喷墨打印法图案化制备

喷墨打印法是一种无掩模、数字化的图案化技术,特别适合个性化、小批量生产。将可聚合胆甾型液晶混合物配制成适合喷墨打印的“墨水”,通过打印头按需喷射到基底上形成预设图案,然后经退火和光聚合反应来固定结构<sup>[84]</sup>。喷墨打印法的具有明显的优势:首先,无需繁琐的光掩模,图案可任意设计,灵活性高;其次,可实现在一个基底上集成不同颜色、不同手性的区域多种墨水的共打印或多次打印(如图6c)<sup>[49]</sup>,或在纸、金属、玻璃等多种基底上打印(如图6d)<sup>[84]</sup>;再次,材料利用率高,适合小批量生产。然而,该方法也面临许多挑战:比如墨水的流变学性质(粘度、挥发性、表面张力等)需要精细调整,以满足打印要求;另外,由于溶剂的挥发速率会影响胆甾型液晶的自组装,需要控制和优化条件。

## 6.2 图案化薄膜的防伪与信息加密应用

基于CLCN薄膜的结构色和CPL特性,其在防伪和信息加密领域展现出独特优势。通过制备具有不同结构色和不同CPL手性的图案,可以实

现多层次、高安全性的信息存储。在同一图案中除了自然光下可见结构色信息和紫外光下可见荧光信息外,还可以利用左、右圆偏振片观察到差异化的圆偏振信息,三者集成可以实现高达3-4个维度的信息编码。这种多模式防伪是CLCN薄膜最具特色的应用方向。

Guan等人利用原位光聚合方法制备了两张图案化的CLCN薄膜并进行拼合(如图7a),其中TPEB掺杂的右手CLCN薄膜作为背景,仅具有橙色结构色;而嵌入的“HELLO”图案为发光供体TPAP和发光受体TPEB两种染料共掺杂的右手CLCN薄膜,具有橙色结构色和右手CPL活性<sup>[74]</sup>。在自然光下,看到的是统一的橙色“88888”;通过左旋圆偏振片观察时,“HELLO”字样呈现更亮的橙色;在紫外光下,观察到粉红色荧光的“HELLO”;移除紫外光后,基底无磷光,而“HELLO”呈现黄绿色磷光余辉。通过这一设计,实现了多达4种不同模式的视觉信息。

时间分辨信息加密是CP RTP材料的独特应用。利用不同材料磷光寿命的差异,可以实现时间维度的信息编码。Liu等人利用含有非手性共聚物PBXT和红色荧光染料Niel Red的CP RTP薄膜构建了时间分辨防伪图案“8888”<sup>[85]</sup>;在紫外光

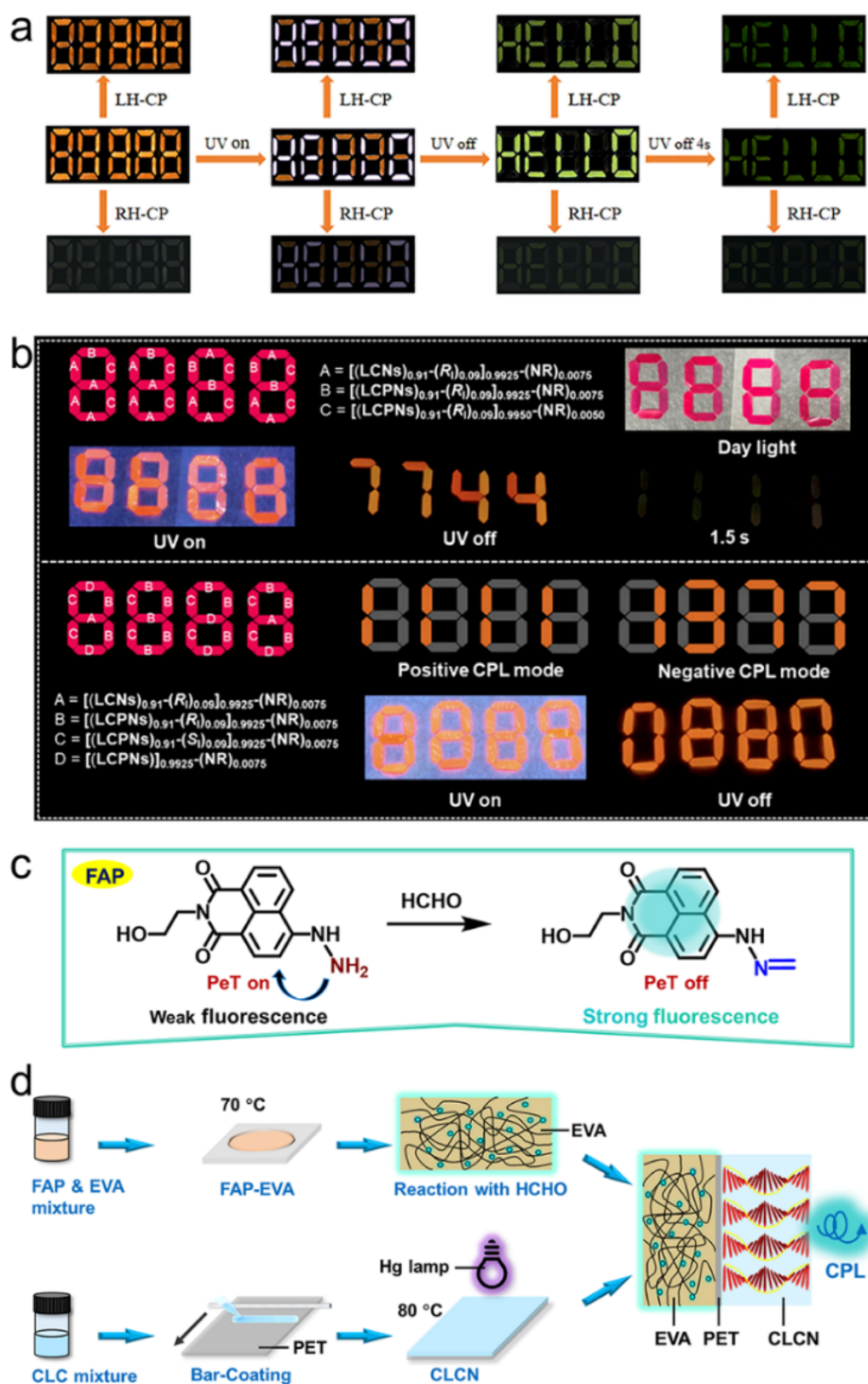


图7 图案化CLCN薄膜用于(a)防伪<sup>[74]</sup>与(b)信息加密<sup>[85]</sup>; (c)荧光染料与甲醛反应机理示意图<sup>[79]</sup>, 以及(d)FAP-EVA和FAP-EVA/CLCN薄膜的制备及与甲醛响应示意图<sup>[86]</sup>

Figure 7 Applications of CLCN films in (a) anti-counterfeiting<sup>[74]</sup> and (b) information encryption<sup>[85]</sup>; (c) Illustration of the reaction mechanism of the FAP with HCHO and (d) Schematic diagram of the preparation of FAP-EVA, FAP-EVA/CLCN films and their response to HCHO<sup>[86]</sup>

照射下,图案呈现统一的颜色;停止照射后,随着时间推移,不同区域由于磷光寿命不同而先后变暗,依次显示"7744"和最终的真实信息"1111"(如图7b)。

### 6.3 挥发性有机小分子响应

一些挥发性有机化合物小分子如甲醛等,会引发头痛、恶心和呼吸道等疾病,对人体造成长期深远的伤害。而甲醛广泛存在于家具、化工和建筑材料中,开发简单有效的方法来检测和去除甲醛至关重要。Yan等人将甲醛响应荧光染料FAP掺杂入乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(Ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)基质中,得到的FAP-EVA薄膜对甲醛蒸气产生荧光响应(如图7c),解决了传统溶液体系不便于实际应用的问题;此外,FAP-EVA荧光层与CLCN薄膜堆叠形成FAP-EVA/CLCN复合膜,产生了对甲醛蒸气分子的响应的圆偏振发光信号(如图7d),其 $g_{lum}$ 值最大可达0.97,显著提升了检测的可靠性<sup>[86]</sup>。

### 6.4 柔性显示与3D显示

柔性CPL材料在3D显示和可弯曲、可穿戴显示设备中具有重要的应用潜力。通过将左手和右手圆偏振光分别投射到左右眼,可以实现裸眼3D效果。Zhan等人构建了基于胆甾型液晶的像素化RGB微激光阵列<sup>[87]</sup>。每个像素包含左手和右手CPL发射的子像素,通过选择性地透过特定手性的圆偏振光,可以实现立体视觉;这一工作展示了CLCN薄膜在3D激光显示中的应用潜力。

## 7 总结、挑战与展望

### 7.1 主要研究进展总结

在过去几年中,基于CLCN薄膜的CPL研究取得了显著进展。在材料设计方面,发光材料体系从单一的有机小分子染料拓展到聚集诱导发光染料,以及金属配合物、钙钛矿、上转换纳米颗粒和室温磷光材料等多种染料体系并存的情况;不同体系的优势互补为按需设计提供了更多选择。手性掺杂剂从静态诱导的R/S5011发展到光致异构的动态可调手性掺杂剂,为材料的动态CPL调控提供了新途径。从单一染料掺杂CLCN薄膜发展到多层复合薄膜、弹性体薄膜和图案化薄膜,为性能调控和应用拓展提供了更多可能。

在性能指标方面,得益于对选择性反射机制的深入理解和多层复合策略的采用,基于CLCN薄膜的 $g_{lum}$ 值目前已超过1.8,接近理论最大值

2.0。有些体系量子产率已提升到80%以上,发光颜色从单一的蓝色或绿色拓展到全色域,特别是白色CPL的实现为多色显示应用提供了重要的实验基础;发光寿命从ns级荧光拓展到ms级磷光,实现了时间分辨和多模式信息编码。

在应用探索方面,防伪与信息加密是目前CLCN薄膜CPL材料最成熟的应用方向。部分体系的多模式和时间分辨防伪技术已接近实用化水平。在AR/VR近眼显示、3D柔性显示、成像及传感、高端防伪和加密技术领域的应用尚处于早期阶段,但已显示了其巨大的应用潜力。

### 7.2 当前面临的挑战

基于CLCN薄膜的CPL材料要走向实际应用,仍面临若干关键挑战。在染料选择方面,一些掺杂染料在紫外光照下可能导致光漂白或副反应;在材料设计方面,超高 $g_{lum}$ 值的可控制备依赖于反射谱带与发射谱带的精确匹配(偏差 $<5\text{ nm}$ ),对材料制备的批次一致性要求极高;多色或白光发射的实现仍需更精细的材料设计;动态响应的稳定性有待提高,现有报道的循环测试仅限于10-20次,环境稳定性方面的测试数据还不完善。

在制备工艺方面,大面积均匀制备技术仍需突破;图案化薄膜的分辨率与复杂度的平衡是该领域的技术瓶颈;多层复合的界面工程需要进一步优化。在产业化方面,手性掺杂剂和部分发光材料的成本仍然偏高;含铅钙钛矿组分带来的环境污染问题限制了应用场景;将CLCN薄膜与现有光电器件集成以实现电致CPL的路线仍在探索中。

### 7.3 未来发展方向

在基于CLCN薄膜的CPL材料开发方面,未来可聚焦以下几个方向:1)面向具体应用场景的实际需求,开发多功能CPL材料。例如,能对温度、pH和生物分子等多重外部刺激作出智能响应的CPL材料,在生物传感和智能防伪中有现实需求;在近红外波段兼具高量子产率和高 $g_{lum}$ 值的CPL材料,对光学成像和光通信领域都具有实用价值。2)构建多尺度理论模型,揭示聚合物薄膜材料中CPL的产生和放大机制,为材料设计提供理论支撑。3)将基于CLCN薄膜的CPL材料集成到AR/VR、OLED等终端器件中,解决从材料到终端产品应用转化落地的难题。4)利用机器学习预测新型手性掺杂剂的HTP值、推断染料与液晶的

相容性并优化聚合条件。该策略有望加快材料筛选,但预测结果仍需系统的实验验证来确认可靠性。5)响应国家“双碳”目标,研发水相加工、无溶剂加工、低温快速加工等绿色制备工艺,降低能

耗,推动产业可持续发展。总之,将理论模拟用于指导材料设计,性能提升来支撑器件集成,绿色工艺贯穿始终;各环节需协同推进,将实验室基础研究真正转化为产业化应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHANG X, XU Y, VALENZUELA C, *et al.* Liquid crystal-templated chiral nanomaterials: From chiral plasmonics to circularly polarized luminescence [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1):223.
- [ 2 ] TAMAOKI N. Cholesteric liquid crystals for color information technology [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(15):1135 - 1147.
- [ 3 ] HOEKSTRA D C, VAN DER LUBBE B, BUS T, *et al.* Wavelength-selective photopolymerization of hybrid acrylate-oxetane liquid crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(19):10935 - 10941.
- [ 4 ] 唐剑,李秉毅. 圆偏振发光聚合物材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2024, 44(5):59 - 65.  
TANG J, LI B. Advances on circularly polarized luminescent polymer materials and their applications [J]. *Modern Chem. Ind.*, 2024, 44(5):59 - 65. (in Chinese)
- [ 5 ] ZENG Q, LI Y, LIU W, *et al.* Single-layered cholesteric liquid crystal polymer network film with two overlapped patterns [J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2026, 8(3):2290 - 2298.
- [ 6 ] YIN K, XIONG J, HE Z, *et al.* Patterning liquid-crystal alignment for ultrathin flat optics [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(49):31485 - 31489.
- [ 7 ] WU Y, LIU Y, BI R, *et al.* Recent advances in cholesteric liquid crystal elastomers: Fabrication, functionalization, and applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(32):e4653597.
- [ 8 ] KIZHAKIDATHAZHATH R, GENG Y, JAMPANI V S R, *et al.* Facile anisotropic deswelling method for realizing large-area cholesteric liquid crystal elastomers with uniform structural color and broad-range mechanochromic response [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(7):1909537.
- [ 9 ] 王瑞文,季洪汉,史永宏,等. 高效圆偏振发光材料的创制和多维应用 [J]. *化学进展*, 2026, 38(4):615 - 635.  
WANG R, JI H, SHI Y, *et al.* Creation and multidimensional applications of high-efficiency circularly polarized luminescent materials. [J]. *Prog. Chem.* 2026, 38(4):615 - 635. (in Chinese)
- [ 10 ] SHANG Y, LONG T, LIU J, *et al.* Recent advances in patterned bio-inspired cholesteric liquid crystals: Fabrication, stimuli-responsive mechanisms, and smart optical applications [J]. *Mater. Horiz.*, 2026, 13(10):4773 - 4802.
- [ 11 ] 赵姗姗,庄涛涛. 基于圆偏振发光材料的应用探索 [J]. *中国科学:化学*, 2024, 54(8):1145 - 1152.  
ZHAO S, ZHUANG T. Advancing circularly polarized luminescence materials for practice. *Sci. Sin. Chim.* 2024, 54(8):1145 - 1152. (in Chinese)
- [ 12 ] RICHARDSON F S, RIEHL J P. Circularly polarized luminescence spectroscopy [J]. *Chem. Rev.*, 1977, 77(6):773 - 792.
- [ 13 ] RIEHL J P, RICHARDSON F S. Circularly polarized luminescence spectroscopy [J]. *Chem. Rev.*, 1986, 86(1):1 - 16.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] FENG Z, LI J, YANG P, *et al.* Dynamic multimodal information encryption combining programmable structural coloration and switchable circularly polarized luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1):2264.
- [ 16 ] ZHOU Q, YUAN W, LI Y, *et al.* [5]helicene based  $\pi$ -conjugated macrocycles with persistent figure-eight and Möbius shapes: Efficient synthesis, chiral resolution and bright circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(5):e202417749.
- [ 17 ] XIE Y, ZENG S, HUANG W, *et al.* Amplifying circularly polarized luminescence with high dissymmetry factor over  $10^{-2}$  based on robust point chirality triptycene derivatives [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(36):e202511414.
- [ 18 ] LI J, MA Z, YU R, *et al.* Precise synthesis of donor - acceptor [17]helicenes exhibiting circularly polarized emission

- [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(20):e25399.
- [19] YUAN L, MAO D, YAN Z P, *et al.* Controlling of circularly polarized luminescence via modulating the angle between transition electric and magnetic dipole moments [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(22):2421020.
- [20] LUNKLEY J L, SHIROTANI D, YAMANARI K, *et al.* Extraordinary circularly polarized luminescence activity exhibited by cesium tetrakis(3-heptafluoro-butylryl-(+)-camphorato) Eu(III) complexes in EtOH and CHCl<sub>3</sub> solutions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(42):13814 – 13815.
- [21] JIANG S, KOTOV N A. Circular polarized light emission in chiral inorganic nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 35(34):e2108431.
- [22] LIU Y, ZHANG X, XU X, *et al.* Simultaneous boosting of second harmonic generation and circularly polarized luminescence in chiral hybrid metal halides through enhanced octahedral distortion [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(32):e202510579.
- [23] ZHANG C, YAN Z P, DONG X Y, *et al.* Enantiomeric mof crystals using helical channels as palettes with bright white circularly polarized luminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(38):e2002914.
- [24] DU C, ZHU X, YANG C, *et al.* Stacked reticular frame boosted circularly polarized luminescence of chiral covalent organic frameworks [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 61(28):e202113979.
- [25] CHEN H, GU Z G, ZHANG J. Chiral-induced ultrathin covalent organic frameworks nanosheets with tunable circularly polarized luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(16):7245 – 7252.
- [26] WANG Q, XU H, QI Z, *et al.* Dynamic near-infrared circularly polarized luminescence encoded by transient supramolecular chiral assemblies [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(32):e202407385.
- [27] ZHANG G, BAO Y, MA H, *et al.* Precise modulation of circularly polarized luminescence via polymer chiral co-assembly and contactless dynamic chiral communication [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(17):e202401077.
- [28] HE Y, LIN S, GUO J, *et al.* Circularly polarized luminescent self-organized helical superstructures: From materials and stimulus-responsiveness to applications [J]. *Aggregate*, 2021, 2(6):e141.
- [29] WU Y, LI M, ZHENG Z, *et al.* Liquid crystal assembly for ultra-dissymmetric circularly polarized luminescence and beyond [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(24):12951 – 12966.
- [30] GONG Z L, LI Z Q, ZHONG Y W. Circularly polarized luminescence of coordination aggregates [J]. *Aggregate*, 2022, 3(5):e177.
- [31] SANG Y, HAN J, ZHAO T, *et al.* Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: Generation, amplification, and application [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(41):1900110.
- [32] LIU B-H, ZONG Y, LIU N, *et al.* Advances in self-assembly-based circularly polarized luminescent materials [J]. *Sci. China Chem.*, 2024, 67(10):3247 – 3257.
- [33] ZHONG H, GAO X, ZHAO B, *et al.* “Matching rule” for generation, modulation and amplification of circularly polarized luminescence [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2024, 57(8):1188 – 1201.
- [34] SHI H, CONGER B M, KATSIS D, *et al.* Circularly polarized fluorescence from chiral nematic liquid crystalline films: Theory and experiment [J]. *Liq. Cryst.*, 1998, 24(2):163 – 172.
- [35] YANG X, JIN X, ZHAO T, *et al.* Circularly polarized luminescence in chiral nematic liquid crystals: Generation and amplification [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(13):4821 – 4832.
- [36] FU K, ZHENG S, LIU G. Dynamic modulation of circularly polarized luminescence in cholesteric liquid crystal systems: Mechanisms, strategies, and beyond [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(36):e74334.
- [37] LIU S, LIU X, WU Y, *et al.* Circularly polarized perovskite luminescence with dissymmetry factor up to 1.9 by soft helix bilayer device [J]. *Matter*, 2022, 5(7):2319 – 2333.
- [38] ZHENG H, LI W, LI W, *et al.* Uncovering the circular polarization potential of chiral photonic cellulose films for photonic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(13):1705948.
- [39] BISOYI H K, LI Q. Liquid crystals: Versatile self-organized smart soft materials [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(5):4887 – 4926.
- [40] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(23):2486 – 2489.
- [41] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Phys. Rev. Lett.*,

- 1987, 58(20):2059 – 2062.
- [ 42 ] ZHANG W, FROYEN A A F, SCHENNING A P H J, *et al.* Temperature-responsive photonic devices based on cholesteric liquid crystals [J]. *Adv. Photonics Res.*, 2021, 2(7):2100016.
- [ 43 ] XIAO Y, ZHANG J, YE Y, *et al.* Tripling optical efficiency of pancake optics for virtual reality displays [J]. *Crystals*, 2025, 15(1):49.
- [ 44 ] YAN J, OTA F, JOSE B ASAN, *et al.* Chiroptical resolution and thermal switching of chirality in conjugated polymer luminescence via selective reflection using a double-layered cell of chiral nematic liquid crystal [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(2):1604529.
- [ 45 ] BROER D J, BOVEN J, MOL G N, *et al.* In-situ photopolymerization of oriented liquid-crystalline acrylates, 3 [J]. *Makromol. Chem.*, 1989, 190(9):2255 – 2268.
- [ 46 ] WHITE T J, BROER D J. Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(11):1087 – 1098.
- [ 47 ] LI X J, SHEN Y H, LIU K R, *et al.* Recyclable CPL switch regulated by using an applied dc electric field from chiral nematic liquid crystals (N\*-LCs) [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(10):2954 – 2961.
- [ 48 ] LU X, ZHOU Z, NI B, *et al.* Tuning the circularly polarized luminescence of polymer-stabilized cholesteric liquid crystal films using chiral dopants [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(21):8246 – 8253.
- [ 49 ] YANG N, ZHAO J, LIU W, *et al.* Cholesteric liquid crystal polymer networks doped with an axially chiral fluorescent dye: Circularly polarized luminescence and anti-counterfeiting applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(2):2402128.
- [ 50 ] NI B, LI Y, LIU W, *et al.* Circularly polarized luminescence from structurally coloured polymer films [J]. *Chem. Commun.*, 2021, 57(22):2796 – 2799.
- [ 51 ] LU L, ZHAO J, LIU W, *et al.* Control the handedness of CPL using a cholesteric liquid crystal elastomer film [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 230:112341.
- [ 52 ] GAO R, ZONG Y, LI T, *et al.* Three-dimensional supramolecular polymer frameworks with precisely tunable and large apertures for enzyme encapsulation [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2026, 37(1):111582.
- [ 53 ] WEI W, FAROOQ M A, XIONG H. Cholesteric liquid crystalline polyether with broad tunable circularly polarized luminescence [J]. *Langmuir*, 2021, 37(40):11922 – 11930.
- [ 54 ] XU L, SHI F, ZHAO J, *et al.* Circularly polarized luminescence of cholesteric liquid crystal polymer networks with a europium(III) complex as an emitter [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(12):15242 – 15250.
- [ 55 ] GAO R-T, KANG S-M, ZONG Y, *et al.* Polymer frameworks with controllable pore size and chirality for enantioseparation of racemates with different sizes and chiralities [J]. *CCS Chem.*, 2026, 8(8):4137 – 4148.
- [ 56 ] GAO R-T, MA Y-Y, XU Y, *et al.* Eugenol-based optically active helical polymers: From controlled synthesis to post-polymerization modification and chiral recognition [J]. *Sci. China Mater.*, 2026, 69(5):2574 – 2582.
- [ 57 ] GUO Y, ZHAO J, WU L, *et al.* Structural coloured epoxy resin patterns prepared using thermochromic epoxy liquid crystal mixtures [J]. *New J. Chem.*, 2024, 48(10):4598 – 4605.
- [ 58 ] ZHANG X, LI L, CHEN Y, *et al.* Mechanically tunable circularly polarized luminescence of liquid crystal-templated chiral perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(22):e202404202.
- [ 59 ] LIGON S C, HUSAR B, WUTZEL H, *et al.* Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(1):557 – 589.
- [ 60 ] MATSUMORI M, TAKAHASHI A, TOMIOKA Y, *et al.* Photoalignment of an azobenzene-based chromonic liquid crystal dispersed in triacetyl cellulose: Single-layer alignment films with an exceptionally high order parameter [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(21):11074 – 11078.
- [ 61 ] XU T, LI H, LIU W, *et al.* Circularly polarized luminescence from cholesteric organic-inorganic hybrid silica films [J]. *Dyes Pigm.*, 2022, 200:110121.
- [ 62 ] LIU X, WU L, LI Y, *et al.* A photoisomerizable chiral dopant for fast and precise controlling the reflection band of the elen film [J]. *Chem. Asian J.*, 2025, 20(18):e00312.
- [ 63 ] MENG X, LIN S, GUO J. Chiral fluorescent photoswitches: Coupling of chirality and fluorescence into photoswitches for photonic applications [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2025, 58(16):2586 – 2599.

- [ 64 ] LI Z, LAN R, BAO J, *et al.* Tunable circularly polarized luminescence with a high dissymmetry factor emitted from luminogen-bonded and electrically controlled polymer-stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(6):8490 – 8498.
- [ 65 ] SHI F, HAN F, ZHANG W, *et al.* Color-tunable circularly polarized luminescence from liquid crystalline polymer networks [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 222:111910.
- [ 66 ] MEI J, LEUNG N L, KWOK R T, *et al.* Aggregation-induced emission: Together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21):11718 – 11940.
- [ 67 ] ZHANG W, NI B, LI H, *et al.* Circularly polarized luminescence from oriented polymer films doped with a tetraphenylethylene-based conjugated oligomer [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(14):5471 – 5477.
- [ 68 ] YU F, LIU S, LIU X, *et al.* Circularly polarized perovskite luminescence in composite films with high flexibility and stability [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(21):2400411.
- [ 69 ] YANG X F, ZHOU M H, WANG Y F, *et al.* Electric-field-regulated energy transfer in chiral liquid crystals for enhancing upconverted circularly polarized luminescence through steering the photonic bandgap [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(24):2000820.
- [ 70 ] XU L, LI Y, LIU W, *et al.* Upconversion circularly polarized luminescence of cholesteric liquid crystal polymer networks with NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm UCNPs [J]. *Mater. Horiz.*, 2024, 11(24):6455 – 6462.
- [ 71 ] 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.
- [ 72 ] ZHANG W, GUAN P, ZHAO J, *et al.* Circularly polarized room-temperature phosphorescence from dye-doped cholesteric liquid crystalline polymer networks [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2025, 16(3):725 – 730.
- [ 73 ] ZHANG R, ZHONG H, YANG K, *et al.* Energy transfer for constructing circularly polarized luminescence materials: Recent progress and future prospects [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 35(11):2417308.
- [ 74 ] GUAN P, YU S, YANG Y, *et al.* Efficient long-lived circularly polarized luminescence from cholesteric liquid crystalline polymer networks [J]. *Chem. Commun.*, 2025, 61(88):17133 – 17136.
- [ 75 ] GUAN P, SHI F, XU C, *et al.* Tunable circularly polarized afterglow from cholesteric liquid crystalline polymer networks [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2025, 16(39):10142–10148.
- [ 76 ] LIAN T, YU R, LIU W, *et al.* Reflection-influenced circularly polarized luminescence in dye-embedded polymer-stabilized cholesteric liquid crystal films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(32):10993 – 11000.
- [ 77 ] XU L, LEI H, LI Z, *et al.* Circularly polarized luminescence with large dissymmetry factors based on perovskite and cholesteric liquid crystal polymer network film [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(15):7544 – 7549.
- [ 78 ] XU L, LU R, WANG T, *et al.* Broadband circularly polarized luminescence with a high dissymmetry factor [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(31):15923 – 15931.
- [ 79 ] LUO J, LI Y, LI H, *et al.* Ultrastrong circularly polarized luminescence triggered by the synergistic effect of chiral co-assembly and selective reflective cholesteric liquid crystal film [J]. *ACS Materials Lett.*, 2024, 6(7):2957 – 2963.
- [ 80 ] YANG D K, MI X D. Modelling of the reflection of cholesteric liquid crystals using the Jones matrix [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2000, 33(6):672 – 676.
- [ 81 ] CHRISTOU M A, PAPANICOLAOU N C, POLYCARPOU A C. Modeling the reflection from cholesteric liquid crystals using modal analysis and mode matching [J]. *Phys. Rev. E*, 2012, 85(3):031702.
- [ 82 ] 任天洪, 郭金宝. 胆甾相液晶弹性体的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2023, 38(12):1615 – 1630.  
REN T, GUO J. Recent progress on cholesteric liquid crystal elastomer [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Dis.* 2023, 38(12):1615 – 1630. (in Chinese)
- [ 83 ] GUI R, ZHONG L, LIU W, *et al.* Mechanochromic Mn<sup>II</sup>-TPU/CLCE composite films for tunable circularly polarized luminescence and anti-counterfeiting [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1348:143533.
- [ 84 ] YANG Y, ZHANG X, VALENZUELA C, *et al.* High-throughput printing of customized structural-color graphics with circularly polarized reflection and mechanochromic response [J]. *Matter*, 2024, 7(6):2091 – 2107.
- [ 85 ] LIU C, LIU L, SONG Y, *et al.* Color-tunable circularly polarized room-temperature phosphorescence by intermolecular phosphorescence resonance energy transfer in a chiral co-assembled liquid crystal polymer network [J]. *J. Phys. Chem.*

*Lett.* , 2025, 16(36):9568 – 9576.

- [ 86 ] YAN J, LI Y, LIU W, *et al.* Formaldehyde sensing of polymer films based on fluorescence and circularly polarized luminescence [J]. *New J. Chem.* , 2026, 50(19):8492 – 8497.
- [ 87 ] ZHAN X, XU F F, ZHOU Z, *et al.* 3D laser displays based on circularly polarized lasing from cholesteric liquid crystal arrays [J]. *Adv. Mater.* , 2021, 33(37):2104418.



刘玮(1981-),女,山东泗水人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事功能发光染料、手性超分子组装和手性液晶体系的圆偏振发光材料的研究。

E-mail: weiliu@suda.edu.cn



杨永刚(1971-),男,黑龙江齐齐哈尔人,博士,教授,博士生导师,主要从事超分子组装、单手螺旋纳米材料和手性液晶的研究。

E-mail: ygyang@suda.edu.cn