

手性杂化金属卤化物非线性光学材料

王钰瑄, 陈铭晖*, 徐加良*

(南开大学 材料科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 非线性光学是现代光学发展的核心驱动力,而二次谐波产生(SHG)作为最经典的非线性光学过程,对材料的非中心对称结构提出了严苛要求。手性杂化金属卤化物材料兼具结构可调、手性本征与优异光电性能,为突破传统无机SHG材料非线性系数小、有机SHG材料稳定性差的局限提供了新平台。本综述从非线性光学的基本原理与性能指标出发,系统总结了手性杂化金属卤化物在非线性光学研究进展。重点论述了材料的合成调控-表征分析等内容。最后,分析了当下材料开展应用制备的现状与挑战,并展望了未来发展方向。

关键词: 非线性光学; 手性杂化金属卤化物材料; SHG; 分子工程

中图分类号: O436

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260258

CSTR: 32170.14.CJL.20260258

Chiral Hybrid Metal Halide Nonlinear Optical Materials

Wang Yuxuan, Chen Minghui*, Xu Jialiang*

(School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

* Corresponding Authors, E-mail: chenminghui@nankai.edu.cn; jialiang.xu@nankai.edu.cn

Abstract: Nonlinear optics serves as a core driving force for the development of modern optics. Second harmonic generation (SHG), as the most classic nonlinear optical process, imposes stringent requirements on the non-centrosymmetric structure of materials. Chiral hybrid metal halide materials, which combine structural tunability, intrinsic chirality, and excellent optoelectronic properties, provide a new platform to overcome the limitations of traditional SHG materials. This review starts from the fundamental principles and performance metrics of nonlinear optics, and systematically summarizes the research progress of chiral hybrid metal halide materials in nonlinear optics. It focuses on the synthesis, regulation, and characterization of these materials. Finally, the current status and challenges in the application and fabrication of chiral perovskite materials are analyzed, along with an outlook on future directions.

Keywords: nonlinear optics; chiral hybrid metal halide materials; second harmonic generation (SHG); molecular engineering

1 引言

非线性光学(nonlinear optics, NLO)是指在强光场作用下,介质极化强度与外加电场强度之间偏离线性关系的一类光学现象^[1]。作为现代光学的重要分支,NLO不仅为超快光学、量子光学和集成光子学等前沿领域提供了重要物理基础,也在激光制造^[2]、生物医学^[3]、国防安全^[4]等方向展现出广泛应用前景,例如激光变频^[5]、全光开关^[6]和

量子信息处理^[7]等。因此,发展高性能、可调控且适用于多场景应用的非线性光学材料,已成为光学材料研究的重要方向。

在各类非线性光学效应中,二阶非线性光学效应因其对称性要求明确、频率转换能力高效、光电响应快速以及结构-性能关联清晰而受到持续关注。二次谐波产生(second-harmonic generation, SHG)是最早被实验观测到的二阶非线性光

学效应之一,其本质为两个频率为 ω 的入射光子在非线性介质中相互作用,转化为一个频率为 2ω 的光子,即倍频效应。在电偶极近似下,SHG强度与材料二阶非线性极化率 χ^2 的模平方密切相关。因此,具有体相SHG响应的材料通常需要满足非中心对称结构要求。进一步而言,材料的宏观二阶非线性响应不仅取决于微观非线性结构单元本身的极化能力,也与其在晶体中的取向排列、相互耦合和对称性抵消密切相关。若微观偶极或非线性基元在空间中无序排列,其局域贡献可能相互抵消,从而削弱甚至消除宏观 χ^2 。因此,如何在材料中实现非中心对称组装并增强微观非线性单元的协同贡献,是设计高效SHG材料的核心问题之一。

在设计SHG材料时手性、非中心对称性与极性三者密不可分。手性指物体与其镜像无法通过旋转或平移重合的几何性质;非中心对称性指晶体结构缺乏反演对称中心,是电偶极近似下SHG产生的必要非充分条件;极性则要求结构属于10个极性点群,对应自发极化方向。三者之间相关但并非等价:手性结构一定为非中心对称结构,而非中心对称结构未必具有手性(如ZnO)或极性(如石英)。本文聚焦于兼具手性与非中心对称性的杂化金属卤化物体系,强调手性有机组分在诱导无机骨架发生非中心对称畸变、进而实现高效SHG响应中的核心作用。

SHG材料的发展可追溯至1961年Franken等在石英晶体中首次观测到二次谐波信号。此后,非线性光学材料大体可分为无机材料^[8-11]、有机材料^[12-13]以及有机-无机杂化材料等材料体系。其中,有机-无机杂化材料中的手性杂化金属卤化物因其丰富的结构维度、强光物质相互作用和可调控手性光学性质,近年来受到广泛关注。一方面,手性有机阳离子的引入可诱导无机金属卤化物骨架发生非中心对称排列或局域结构畸变,从而赋予材料显著的SHG响应;另一方面,手性结构还可进一步引入圆二色性(Circular Dichroism, CD)、圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)以及二次谐波圆二色性(SHG-CD)^[14]等手性光学效应(图S1),使其在手性识别、自旋光电子学、量子光学和集成光子器件等领域具有潜在应用价值^[15]。

随着合成策略、晶体工程和光学表征技术的

发展,手性杂化非线性光学材料取得了快速进展。2007年,Gatteschi等在混合金属草酸盐基有机-无机杂化材料中实现了显著增强的SHG响应,其效率约为尿素的1000倍^[16]。2014年,Yang等合成了由三维硼铝酸盐开放骨架与二维锌-胺配位聚合物互穿构成的有机-无机杂化材料[Zn(dap)₂][AlB₃O₁₀]^[17]。该材料表现出的SHG信号强度约为磷酸二氢钾晶体(KDP)的1/3。2018年,Xu等人通过引入手性胺作为有机组分制备新型非中心对称有机/无机混合卤化铅钙钛矿^[18]。这种新材料以纳米线形式结晶,属于非中心对称P1空间群,具有高极化比和手性非线性光学效应,为今后的光电功能性杂化钙钛矿材料工程提供了新的平台。

此后,研究重点逐渐从一般杂化非线性光学材料转向手性杂化金属卤化物体系。2022年,Xu团队提出基于非手性前体的手性诱导策略,该方法无需在配体分子中预先引入手性中心便可合成一系列手性杂化金属卤化物^[19]。2024年,Malavasi团队报道了两种具有不同结构拓扑的一维和二维手性锗碘化物,系统阐明了结构维度对手性传递、结构畸变和手性光学响应的调控作用^[20]。此后,Long^[21]、Quan^[22]、Xiong^[23]、Dai^[24]、Zhang^[25]等团队围绕无铅化、高稳定性和多功能响应开展了一系列的研究,进一步推动了该领域的发展。

总体而言,手性杂化金属卤化物因兼具结构可设计性、非中心对称性、可调电子结构及手性光学响应,已成为非线性光学材料研究前沿。然而,该领域仍面临关键问题:手性结构的引入与设计,对称性破缺的产生,晶体维度、金属中心、卤素组成及有机阳离子构型对非线性系数及稳定性的协同调控等等(图1)。本文系统梳理该领域进展,概述其结构类型、合成策略及非线性光学性能,重

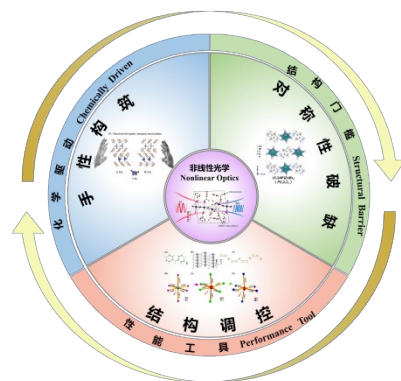


图1 本文主要内容示意图^[18, 26-28]。

Fig. 1 Schematic diagram of the main content of this paper.

点剖析微观结构、手性传递与宏观非线性响应的内在关联,最后展望材料设计与性能优化方向。

表1汇总了本文涉及的代表性手性杂化金属卤化物材料及其主要非线性光学性质。

表1 总结本文相关手性杂化金属卤化物

Table 1 A Summary of Chiral Hybrid Metal Halide Discussed in This Paper

化学式	维度	空间群	量子产率 PLQY	$g_{\text{SHG-CD}}$	参考文献
$(\text{R/S-MPEA})_{1.5}\text{PbBr}_{3.5}(\text{DMSO})_{0.5}$	2D	P1	—	1.238(p) 1.48(s) @850 nm	[18]
DMA_4MX_7 DMA = 二甲基胺 M = Sb / Bi, X = Cl / Br。	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2	—	—	[19]
$[(\text{R/S})\text{-3-aminopiperidine}]\text{PbI}_4$	1D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	—	0.21 @1064 nm, 5.4 mJ/cm ²	[31]
$(\text{R/S-BrMBA})_2\text{GeI}_4$	2D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	—	0.71 @1040 nm	[32]
$\text{P/M-(rac-BrMBA)}_2\text{GeI}_4$	2D	P2 ₁	—	0.83 @880 nm	[32]
$\text{DMA}_4(\text{Bi}_{0.486}\text{In}_{0.511}\text{Sb}_{0.003})\text{Cl}_7$ MBA = α -甲基苄胺	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2	82.8%	0.86 @1040 nm	[37]
$\text{DMA}(\text{R/S-MBA})_2(\text{Bi}_{0.634}\text{In}_{0.362}\text{Sb}_{0.004})\text{Cl}_6$ [DASH] Cd_2Cl_6	0D	C2	98.9%	0.76 @1040 nm	[37]
[DASH] ²⁺ = 质子化的 4-N,N-二甲基氨基-4'- -N'-甲基-苄鎓阳离子	1D	P2 ₁	—	—	[49]
$(\text{R/S-PCA})_4\text{Cu}_2\text{PbBr}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ PCA = 3-哌啶甲酸	2D	C2	—	—	[58]
$(\text{R/S-PCA})_3\text{Pb}_2\text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	—	—	[58]
$\text{DMA}_4[\text{InCl}_6]\text{Cl}$	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2	80.9%	—	[60]
$\text{DMA}_4[\text{InCl}_6]\text{Br}$	0D	P2 ₁ 2 ₁ 2	80.9%	1.56 @1040 nm	[60]
$(\text{R/S-BrsBA})_2\text{PbBr}_4$ BrsBA = 4-溴-2-丁基胺	2D	P2 ₁	—	0.64 @840 nm	[62]

2 SHG 相关原理及关键性指标

在手性杂化金属卤化物的非线性光学性质研究中,SHG 和 SHG-CD 是最核心的表征手段。SHG 不仅反映晶体空间群和非中心对称排列,也与无机金属卤化物多面体畸变、有机阳离子取向、有机-无机相互作用以及晶体维度等因素密切相关。SHG-CD 通过比较材料在左、右旋圆偏振基频光激发下产生的倍频信号差异,反映手性晶体对不同旋向光场的非线性选择性响应。值得注意的是, $g_{\text{SHG-CD}}$ 的实测值高度依赖于具体的实验条件,主要包括:激发波长、样品厚度、测试构型。此外,晶体取向、基底效应及激光脉冲参数等因素也会 $g_{\text{SHG-CD}}$ 产生影响。所以在比较不同材料的 $g_{\text{SHG-CD}}$ 必须结合其完整的实验参数进行综合分析,而非仅凭数值大小评判材料的手性光学响应优劣^[14]。

为了更直观地量化 SHG 对圆偏振激发光的选择性响应,通常使用 SHG-CD 不对称因子 $g_{\text{SHG-CD}}$ 进行表征,其表达式为:

$$g_{\text{SHG-CD}} = 2 \frac{I_{\text{SHG}}^L - I_{\text{SHG}}^R}{I_{\text{SHG}}^L + I_{\text{SHG}}^R} \quad (1)$$

其中 I_{SHG}^L 和 I_{SHG}^R 分别表示左旋和右旋圆偏振基频光激发下产生的 SHG 强度。该因子的理论范围为 -2 到 +2,绝对值越大表示材料对圆偏振光的非线性响应选择性越强;其正负号则反映材料对不同旋向圆偏振光的响应偏好。

3 手性杂化金属卤化物非线性光学材料的制备策略

3.1 手性结构设计

手性结构的构筑是获得手性杂化金属卤化物非线性光学响应的前提。在手性引入的同时往往会引入对称性破缺,进而形成宏观的非中心对称结构,故选择合适的手性引入策略可以有效地构筑具有非线性光学性质的手性杂化金属卤化物^[29]。目前,直接引入手性有机阳离子是构筑手性杂化金属卤化物最常用的方法。该策略设计直观、合成路径相对明确、对映体来源清晰;但也存在手性配体种类有限、部分配体合成复杂、结构调控受限等问题。近年来,研究者进一步发现,分子手性不仅可以通过共价结构直接引入,也可借助氢键、静电作用、空间位阻、 π - π 相互作用和偶极

耦合等非共价相互作用传递至原本非手性的无机结构单元^[30]。与此同时,无机金属卤化物骨架通常具有较强的光吸收能力、可调带隙、较高载流子迁移率以及显著的自旋-轨道耦合效应,能够弥补有机手性组分在光电响应方面的不足,从而提升材料整体的光学与NLO性能。

以下讨论了几种手性杂化金属卤化物中不同的手性结构构筑策略:

3.1.1 手性阳离子直接引入

手性阳离子直接引入是构筑手性杂化金属卤化物最直接、最可靠的策略之一。其基本思路是将非手性的无机金属卤化物骨架与手性有机阳离子组装,通过氢键、空间位阻和有机-无机界面耦合等相互作用,将有机阳离子的手性信息传递至无机骨架中。该过程可诱导金属卤化物多面体发生扭曲、旋转或螺旋排列,从而实现晶体整体手性的放大,并进一步形成具有NLO活性的非中心对称结构。

例如,2021年,Luo等通过直接引入手性阳离子(R/S)-3-氨基哌啶,通过降温结晶法生长出大尺寸单晶(图2)^[31]。在该结构中,手性有机阳离子通过N-H...I氢键与无机铅碘骨架相互作用,诱导无机结构单元形成螺旋排列,得到晶体均结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 。

3.1.2 手性结构自发产生

除直接引入手性阳离子外,手性结构也可于非手性或外消旋环境中自发产生:体系自宏观无

手性偏向的初始状态出发,经成核与晶体生长阶段形成特定手性结构单元,并通过分子识别、晶格匹配及协同堆积等作用实现手性放大与固定,最终获得单一手性取向的晶体。该现象与自发拆分、手性放大及对映体选择性结晶密切相关,为从非手性或外消旋前体构筑手性杂化金属卤化物提供了重要途径。

3.1.2 手性结构自发产生

除直接引入手性阳离子外,手性结构也可于非手性或外消旋环境中自发产生:体系自宏观无手性偏向的初始状态出发,经成核与晶体生长阶段形成特定手性结构单元,并通过分子识别、晶格匹配及协同堆积等作用实现手性放大与固定,最终获得单一手性取向的晶体。该现象与自发拆分、手性放大及对映体选择性结晶密切相关,为从非手性或外消旋前体构筑手性杂化金属卤化物提供了重要途径。

例如,Liu团队以rac-BrMBA外消旋有机阳离子构筑 $(rac\text{-BrMBA})_2\text{GeI}_4$ 体系,观察到结晶过程中发生自发手性拆分^[32]。该材料中, Ge^{2+} 的 $4s^2$ 孤对电子具有显著的立体化学活性,诱导 GeI_6 结构单元产生偏心位移与局域畸变。成核及生长阶段,有机阳离子与无机骨架间相互作用使该偏移与畸变得以传递、放大,最终随机析出相反手性的P型和M型晶体。

3.1.3 超分子模板化设计

超分子模板化设计是调控手性杂化金属卤化物结构对称性与晶体维度的有效策略。该方法利用具有特定尺寸、构型及识别位点的分子或离子作为模板,通过氢键、离子-偶极相互作用、主客体识别、静电作用或空间限域效应,引导有机阳离子与无机骨架进行结构重组。

例如,Quan团队将冠醚作为对称性破缺分子模板,利用冠醚与钙钛矿阳离子组分之间的强氢键相互作用,选择性地提取并引导钙钛矿前驱体自组装成超分子晶体^[33]。此外,冠醚空腔尺寸与有机阳离子 MA^+ 的匹配程度可决定晶体对称性:18-冠-6尺寸匹配,形成对称性较高的复合物,结晶于中心对称空间群 $P2_1/n$ (图3e);而15-冠-5或12-冠-4因尺寸失配产生局域非对称畸变,结晶于非中心对称空间群 $P2_12_12_1$ (图3f)。该研究揭示超分子模板化设计可将分子尺度构型差异转化为晶体尺度对称性破缺,进而实现材料的NLO功能调控。

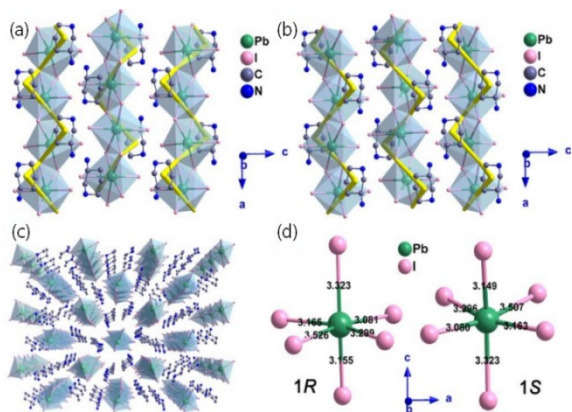


图2 [(R/S)-3-aminopyridine] PbI_4 晶体结构^[31]。(a) 1R在298 K下的晶体结构。(b) 1S在200 K下的晶体结构。(c) 1R的堆积骨架视图。(d) 1R和1S的碘化铅八面体 $[\text{PbI}_6]^{2-}$ 。

Fig. 2 Crystal structures of [(R/S)-3-aminopiperidinium] PbI_4 . (a) Crystal structure of 1R at 298 K. (b) Crystal structure of 1S at 200 K. (c) Packing framework view of 1R. (d) Lead iodide octahedra $[\text{PbI}_6]^{2-}$ of 1R and 1S.

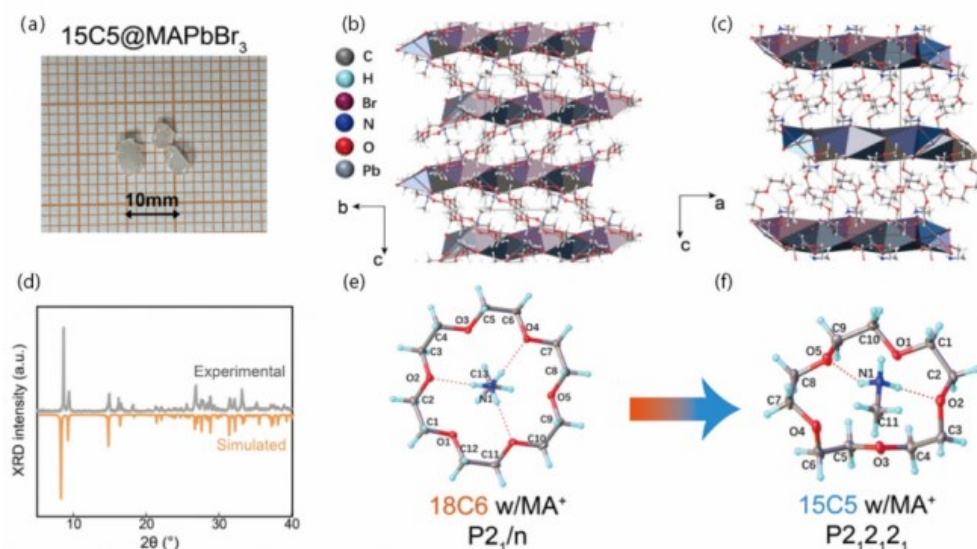


图3 15C5@MPB 和 18C6@MPB 杂化化合物的结构^[33]。(a) 15C5@MPB 的单晶。(b) 18C6@MPB 和 (c) 15C5@MPB 的 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 链(沿 a 轴向下观察)。(d) 15C5@MPB 的实验和计算粉末 X 射线衍射图谱。(e) 18C6@MPB 和 (f) 15C5@MPB 的有机部分描述了冠醚的畸变和冠醚与 $\text{MA}^+(\text{CH}_3-\text{NH}_3^+)$ 之间的氢键相互作用。

Fig.3 Structure of the 15C5@MPB and 18C6@MPB hybrid compounds.(a) Single crystal of 15C5@MPB. (b) 18C6@MPB and (c) 15C5@MPB as $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ chains (viewed along the a-axis). (d) Experimental and calculated Powder X-ray Diffraction Pattern patterns of 15C5@MPB (e) 18C6@MPB and (f) 15C5@MPB organic moieties depict crown ether distortion and hydrogen-bonding interactions between the crown ethers and $\text{MA}^+(\text{CH}_3-\text{NH}_3^+)$.

3.1.4 远程手性转移调控

远程手性转移是近年来发展起来的一类新型手性调控策略。该策略利用手性分子在晶体表面或界面处的锚定作用,通过配位键、氢键、静电作用或离子-偶极相互作用,将手性信息传递至无机金属卤化物骨架。该策略能够在不显著改变主体晶体组成和晶格结构的前提下,引入手性光学响应,为调控杂化金属卤化物的手性和 NLO 性质提供了新的思路。

例如,2025 年, Milić 与 Zhu 团队进一步分析了“远程手性转移”的概念,表明手性分子仅通过表面/界面作用即可诱导材料产生手性光学活性^[34]。该研究选用 R/S-1,1'-联萘-2,2'-二基磷酸氢酯作为界面手性源,其磷酸基团与材料表面 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 等金属阳离子发生配位及静电作用,破坏钙钛矿原本的对称性,进而诱导钙钛矿。该策略表明表面和界面工程同样可作为诱导对称性破缺、增强手性光学响应及拓展材料功能的有效途径。

3.2 对称性破缺引入

对于手性杂化金属卤化物 NLO 材料而言,仅实现手性引入并不足以保证其具有显著的二阶 NLO 响应。根据电偶极近似下的对称性选择定则,体相 SHG 响应要求材料具有非中心对称结

构。因此,如何将分子或局域尺度的不对称性传递至晶体尺度,并最终形成宏观非中心对称结构,是手性杂化金属卤化物 NLO 材料设计中的关键问题。

实现对称性破缺除了可以通过手性配体直接调控,还可以通过手性组分诱导调控、不对称配位环境构筑等方式,在分子组装、成核和晶体生长过程中引入方向性相互作用,使原本可能相互抵消的局域偶极、结构畸变或手性排列转化为长程有序的非中心对称结构。根据对称性破缺来源的不同,常见设计策略可概括为以下几类。

3.2.1 手性组分诱导调控

手性有机组分本身的构型特征对晶体对称性破缺具有重要影响。常见手性源可大致分为以下几种:中心手性(手性碳阳离子)通过不对称氢键诱导无机八面体键长/键角畸变并结晶于 Sohncke 群,调节畸变程度可放大 CPL 的圆偏振发光不对称因子 g_{lum} ^[35];轴手性(旋转受限构象)通过立体作用力引入方向性扭曲和极性轴,目前仍处于有待开拓的状态;螺旋手性主要是无机骨架通过自发对称性破缺形成螺旋扭转而后结晶,实现高效的手性转移^[36]。

2025 年, Xu 团队提出并验证了一种基于单一

手性试剂的可逆双模式手性诱导策略,通过“晶格内组装”和“晶格外诱导”两种方式实现了手性光学性质的调控与反转^[37]。该工作以 R-或 S- α -甲基苄胺 (MBA) 作为手性源,并通过调控溶剂环境改

变手性诱导方式。在不加入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的条件下, MBA 阳离子直接进入晶格并作为结构单元参与组装,实现了从晶体内部调控无机骨架排列,属于内部手性诱导模式(图 4c)。

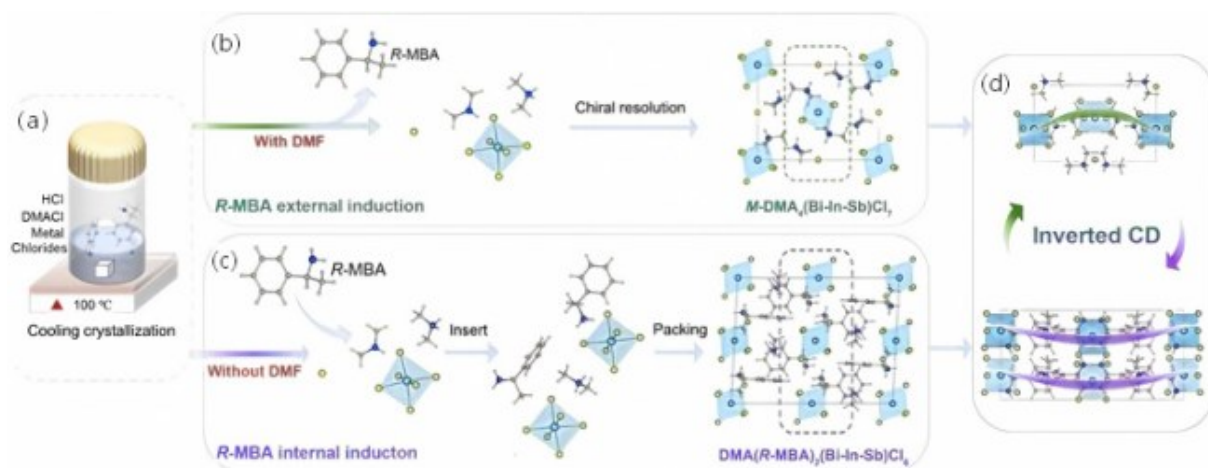


图 4 两种手性转移模式示意图^[37]。(a)杂化金属卤化物的制备。(b)外诱导法。(c)内诱导法。(d) R-MBA 外诱导和内诱导低维手性杂化金属卤化物的晶胞,俯视图,结构排列方向相反。

Fig. 4 Schematic diagrams of two chiral transfer modes.(a) Preparation of hybrid metal halides. (b) External induction method. (c) Internal induction method. (d) Unit cells of low-dimensional chiral hybrid metal halide prepared by R-MBA external and internal induction methods, top view, showing opposite structural arrangement directions.

相比之下,当体系中加入 DMF 时,DMF 的溶剂化作用会抑制 MBA 进入最终晶格,但 MBA 仍可在结晶界面形成手性微环境,并通过氢键等相互作用诱导产物形成特定螺旋堆积结构。例如, R-MBA 可诱导形成富 M 构型的晶体,对应外部手性诱导模式(图 4b)。

3.2.2 不对称配位环境构筑

除有机手性组分外,无机金属卤化物骨架本身也可成为对称性破缺的重要来源。通过引入具有立体化学活性孤对电子的金属中心,或利用空间位阻、有机阳离子定向排列等因素,可使金属中心处于不对称配位环境中,从而从无机结构单元层面打破反演对称性。

例如,Zhang 等人在二维锗基杂化金属卤化物中,利用 Ge^{2+} 离子 $4s^2$ 孤对电子的立体化学活性结合氟化 4,4'-DFPD 阳离子的有序排列,成功诱导 $[\text{GeBr}_6]^{2-}$ 八面体产生显著的不对称配位畸变^[38]。DFT 理论计算表明,无机八面体骨架对总极化的贡献约为 $7.98 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$,占比接近一半,表明无机骨架畸变为该体系极化与对称性破缺的核心来源。

总体而言,本节从对称性破缺角度总结了手性杂化金属卤化物 NLO 材料的结构设计方法。

手性配体诱导和手性组分构型调控主要依赖有机组分向无机骨架或晶体堆积结构传递手性信息;不对称配位环境构筑则强调由无机金属中心、孤对电子效应和局域畸变直接打破反演对称性;超分子模板效应则通过主客体识别和尺寸匹配调控晶体堆积方式,实现从局域不对称到宏观非中心对称结构的转化。这些策略共同构成了 NLO 材料从分子设计到晶体工程的基本框架,也为后续提升 SHG 强度、SHG-CD 响应和器件化应用性能提供了重要基础。

4 手性杂化金属卤化物 NLO 性质的调控

手性结构的引入和非中心对称结构的构建是手性杂化金属卤化物产生 NLO 响应的基本前提。然而,要进一步获得高的非线性光学响应仍需从材料组成、晶体结构和相互作用方式等方面进行精细调控。因此,本节将从有机组分、金属中心、卤素组分、维度设计和非共价相互作用等方面,总结手性杂化金属卤化物 NLO 性质的主要调控策略。

4.1 有机组分调控

有机组分在手性杂化金属卤化物中具有多重

作用。一方面,手性有机阳离子通过氢键、静电作用、空间位阻和偶极相互作用诱导无机骨架发生畸变或非中心对称排列;另一方面,有机组分本身的电子结构、共轭长度、偶极矩和分子刚性也会影响材料的微观超极化率、晶体堆积方式以及有机-无机界面耦合。因此,调控有机阳离子的共轭体系、D-A 结构、手性构型和功能基团,是提升手性杂化金属卤化物 NLO 性能的重要途径。

4.1.1 有机组分共轭体系扩展

近年来,含扩展 π 共轭结构的有机组分已成为构筑高性能手性杂化金属卤化物 NLO 材料的重要单元。其高分子超极化率与无机单元协同组装,在非中心对称有序结构中显著增强 SHG 响应;同时,扩展共轭可调控 HOMO-LUMO 能级,与无机骨架建立强电子耦合,影响吸收边、激子行为及电荷转移,进而调控共振 NLO 性能。此外,大尺寸、刚性、平面型阳离子发挥结构导向作用,调控无机单元连接模式与堆积维度,形成低维结构,诱导量子限域与介电限域效应,增强激子局域化及自陷态发光,为调控 SHG 强度、各向异性及 SHG-CD 提供重要手段。常用共轭体系包括稠环芳烃(蒽^[39]、苝^[40]、花^[41])、噻吩/苯并噻吩衍生物^[42]、咪唑衍生物^[43-44]及吡啶^[45-46]/喹啉鎓盐^[47-48]等,其分子尺寸、刚性与平面性可调控晶体堆积,为强 NLO 响应材料提供丰富结构选择。

4.1.2 D-A 功能化构筑

在有机组分中引入 D-A 结构是提升分子超极化率 β 并增强 NLO 响应的经典策略。该结构通过构筑“推-拉”型共轭体系,引入永久偶极矩与空间位阻,协同调控无机骨架畸变与局域极化取向;有序排列的 D-A 阳离子与无机单元产生偶极耦合,促进非中心对称结构形成及 SHG 增强。同时,D-A 结构可调节 HOMO-LUMO 能隙,影响能级匹配与光激发电荷转移。该策略兼具增强微观 NLO 活性与调控界面协同极化及光物理性质的双重功能,是优化宏观 NLO 性能的有效途径。

例如,Zhong 等人通过质子化诱导氢键工程策略,对具有典型 D- π -A 结构的有机发色团 DAMS⁺(给体为二甲氨基,受体为吡啶鎓阳离子, π 桥为苯乙烯基)进行结构修饰,并与一维无机离子链 $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]_{\text{m}}^{2-}$ 紧密键合并堆叠,成功制备了具有较强的 SHG ($19 \times \text{KDP}@1064 \text{ nm}$) 和较大双折射 ($0.36@550 \text{ nm}$) 的大尺寸有机-无机金属卤化物

晶体^[49]。

4.2 金属中心调控

在手性杂化金属卤化物 NLO 材料中,金属中心的选择直接影响无机骨架的结构畸变、电子极化能力、能带组成和光学响应机制。一方面,金属中心通过高极化率、立体化学活性、孤对电子及诱导的多面体畸变,实现 NLO 响应的增强;另一方面,金属中心通过自旋-轨道耦合、d/f 电子跃迁及激子局域化等机制调控 CD、CPL 及自旋相关光电性质,实现 NLO 性能优化与多功能耦合的重要途径。以 Pb^{2+} ^[50]、 Sn^{2+} ^[51-52]、 Sb^{3+} ^[29-34] 和 Bi^{3+} ^[53-54] 等主族金属离子为例(具体内容见补充信息),其 ns^2 孤对电子在配位场中诱导偏心位移与键角畸变,该局域畸变在手性有机阳离子的不对称结构场协同作用下,可增强反演对称性破缺与二阶非线性极化响应。

值得注意的是,主族金属与过渡金属(Cu^+ / Cu^{2+} ^[55-56]、 Mn^{2+} ^[57] 等)协同构筑的双金属体系正在突破单一金属中心的功能限制,有望实现 SHG、CPL 和自旋相关响应的多功能协同。例如,Mao 团队合成了手性二维双金属溴化物 (R/S-CuPbBr) 及其纯铅对照物^[58]。施加高压后,R-CuPbBr(比纯铅晶体)光致发光强度对提升约 8 倍、SHG 增强达 44 倍。这一研究不仅表明双金属策略是调控材料性能的一条有前景的途径,同时也揭示了通过组分设计和压力调制协同优化材料性能的有效性。

4.3 卤素组分调控

在手性杂化金属卤化物中,卤素组分兼具结构构筑与界面调控功能:参与多面体形成,决定键长、键角及畸变,同时作为氢键受体介导手性传递,影响 CD、SHG 及 CPL 响应^[59]。混合卤素策略(如 Cl/Br、Br/I 或三组分)通过引入局域键长与配位环境差异,增强结构异质性与极化不对称性,实现带隙连续可调,优化光学响应匹配;重卤素体系^[54]增强自旋-轨道耦合,调控激子精细结构与自旋极化,为自旋光电子功能提供新路径。

2023 年,Xu 等人提出游离卤素取代策略,通过将晶格中游离 Cl 位点替换为 Br⁻(图 5),在不改变无机八面体配位卤素组成的前提下,实现了八面体畸变的显著增强。这一结构调控提升了材料的光学性质:带隙从 4.90 eV 红移至 4.40 eV、出现强橙光发射(PLQY 超过 80%)、SHG 强度提升约 5 倍,以及高达 1.56 的 $g_{\text{SHG-CD}}$ ^[60]。

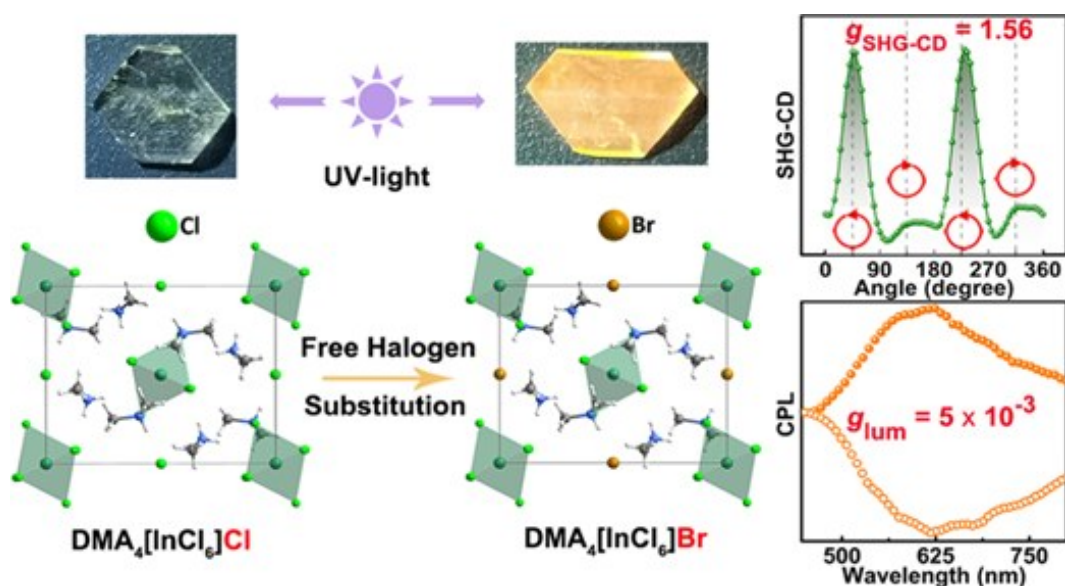


图5 游离卤素取代增强手性金属卤化物的线性和非线性光学性质^[60]。

Fig. 5 Free halogen substitution enhances the linear and nonlinear optical properties of chiral metal halides.

4.4 材料维度设计

材料维度是调控手性杂化金属卤化物 NLO 性质的重要结构参数。维度变化会显著改变无机金属卤化物骨架的连接方式、有机-无机界面比例和激子限域程度,进而影响材料的光学响应(具体内容见补充信息)。因此,通过维度工程调控材料的结构畸变、电子态局域化和光学各向异性,是提升手性杂化金属卤化物 NLO 性能的重要策略之一。

例如,2023 年 Wu 等人合成了无铅零维手性杂化铋氯化物单晶微米线阵列^[61]。手性 α -甲基苄胺阳离子通过 $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ 氢键与无机铋氯结构单元相互作用,导致 $[\text{BiCl}_6]$ 八面体发生显著畸变,使得该材料具有非中心对称结构,并呈现出宽的透过区域、优异的 SHG 转换效率和高达 0.992 的偏振比。2025 年 Li 等人报道了一维手性杂化铅溴化物单晶,该材料结晶于 P2_1 空间群^[62]。通过变温和变磁场的光致发光光谱研究,揭示了 STEs(自陷态激子)与 SHG-CD 之间存在共振增强关系。在该共振增强条件下,晶体的 $g_{\text{SHG-CD}}$ 达 0.64。

总体而言,随着材料维度由三维降低至二维、一维和零维,无机骨架的连续性逐渐减弱,而量子限域、介电限域、激子局域化和有机-无机界面效应逐渐增强。这种维度降低通常有利于增强激子相关光学响应和手性光学信号^[63],但同时也可能降低载流子迁移能力,并影响材料的相干长度、光损伤阈值和器件集成性能^[64]。因此,低维结构并

不简单地“维度越低性能越好”,而需要根据目标功能在载流子输运、激子限域、晶体对称性和光学各向异性之间进行平衡设计。

从分子设计角度看,大体积手性有机阳离子通常可通过空间位阻限制无机金属卤化物骨架在高维方向上的延伸,从而诱导低维结构形成。例如, Malavasi 团队设计并合成了双官能手性配体 (2S,2'S)-或(2R,2'R)-1,1'-氮杂二基双(丁烷-2-醇),用于制备一维手性杂化金属卤化物^[65]。由于该配体空间体积较大,在与 PbI_3 或 SnI_3 组装时,难以进入三维金属卤化物骨架的空隙中,在空间上阻断无机八面体在二维或三维方向上的连续延伸。

4.5 非共价相互作用调控

非共价相互作用在手性杂化金属卤化物的结构组装与光学性质调控中发挥关键作用。氢键、卤键、静电作用、 π - π 相互作用、离子-偶极及范德华力等弱相互作用协同决定有机组分与无机骨架的结合方式、堆积模式及局域畸变特征。其中,氢键(如 $\text{N-H}\cdots\text{X}$ 或 $\text{O-H}\cdots\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)作为最主要的作用形式,既是连接手性有机阳离子与无机单元的结构桥梁,又可诱导金属卤化物多面体发生有序扭曲、倾斜或螺旋排列,从而将手性信息有效传递至无机骨架,促进对称性破缺与宏观非中心对称结构的形成。此外,卤素-卤素与卤素- π 相互作用可强化界面刚性并调控畸变^[66], $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用在手性构象稳定中发挥独特作用^[67],

π - π 相互作用则直接参与激发态能量转移路径的调控^[68]。整体而言, 多种非共价相互作用之间协同且竞争, 根据所处环境的不同而出现不同非共价相互作用占据主导控制, 共同对晶体组装、骨架畸变、手性传递及非线性光学性能的调控发挥作用。另一方面, 非共价相互作用还可影响材料的光物理过程。强氢键网络能够限制有机阳离子的振动、转动和构象弛豫, 降低非辐射跃迁概率, 从而提高发光效率并延长激发态寿命。

例如, Guo 团队通过“异配位四面体”策略合成了两种非中心对称杂化金属卤化物, 实现了可见-红外双波段强 SHG 响应与宽带隙的协同优化^[69]。N-H $\cdots$ I 氢键 (占分子间相互作用的 74.1%) 与 π - π 堆积协同构筑了三维超分子网络, 并约束了 CdX₂S₂ 四面体的畸变构型; 同时, 这些弱相互作用决定了有机 C₅H₅NS 配体的取向角与堆积模式, 进而影响分子偶极矩的矢量叠加和极化率各向异性, 为材料优异的光学各向异性提供了结构基础。

综合来看, 有机组分调控虽能大幅提升微观超极化率, 但大共轭体系可能导致吸收边红移并且牺牲透光窗口。金属中心调控中具有 ns² 孤对电子的金属可显著增强结构畸变与极化率, 但是其中的 Pb 基存在毒性问题, Sn/Ge 等无铅替代体系面临氧化稳定性挑战。卤素工程可实现带隙连续可调, 但混合卤素体系可能存在相分离风险。降低材料维度虽能增强激子限域与手性光学信号, 却可能会牺牲载流子迁移率。非共价相互作用在结构组装与手性传递中发挥关键作用, 但其弱相互作用本质使得预测性设计仍具挑战。上述策略在实际设计中需根据目标性能权衡各手段的匹配关系, 通过多维度协同优化实现 NLO 性能最大化。

5 总结与展望

手性杂化金属卤化物因其结构可调、手性设计灵活、电子结构丰富及 NLO 响应显著, 成为非线性光学与手性光电子学的前沿方向。本文系统综述了手性构筑策略 (手性阳离子引入、自发对称性破缺、超分子模板、远程手性转移等), 并从有机组分、金属中心、卤素、维度及非共价作用角度阐明结构对 SHG 强度、激子行为及手性传递的调控机制。当前该领域正从结构设计与性能构筑向机制理解与应用创新过渡, 未来核心在于实现手性、

极性、发光效率、稳定性及可加工性的多目标协同, 推动其从基础研究走向实际器件应用。

5.1 未来挑战

近年来, 手性杂化金属卤化物 NLO 材料在结构设计、手性光学响应和二阶非线性性能方面取得了快速发展。然而, 要进一步推动其在非线性光学、手性光电子学和集成光学器件中的实际应用, 仍需解决以下几个关键问题: (1) 非线性光学系数与手性光学活性的协同提升。高 SHG 响应通常要求材料具有长程有序的非中心对称结构和较强的电子极化能力; 而强手性光学活性则往往依赖于有机手性单元、无机骨架畸变以及光场与手性结构之间的有效耦合。如何实现二者的同步提升, 是当前该领域面临的重要挑战。(2) 宽透窗口与高效发光之间的兼容。NLO 应用通常要求材料具备宽透窗口、低线性吸收及高损伤阈值, 而高效发光依赖于带隙内局域态或中间能级的引入, 二者在带隙与吸收特性上存在内在矛盾。如何在宽带隙、低损耗条件下实现可控发光态或激子态的引入, 并避免目标波段吸收损失是实现 NLO 与手性发光协同的关键。(3) 稳定性、无铅化与器件实用性的优化。一方面, 高性能手性杂化金属卤化物多依赖 Pb 基组分, 而 Sn、Ge、Sb、Bi、Cu 等无铅替代体系仍存不足; 另一方面, 杂化结构对环境敏感, 低价金属 (Sn²⁺、Ge²⁺ 等) 易氧化, 高功率激光条件对热稳定性和损伤阈值要求苛刻; 此外, 器件集成进展有限, 薄膜制备、尺寸放大、界面工程、微纳加工及长期可靠性亟待突破 (目前已有的实际应用研究见补充信息)。因此, 实现从高性能材料向可加工、可集成、长期稳定器件的跨越, 是该领域迈进实用化的核心挑战^[70-72]。

5.2 展望

尽管仍面临上述挑战, 手性杂化金属卤化物 NLO 材料凭借其结构可设计性、手性可调性和多功能耦合潜力, 仍展现出广阔发展前景, 重点涵盖以下方向: (1) 手性与非线性协同发展, 采用功能化分层制备策略, 将高极化率无机骨架与非对称手性有机阳离子分区组装, 通过调控有机层厚度与畸变程度实现 SHG 与手性光学响应的同步增强, 并利用轨道/激子耦合诱导手性分裂。(2) 透明窗口与发光效率的非线性解耦, 借助双光子或多光子激发机制及 STE 工程, 在不增加线性吸收损耗的前提下实现高效发光, 并通过调控电子-声子

耦合优化辐射复合。(3)无铅化,未来可重点发展 Sn、Ge、Sb、Bi、Cu、Ag 等金属中心构筑的低毒或无铅体系。其中,Sn²⁺、Ge²⁺、Sb³⁺和 Bi³⁺等含有 ns²孤对电子的金属离子可诱导明显的局域结构畸变,有利于增强二阶 NLO 响应;Cu、Ag 等金属中心则可引入特殊的配位结构、发光特性和电荷转移过程。(4)稳定性,增强此外,通过双金属设计、混合卤素调控和低维结构限域,有望弥补无铅体系在极化率、稳定性和光学性能方面的不足。对于材料的稳定性,可将手性杂化金属卤化物纳米晶或低维结构单元嵌入聚合物、MOF、COF、氧化物或玻璃基质中,构筑“客-主”复合结构。同时,利用外部基质的刚性孔道、疏水环境和化学保护作用,进一步提升材料在高湿、高温和高功率光照条件下的长期稳定性。(5)高通量筛选,未来应结合第一性原理计算、分子动力学模拟、高通量晶体结构预测和机器学习方法,建立手性杂化金属卤化物的“组成-结构-手性光学响应-NLO 系数-稳定性”

多维性能图谱。通过对金属中心、卤素组分、有机阳离子构型、空间群、激子态和晶体维度等参数进行系统筛选,可加速识别具有高 χ^2 、大 $g_{\text{SHG-CD}}$ 和良好稳定性的候选材料。(6)器件集成,未来器件发展需向薄膜生长、单晶微纳加工、波导集成、异质结构筑和封装保护等技术推进,使手性杂化金属卤化物从粉末或单晶表征逐步走向片上非线性光子器件。特别是在圆偏振倍频光源、手性光探测器、非线性光信息处理、太赫兹产生与探测以及柔性光电器件等方向,材料的取向控制、界面质量和器件稳定性将直接决定其应用可行性。(7)手性-非线性-多尺度交叉,深入探索手性构型、自旋极化与铁电极化之间的量子协同效应;借助人工智能驱动实现具有强自旋-光-声子耦合的新型手性杂化体系;聚焦室温铁电-自旋-光耦合多铁性异质结,构建电场调控自旋、光场读写信息的全光自旋逻辑器件,为下一代低功耗计算与量子态工程化操控提供提供全新物质平台。

参 考 文 献:

- [1] 崔清玥, 寻怀强, 庞璇, 等. 无金属钙钛矿及其非线性光学特性与器件研究进展[J/OL]. 中国激光, 2026, 53(07): 0730007.
CUI Q Y, XUN H Q, PANG X, *et al.* Research progress on metal-free perovskites and their nonlinear optical properties and devices [J/OL]. *Chin. J. Lasers*, 2026, 53(07): 0730007. (in Chinese)
- [2] WANG T Y, SOHONI M M, WRIGHT L G, *et al.* Image sensing with multilayer nonlinear optical neural networks. *Nat. Photon.*, 2023, 17(5): 408-415.
- [3] SHEN B L, LI Z L, PAN Y, *et al.* Noninvasive nonlinear optical computational histology. *Adv. Sci.*, 2024, 11(9): 202308630.
- [4] HOU J F, SITU G H, Image encryption using spatial nonlinear optics. *Elight*, 2022, 2(3): 1-10.
- [5] LU J F, YUAN L, DENG W J, *et al.* Frequency-upconversion single-mode lasing in CsPbBr₃ nanowires at room temperature. *ACS Nano*, 2025, 19(32): 29593-29600.
- [6] YANG Y T, LAU K Y, ZHENG J Y, *et al.* Polaronic nonlinear optical response and all-optical switching based on an ionic metal oxide. *Small*, 2024 20(16): 2306226.
- [7] DUTT A, MOHANTY A, GAETA A L, *et al.* Nonlinear and quantum photonics using integrated optical materials. *Nat. Rev. Mater.*, 2024, 9(5): 321-346.
- [8] NOVIKOVA N E, SOROKINA N I, VERIN I A, *et al.* Structural reasons for the nonlinear optical properties of KTP family single crystals. *Crystals*, 2018, 8(7): 283.
- [9] RAO A, FATHPOUR S, Heterogeneous thin-film lithium niobate integrated photonics for electrooptics and nonlinear optics. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2018, 24(6): 8200912.
- [10] GIRISUN T C S, SARAVANAN M, VINITHA G, Role of reaction time in tuning the morphology and third order nonlinear optical properties of barium borate. *Opt. Laser Technol.*, 2017, 89: 54-58.
- [11] PYLNEVA N A, KONONOVA N G, YURKIN A M, *et al.* Growth and non-linear optical properties of lithium triborate crystals. *J. Cryst. Growth*, 1999, 198: 546-550.
- [12] YANG Z, ARAVAZHI S, SCHNEIDER A, *et al.* Synthesis and crystal growth of stilbazolium derivatives for second-order nonlinear optics. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(7): 1072-1076.

- [13] BIERIEIN J D, CHENG L K, WANG Y, Linear and nonlinear optical properties of 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1990,56(5):423-425.
- [14] GUO Z H, LI J Z, HE T C, Second-harmonic generation circular dichroism of chiral organic-inorganic hybrid metal halides: insights and perspectives. *Appl. Phys. Rev.*, 2026,13(2):021320.
- [15] 张祯, 胡德忠, 任冰燕, 等. 准二维手性卤化物钙钛矿的非线性光学性质. *发光学报*, 2025,46(10):1896-1960.
ZHANG Z, HU D Z, REN B Y, *et al.* Nonlinear optical properties of quasi-2D chiral halide perovskites. *Chin. J. Lum.*, 2025,46(10):1896-1960. (in Chinese)
- [16] CARIATI E, MACCHI R, ROBERTO D, *et al.* Polyfunctional inorganic-organic hybrid materials: an unusual kind of NLO active layered mixed metal oxalates with tunable magnetic properties and very large second harmonic generation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007,129(30):9410-9420.
- [17] WEI L, WEI Q, LIN Z E, *et al.* A 3D aluminoborate open framework interpenetrated by 2D zinc-amine coordination-polymer networks in its 11-ring channels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014,126(28):7316-7319.
- [18] YUAN C Q, LI X Y, Semin S, *et al.* Chiral lead halide perovskite nanowires for second-order nonlinear optics. *Nano Lett.*, 2018,18(9):5411-5417.
- [19] ZHENG Y S, HAN X, CHENG P X, *et al.* Induction of chiral hybrid metal halides from achiral building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022,144(36):16471-16479.
- [20] COCCIA C, MORONI M, TREGLIA A, *et al.* Unraveling the role of structural topology on chirality transfer and chiroptical properties in chiral germanium iodides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024,146(35):24377-24388.
- [21] WANG H B, LI J Z, LU H L, *et al.* Chiral hybrid germanium (II) halide with strong nonlinear chiroptical properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023,62(41):e202309600.
- [22] LIU Y L, ZHANG X, XU X F, *et al.* Simultaneous boosting of second harmonic generation and circularly polarized luminescence in chiral hybrid metal halides through enhanced octahedral distortion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(32):e202510579.
- [23] CHEN X G, QIN Y, WENG Y R, *et al.* Neutral X-site ABX₃-type perovskites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,65(28):e3168284.
- [24] GUAN M Y, XIE L P, WANG J H, *et al.* Chiral lead-free hybrid organic-metal halides for thermally switchable nonlinear optics. *Small*, 2026,22(19):e14304.
- [25] XIAO S H, JIANG X X, DUANMU K, *et al.* Positional isomerism controls polarity and nonlinear optical properties in one-dimensional hybrid germanium halides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,65(25):e3069691.
- [26] WANG X R, WU Y Y, GAO F, *et al.* Chiral zero-dimensional hybrid organic-inorganic metal halides based on nipecotic acid and tetrabromocuprate. *New J. Chem.*, 2024,48(7):3192-3198.
- [27] HU Z Z, WU Y X, ZHANG Y J, *et al.* Halogen-electronegativity tuning induces symmetry breaking and polarity activation in chiral zinc halide hybrids. *Inorg. Chem.*, 2026,65(28):16598-16606.
- [28] ZHANG L L, DING Q R, WANG P H, *et al.* Achieving strong second harmonic generation effects induced via dimensional increase of PbX₆ octahedra and halogen substitutes in (C₁₀H₁₁N₃)PbX₄ (X = Cl or Br). *Inorg. Chem. Front.*, 2024,11(12):3618-3625.
- [29] COCCIA C, MORANA M, MAHATA A, *et al.* Ligand-induced chirality in ClMBA₂SnI₄ 2D perovskite. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024,63(10):e202318557.
- [30] LIU Y L, ZHANG X, XU X F, *et al.* Simultaneous boosting of second harmonic generation and circularly polarized luminescence in chiral hybrid metal halides through enhanced octahedral distortion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(32):e202510579.
- [31] FU D Y, XIN J L, HE Y Y, *et al.* Chirality-dependent second-order nonlinear optical effect in 1D organic-inorganic hybrid perovskite bulk single crystal. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021,60(36):20021-20026.
- [32] FU Y, LI K, LI X Q, *et al.* Competitive chirality induction in two-dimensional germanium iodide perovskites enabling highly anisotropic nonlinear optical response. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(43):e202514355.
- [33] WANG Q, WEN R T, MONDAL M, *et al.* Supramolecular templating of 3D metal halide perovskites into noncentrosymmetric hybrids with high nonlinear optical responses. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026,148(6):6379-6389.
- [34] ALSABEH G, ZHU M Q, MILIĆ J V, Remote control of chirality in hybrid perovskite materials. *Nat. Chem.*, 2025,17:

4-5.

- [35] WANG Y, GUAN J J, CHENG P X, *et al.* Organic cation conformation-modulated dimensionality in chiral metal halides for enhancing linear and nonlinear chiroptical properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026,65(30):e5175154.
- [36] FU Y, LI K, LI X Q, *et al.* Competitive chirality induction in two-dimensional germanium iodide perovskites enabling highly anisotropic nonlinear optical response. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(43):e202514355.
- [37] GUAN J J, HAN W Q, ZHANG Y P, *et al.* Inverted chiroptical properties of hybrid metal halides through reversible chiral induction driven by external and internal chirality transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025,64(27):e202503083.
- [38] NI H F, ZHOU Q F, LUO J Q, *et al.* Lone pair expression in fluorinated two dimensional hybrid perovskite enables multi-axial ferroelectricity and nonlinear optical response. *Nat. Chem.*, 2025,16:7760.
- [39] SZUKALSKI A, ZAJAC D, PARDUS N, *et al.* Unveiling all-optical switching phenomenon in anthracene derivatives: a comprehensive study on optical and nonlinear optical multi-functionality. *Adv. Opt. Mater.*, 2024,12(16):2303156.
- [40] NAYAK S K, KORE R, AHMED M S, *et al.* Femtosecond nonlinear optical properties of polycyclic aromatic hydrocarbon-based benzo[e]pyrene derivatives. *Opt. Mater.*, 2023,137:113603.
- [41] SAMAD F A, MAHMOUD A, EL-KHOULY M E, *et al.* Nonlinear optical studies of perylenediimide nanowires using femtosecond laser pulses for optical limiter application. *J. Mol. Liq.*, 2025,418:126679.
- [42] RAHMAN A, ZHANG W J, BO S H, *et al.* Boosted electro-optic performance in second-order nonlinear optical chromophores featuring thiophen-2-amine-derived donor groups. *Dyes Pigm.*, 2024,231:112379.
- [43] VISHWAKARMA N, PATIL P S, SEKAR N, Theoretical investigation of nonlinear optical properties and molecular docking of carbazoles derived from murraya koenigi. *ChemistrySelect*, 2024,9(42):e202404228.
- [44] YANG W H, GUAN X, CAI Q B, *et al.* Axially chiral molecular contacts with low isomerization barriers for perovskite solar cells. *Nat. Photon.*, 2026,20(2):232-240.
- [45] PAN D, SITHA S, Roles of bridges on electronic, linear and nonlinear optical properties: a computational study on zwitterions with N-methyl pyridinium and p-dicyanomethanide phenylene. *Comput. Theor. Chem.*, 2023,1229:114308.
- [46] GUO X P, LIN H W, ABLEZ A, *et al.* Achieving switchable UV/Vis circularly polarized luminescence by varying excitation wavelength in chiral indium halides. *Chem. Sci.*, 2026,17(15):7636-7642.
- [47] NITHYA S, MUTHUSAMY K, MUNUSAMY S, *et al.* Synthesis, characterization, and comprehensive analysis of 2-methylquinolinium picrate: crystal engineering, optical, spectroscopic, thermal stability, and nonlinear optical properties for opto-electronic applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2025,36(11):689.
- [48] CHEN H H, QIN Y, ZHANG Y, *et al.* 3D chiral perovskitoid-to-perovskite reconstructive phase transition designed molecular ferroelectric thin-film with out-of-plane polarization. *Adv. Mater.*, 2025,38(9):e20443.
- [49] WU Y K, LI Y C, ZHANG Y K, *et al.* Toward the strongest nonlinear optical response and largest birefringence in solvent-free organic-inorganic metal halides by hydrogen bond engineering. *Adv. Funct. Mater.*, 2025,35(31):2503125.
- [50] XU L J, LEE S J, LIN X S, *et al.* Multicomponent organic metal halide hybrid with white emissions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020,59(33):14120-14123.
- [51] TAO K Z, LI Q, YAN Q F, 1D Tin (II)-based chiral hybrid perovskite single crystals with extremely distorted inorganic chains for second harmonic generation. *Adv. Opt. Mater.*, 2024,12(17):2400018.
- [52] FAN Y B, WANG P, CHEN C C, *et al.* Ordered assembly of templated chiral/achiral organic cations toward efficient circularly polarized emission in hybrid antimony chlorides. *Sci. China Chem.*, 2025,68(9):4160-4171.
- [53] CHAKRABORTY N, NGO T A, MONTERO A D, *et al.* Decoding chirality transfer strengths and structure-property relationships in bismuth-containing chiral hybrid organic-inorganic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025,147(32):29431-29443.
- [54] CHEN X G, TANG Y Y, LV H P, *et al.* Remarkable enhancement of piezoelectric performance by heavy halogen substitution in hybrid perovskite ferroelectrics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023,145(43):1936-1944.
- [55] LIU T, YU M X, YE Y X Y, *et al.* Co-assembly of chiral copper (I) complexes and achiral polymer for enhanced circularly polarized luminescence. *Sci. China Chem.*, 2025,68(3):935-942.
- [56] FAN P, CAI L X, DUAN X F, *et al.* CPL-active hybrid copper (I) halides enabled by cation inclusion with chiral crown-ether. *Sci. China Chem.*, 2024,67(10):3283-3290.
- [57] TANG R L, YANG D X, GUO J D, *et al.* The modulation of structural polarity facilitating the gradient enhancement of

- second harmonic generation effects in hybrid metal halides. *Sci. China Chem.*, 2026, 69(4):1860-1865.
- [58] XIE P R, CHEN C C, WANG P, *et al.* Chiral Two-dimensional Cu-Pb bromides: circularly polarized luminescence and pressure-enhanced optical properties. *ACS Nano*, 2025, 19(43):38121-38130.
- [59] WU J H, LI H, WANG J L, *et al.* Mechanochemical engineering of chiroptical properties in indium-based chiral metal halides by grinding. *Nat. Commun.*, 2026, 17(1):2619.
- [60] GUAN J J, ZHENG Y S, CHENG P X, *et al.* Free halogen substitution of chiral hybrid metal halides for activating the linear and nonlinear chiroptical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(49):26833-26842.
- [61] DONG M Q, WANG B S, YU Z W, *et al.* Strong anisotropic second-order nonlinear optical responses in 0D lead-free chiral perovskite singlecrystalline microwire arrays. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10(11):3396-3405.
- [62] YU J H, LI M, LV Y C, *et al.* Second-harmonic-generation circular-dichroism in chiral perovskite single crystals enhanced by self-trapped excitonic state. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 36(12):e08904.
- [63] QIU X, LI J Z, ZHU J Q, *et al.* Anisotropic second-harmonic generation in chiral hybrid palladium halides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(39):e202510868.
- [64] BABU R, HEGER J E, DUTTA T, *et al.* Chiral molecules in action: chemistry of chiral perovskite and perovskite-inspired materials. *ACS Energy Lett.*, 2025, 10(11):5703-5721.
- [65] COCCIA C, MORONI M, BOIOCCHI M, *et al.* Engineering the electronic structure and optoelectronic properties of chiral metal halides through cation design. *ACS Mater. Lett.*, 2025, 7(8):2980-2987.
- [66] SON J, JANG G, MA S, *et al.* Boosted chirality transfer in 2D perovskites through structural isomer-driven halogen-halogen interaction. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(2):2413041.
- [67] BABU R, XU H Y, COVELO B, *et al.* Chiral molecules induce enantiomorphic lattice helicity in chiral 0D tin bromide crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(43):e202510842.
- [68] CAI L, LIU J C, LIU J Y, *et al.* Chiral transcription on achiral carbon dots by linking with chiral histidine for pH-tunable dual-mode chiroptical switch in circular dichroism and circularly polarized luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(13):e4871915.
- [69] FU Y F, YAO W D, LI R N, *et al.* Covalent hybrid cadmium halides with heteroleptic tetrahedral units exhibiting a wide-band nonlinear optical response. *Inorg. Chem. Front.*, 2026, 13(15):6423-6429.
- [70] ZHANG C, SUN D L, VARDENY Z Z, *et al.* Multifunctional optoelectronic-spintronic device based on hybrid organometal trihalide perovskites. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 3(2):1600426.
- [71] ZHU K, WAN L, Lead-free chiral hybrid metal halides for circularly polarized light-emitting diodes. *Adv. Opt. Mater.*, 2026, 14(30):e71479.
- [72] GU Y R, ZHANG X Y, LI Z Q, *et al.* Chiral metal halides toward circularly polarized photodetectors. *Adv. Mater.*, 2025:e08016.



王钰瑄 (2004 年—), 女, 黑龙江牡丹江人, 硕士研究生, 2026 年于南开大学获得本科学位, 主要从事手性杂化金属卤化物及其非线性光学性质方面的研究。

E-mail: 2212688@mail.nankai.edu.cn



徐加良 (1983 年—), 男, 江西上饶人, 博士研究生, 教授, 2010 年于中国科学院化学研究所获得博士学位, 主要从事光学功能分子材料及器件的研究。

E-mail: jialiang.xu@nankai.edu.cn



陈铭晖 (1996 年—), 男, 河南洛阳人, 博士研究生, 2025 年于天津大学化工学院获得博士学位, 主要从事手性框架及其非线性光学性质的研究。

E-mail: chenminghui@nankai.edu.cn