文章编号：1000-7032(2025)03-0462-12

上转换纳米颗粒的手性构建方法及应用进展

吴佳航，杨宇涵，卢 扬，赵 栩，刘晓敏*
（吉林大学 电子科学与工程学院，集成光电子全国重点实验室，吉林省先进气体传感器重点实验室，吉林 长春 130012）

摘要：如果一个物体(或分子)与其镜像无法通过旋转或平移完全重合，则称其为手性物体(或分子)。手性是自然界中普遍存在的基本特征。手性材料具备圆二色性(CD)、圆偏振发光(CPL)等独特的光学性质，在光催化、生物传感、光学器件等多个领域具有良好的应用前景。光子上转换(UC)是指吸收多个低能量光子并发射一个高能量光子，上转换发光纳米颗粒(UCNPs)可以通过稀土离子间的能级跃迁实现光子上转换。结合光子上转换的手性材料由于低能量近红外激发的优势，在光动力学治疗、生物成像等领域具有更大的应用潜力。本文介绍了上转换发光纳米颗粒的手性构建方法，总结了其手性应用，并对未来发展方向进行了展望。

关 键 词：上转换发光纳米颗粒；手性；圆二色性；圆偏振发光
中图分类号：O482.31 **文献标识码：**A
DOI：10.37188/CJL.20240341 **CSTR：**32170.14.CJL.20240341

Methods of Chiral Construction and Application Progress of Upconversion Nanoparticles

WU Jiahang, YANG Yuhan, LU Yang, ZHAO Xu, LIU Xiaomin*
(*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin Key Laboratory on Advanced Gas Sensor, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: xiaominliu@jlu.edu.cn*

Abstract: An object (or molecule) is said to be chiral if its mirror image cannot be fully coincident by rotation or translation. Chirality is a universal basic feature in nature. Chiral materials possess unique optical properties such as circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL), offering promising applications in various fields, including photocatalysis, biosensing, and optical devices. Photon upconversion (UC) refers to the process of absorbing multiple low-energy photons and emitting a single high-energy photon. Upconversion nanoparticles (UCNPs) achieve photon upconversion through energy level transitions among rare-earth ions. Chiral materials incorporating photon upconversion exhibit greater application potential in areas such as photodynamic therapy and bioimaging, owing to the advantage of low-energy near-infrared excitation. This paper introduces the chiral construction methods of upconversion nanoparticles, summarizes their chiral applications, and discusses prospects for future development.

Key words: upconversion nanoparticles; chirality; circular dichroism; circularly polarized luminescence

1 引 言

手性是指物体或分子结构的一种几何特性，具有手性的物体无法与其镜像重合。这一特性广泛存在于自然界，从手性分子到宏观螺旋结构，涉及化学、物理、生物和光学等领域。最典型的例子包括L-氨基酸、α-螺旋蛋白质和双螺旋DNA等。手性材料的光学性质通常由圆二色性(CD)和圆偏振发光(CPL)来进行表征，圆二色性基于对于左旋(L)和右旋(R)圆偏振光的不同吸收，提供了基态的手性信息。圆偏振发光光谱通过测量左旋

收稿日期：2024-12-24；**修订日期：**2025-01-09
基金项目：国家重点研发计划（2023YFB3208303）；国家自然科学基金（62171194）；吉林省自然科学基金(20230204082YY)
Supported by National Key R&D Program of China (2023YFB3208303); National Natural Science Foundation of China (62171194); Natural Science Foundation of Jilin Province (20230204082YY)

和右旋圆偏振光的发射差异来研究手性系统的激发态特性。发光不对称因子(glum)是判断圆偏振发光偏振程度的一个重要指标。其计算公式为：glum=2×(I_L−I_R)/(I_L+I_R)，I_L和I_R分别代表左旋和右旋圆偏振光的强度。glum的最大理论值为±2，其中+2和−2分别表示此时的发射光为纯左旋圆偏振光和右旋圆偏振光。glum的绝对值越大，发射光的偏振程度越高。

光子上转换将低能量近红外光子转换为高能量紫外-可见光子，具有低光污染和无背景光干扰等优势。因此，基于该过程的上转换纳米颗粒(UCNPs)表现出卓越的光学特性，如多个窄带发射、抗光漂白、抗光闪烁、长发光寿命、高稳定性、低细胞毒性激发光组织穿透深以及较低的生物样本背景自发荧光，引起了研究人员的广泛关注[1-3]。并且通过对UCNPs结构的精细设计，基于UCNPs构建的手性上转换发光系统能够提供更多的发射调控可能性。最近提出的上转换圆偏振发光(UC-CPL)把光子上转换和手性材料的圆偏振发光这两个概念结合起来，除了手性本身固有的高维信息外，手性上转换纳米材料通过反斯托克斯发射，可以满足更多的功能需求和应用。

为非手性的UCNPs赋予手性元素，我们可以通过发光和手性两个方面来精细调控手性上转换发光系统，进而实现更高维度的防伪加密、更加灵敏的生物检测等。本文综述了近年来UCNPs的手性构建方法和应用进展，旨在为手性上转换发光领域的发展提供一定的参考价值。相比于其他综述着重于手性纳米材料的圆偏振发光[4-5]，本文的独特之处在于聚焦上转换纳米颗粒，对其手性构建方法和目前开发的应用进行概述，突出上转换发光性能和手性之间的相互作用，这对开发上转换圆偏振发光新的实现途径、新应用具有指导意义。

2　UCNPs的手性构建方法

UCNPs的手性构建方法大致可分为两类[6-7]。第一类是与手性/非手性纳米颗粒(NPs)共同形成手性组装体，组装体的手性依赖于组装前的手性模块或者组装后不对称的几何结构。第二类是将非手性的UCNPs嵌入到手性凝胶、手性金属-有机框架(MOFs)、手性液晶等手性主体基质中，手性主体基质为非手性UCNPs提供手性限域空间，即“手性主体-发光客体”策略。

2.1　与手性/非手性NPs形成纳米组装体

2.1.1　与手性NPs组装

非手性UCNPs和手性NPs分别作为发光来源和手性来源，共同形成手性组装体。在具体的组装过程中，MOFs包覆被证明是一种有效方法。在Hao等[8]的报道中，$NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+} UCNPs被一层带有手性NiS_x NPs的沸石咪唑框架-8(ZIF-8)包覆，用于体内活性氧的定量和生物成像。通常情况下该手性纳米组装体在440 nm和530 nm处具有强烈的CD信号，上转换发光(UCL)信号被NiS_x NPs猝灭。当H_2O_2存在时，NiS_x NPs降解，CD信号会随着H_2O_2浓度的增加而减弱，UCL信号增强。略有不同的是，Lu等[9]选择将UCNPs和手性Cu_xOS NPs都包裹在ZIF-8中，制备手性UCNPs/Cu_xOS@ZIF纳米探针。该手性纳米探针被用于水溶液和细胞中H_2S的UCL/CD双模式检测。在这个手性组装体中，Cu_xOS NPs作为手性来源提供CD信号，$NaYbF_4$@$NaYF_4$:Yb,Er UCNPs作为荧光源产生上转换发光。通常情况下，手性组装体具备较高的CD信号，同时源于UCNPs的上转换发光被Cu_xOS NPs猝灭。H_2S可以破坏手性Cu_xOS NPs，导致CD信号的降低和UCL信号的恢复(图1)。

2.1.2　与非手性NPs组装

这一策略将非手性UCNPs与其他非手性NPs组合成纳米组装体后，组装体几何形状的微小变化会显著改变其圆二色性，进而赋予含UCNPs的纳米平台手性光学特性[10-14]。Wu等[10]通过采用DNA驱动的自组装策略，在溶液中制备了由一个Yb/Er掺杂的$NaGdF_4$ UCNPs和三个金纳米棒(AuNR)组成的四聚体。如图2所示，这些四聚体呈现出螺旋桨状的几何结构，这种不对称结构导致了强烈的手性。除此之外，由于等离子体耦合，上转换发光也得到了增强。该四聚体强烈的圆二色性和发光活性被用来实现甲型肝炎病毒Val17多聚蛋白基因(HVA)的双模生物传感。在存在寡核苷酸的情况下，四聚体的发夹状DNA链由于其特异性的生物识别而被延伸，导致纳米颗粒间隙增加，从而使UCL和CD信号强度减弱。同样地，Li等[11]制备了由DNA驱动的金-上转换纳米颗粒(Au-UCNP)金字塔型共聚体，这些Au-UCNP金字塔具有双重光学活性，表现出在521 nm处的强烈等离子体圆二色性信号以及在500~600 nm范围内的显著发光。

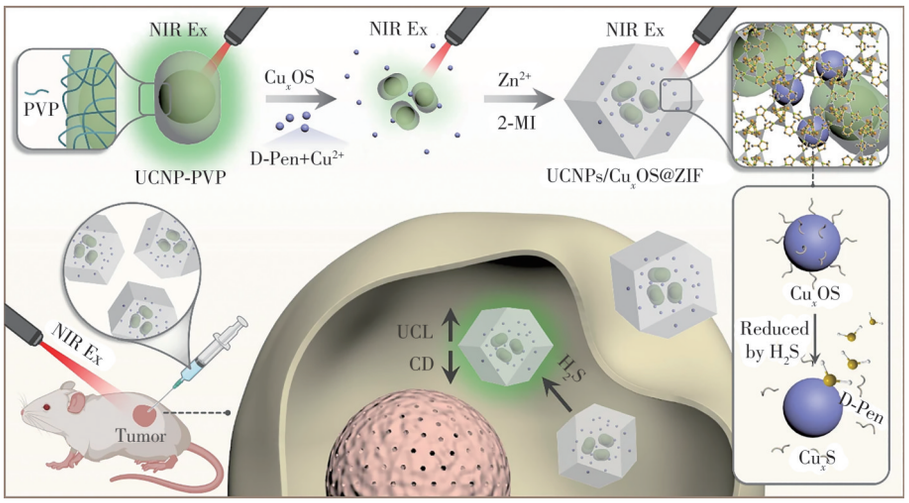


图 1　UCNPs/Cu$_x$OS@ZIF 纳米探针的制备及生物应用[9]

Fig.1　Preparation and bio-application of UCNPs/Cu$_x$OS@ZIF[9]

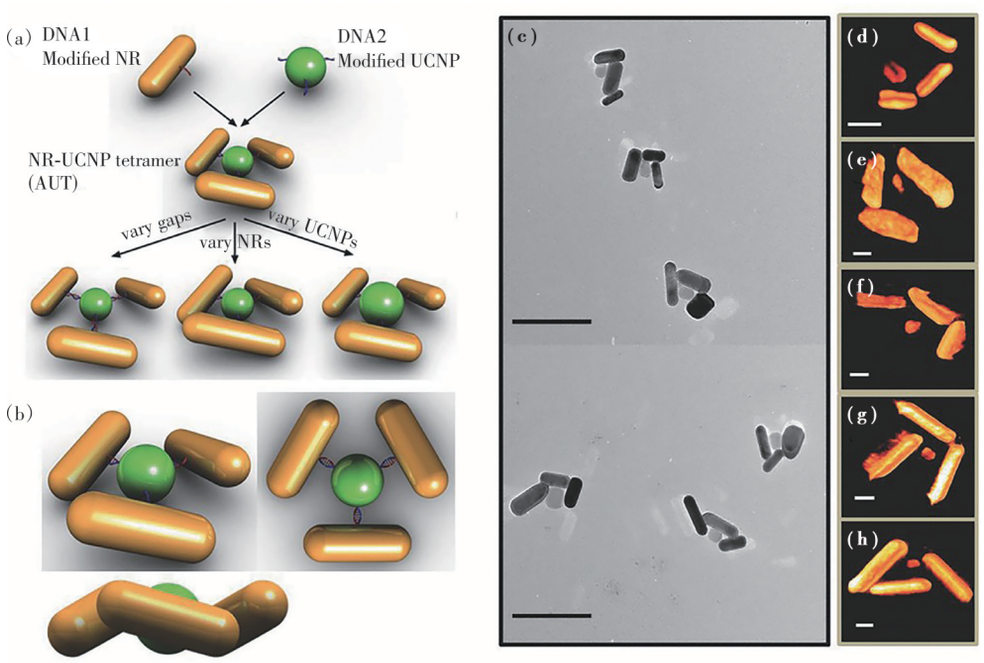


图 2　NR-UCNP 四聚体的表征[10]。组装(a)和几何结构(b)示意图;(c)透射电子显微镜(TEM)图像;(d)~(h)冷冻透射电子显微镜(cryo-TEM)断层重建图像

Fig.2　Characteristics of NR-UCNP tetramer assemblies[10]. Schematic illustration of the assembly (a) and geometric structure (b). (c)TEM images. (d)-(h)cryo-TEM tomographic reconstructions

2.2　手性主体-上转换发光客体策略

2.2.1　手性凝胶主体

在各种已开发的手性主体中,能够在凝胶化过程中形成手性结构的手性凝胶是一种理想材料。如图 3 所示,Jin 等[15]使用两种油酸稳定的 UCNPs($NaYF_4$:Yb,Er 和 $NaYF_4$:Yb,Tm)与手性脂质凝胶剂 N,N′-双(十八烷基)-L-谷氨酸酰胺(LGAm)或其对映体 DGAm 共组装,非手性 UCNPs 被螺旋状地封装到凝胶后形成的手性纳米管中,在非偏振 980 nm 激光激发下,可以观察到上转换的圆偏振发光。将 UCNPs 和手性 LGAm/DGAm 混合在二甲基甲酰胺溶液中并凝胶化,UCNPs 沿手性纳米管有序排列,检测到 UC-CPL;将 UCNPs 和手性 LGAm/DGAm 混合在氯苯溶液中,UCNPs 无手性排列,未检测到 UC-CPL;BAm 是一种非手性分子,在相同实验条件下,BAm/UCNPs 共组装也没有观察到 UC-CPL。对比实验结果表明,UCNPs 沿手性纳米管的有序排列对诱导 UC-CPL 的产生至关重要。

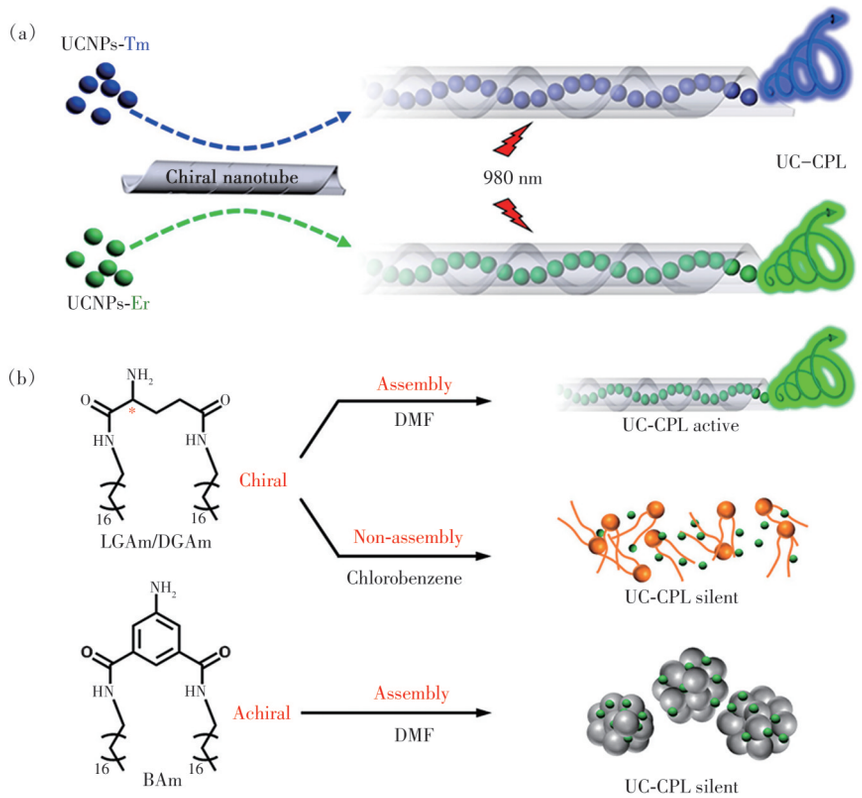


图 3　(a)基于非手性 UCNPs 和手性纳米管的上转换圆偏振发光示意图[15]；(b)UC-CPL 可能的产生机制[15]

Fig.3　(a)Schematic representation of upconverted circularly polarized luminescence based on achiral UCNPs and chiral nanotubes[15]. (b)The possible mechanism for the UC-CPL[15]

2.2.2　手性 MOFs 主体

MOFs 是一种引人注目的多孔晶体材料，它具有超高的表面积和可变的孔径，可以作为一种良好的主体基质使用。将 MOFs 与上转换发光和手性结合，可以开发出良好的手性光学材料[16-18]。Zheng 等[17]通过采用手性诱导试剂，构建了一系列具有圆偏振发光特性的手性稀土金属有机框架(Ln-MOFs)。在紫外光激发下，通过改变前驱体中 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的含量，可以灵活调控从绿色到红色的发光，实现多色的下转换圆偏振发光(DS-CPL)。此外，通过将 UCNPs 负载到手性 Ln-MOFs 中，主体基质的手性扰动诱导非手性 UCNPs 产生手性，在近红外光激发下实现 UC-CPL。双模 CPL 拓宽了手性光学材料的功能，展现了其未来巨大的应用潜力。Zhao 等[18]也成功地将 UCNPs 包封进手性 ZIFs 中，在 390~700 nm 范围内观察到强烈的 UC-CPL 信号，其 glum 值约为 10^{-2}。

2.2.3　胆甾相液晶为主体

作为一种一维手性光子晶体，胆甾相液晶(CLC)具有光子带隙(PBG)效应，在 PBG 范围内它能够选择性反射与其旋光方向相同的圆偏振光、透射相反方向的圆偏振光。值得一提的是，使用手性凝胶、手性 MOFs 构建的手性主体-发光客体体系通过手性转移产生 CPL，其|glum|值相对较小，大约在 10^{-3}~10^{-2} 范围。而掺杂发光客体的 CLC 所获得的圆偏振发光是由圆偏振光的反射引起的，将 UCNPs 作为发光客体与 CLC 手性主体基质结合可以实现强大的圆偏振发光信号、高|glum|值以及可调的手性光学响应。

实现 CLC 的一种方法是将手性掺杂剂掺杂到非手性向列型液晶中，手性掺杂剂通过分子间相互作用诱导液晶基质的分子偏转，进而产生手性螺旋[19-27]。这种依赖于手性掺杂剂的传统液晶技术成熟，通常具有良好的光电和热电响应，被广泛应用于显示和光学调节领域，但存在环境污染和能耗较高的问题。Jiang 等[19]将 UCNPs 掺入 CLC 中，通过两种调控方式实现多色发射：一是调节 PBG 位置，二是改变 UCNPs 的发射光波长。具体来说，该研究使用了两种 UCNPs(UCNPs-1 和 UCNPs-2)。UCNPs-1 在 1 532 nm 激光激发下具有红光、绿光两个可见光区域发射峰，且发射强度相似；UCNPs-2 能够在 808，980，1 532 nm 激

光激发下分别发射三种不同颜色的光。对于UCNPs-1/CLC，通过改变手性掺杂剂的比例来调节PBG。对于UCNPs-2/CLC，通过改变UCNPs-2的激发波长可以得到不同的发射。这两种调控均可以获得多色的UC-CPL系统。此外，微胶囊化处理后的手性发光液晶仍然可以表现出多色UC-CPL发射，这为实际的信息加密提供了便利。

实现CLC的另外一种主要方法是利用纤维素纳米晶（CNCs）的蒸发诱导自组装。CNCs为具有右旋卷曲形貌的棒状粒子，它在溶液中达到一定浓度时可以自组装形成胆甾相液晶结构，并且这种结构在蒸发成膜后可以被保留下来。由于其周期性结构选择性反射某一段波长的左旋圆偏振光，当反射波长位于可见光区域时，光子薄膜表现出鲜艳的手性结构色。与传统的手性液晶相比，纤维素纳米晶无毒性、易于制备、生物相容性良好，是一种极具潜力的仿生型手性主体基质材料。UCNPs可以与CNCs悬浮液混合，之后经过蒸发诱导共组装形成复合薄膜。在这种复合方式下，UCNPs均匀地分散在光子薄膜的手性向列相结构中，产生上转换圆偏振发光。Nguyen等[28]将聚乙烯醇（PVA）稳定的UCNPs与CNCs结合，成功制备出具备上转换圆偏振发光性能的复合薄膜。复合薄膜的UC-CPL依赖于发光和带隙两个方面，荧光峰与带隙的重叠程度越大，|glum|值越大。通过保持发光不变，控制带隙移动，即可实现可调谐的UC-CPL。如图4所示，Li等[29]将一定量的UCNPs掺杂到CNCs基光子薄膜中，同时掺杂不同量的甘油来调节光子带隙的位置，实现了强烈且可调节的UC-CPL。根据掺杂甘油的量，这些光子薄膜被命名为CNC-U（甘油为0 g）、G1-U（甘油

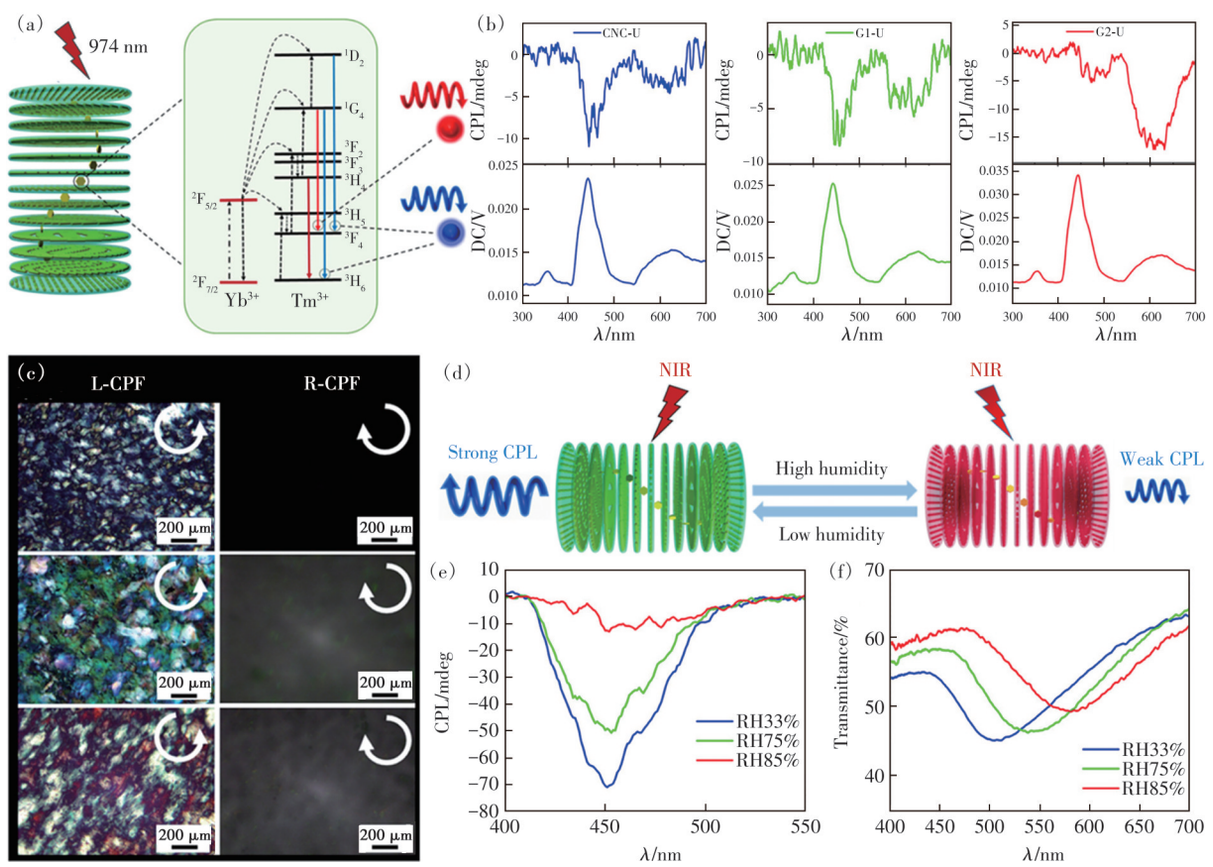


图4 负载UCNPs的CNCs薄膜的UC-CPL及湿度响应[29]。（a）手性光子薄膜的UC-CPL示意图；不同甘油含量的手性光子薄膜的UC-CPL光谱（b）和偏光显微镜（POM）图像（c）；（d）手性光子薄膜湿度响应的UC-CPL示意图；G1-U薄膜在不同湿度下的CPL光谱（e）和透射光谱（f）

Fig.4 UC-CPL and humidity response of CNCs films loaded with UCNPs[29]. (a) Schematic diagram of the UC-CPL obtained from UCNPs-loaded CNC films. Tunable UC-CPL spectra (b) and POM images (c) of the chiral photonic films doping with different contents of glycerol. (d) Schematic illustration of the UC-CPL with a humidity responsive glum. CPL spectra (e) and transmittance spectra (f) of G1-U film under different humidity

为0.02 g)和G2-U(甘油为0.04 g)。CNC-U、G1-U和G2-U分别检测到了峰值在不同波长处的UC-CPL信号。这些光子薄膜的偏振光学显微镜(POM)图像表明，仅在使用左旋圆偏振片(L-CPF)拍摄时才能观察到双折射现象。将G1-U置于具有不同相对湿度(RH)的湿度室中进行实验，在蓝色发射区域显示出湿度响应的UC-CPL。随着RH从33%增加到85%，G1-U的PBG发生红移，UC-CPL信号显著减弱，glum值从−0.156变化到−0.033。

UCNPs也可以被直接涂覆到CNCs薄膜表面，同样可以产生上转换圆偏振发光。如Dong等[30]通过将$NaGdF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}@CDs涂覆在具有结构色的CNCs薄膜上，制备出了具有柔性和疏水性的复合膜，非常适合用于防伪标签。

2.2.4　完全非手性分子组装成手性主体

在上述的手性主体-发光客体系统中，手性主体基质往往由更小的手性单元组成。例如，源于分子链的螺旋结构，单个的纤维素纳米晶本身就具有手性。值得注意的是，构成手性主体基质的基本单位不一定必须具备手性元素。Zhou等[31]报道了一种通用的超分子共组装方法，采用完全非手性组分构造上转换圆偏振发光系统。如图5所示，他们发现了一种名为对称苯-1,3,5-三羧酰胺(BTABA)的非手性C3对称分子，破坏该分子的对称性能够形成手性纳米螺旋结构。这种结构可以作为一个通用的手性平台，赋予非手性发光客体手性和CPL活性。他们选用了三重态-三重态湮灭上转换(TTA-UC)供体/受体对和UCNPs，成功地共组装形成了纳米螺旋结构并诱导了UC-CPL活性。通过改变UCNPs结构中的镧系离子种类，UC-CPL的峰值可以被调节。例如，Yb/Tm共掺杂UCNPs的UC-CPL峰值范围在425~500 nm之间，Yb/Er共掺杂UCNPs则在538~653 nm之间。该方法避免了设计和合成复杂的手性有机分子和无机手性纳米材料，强调了可以由完全非手性分子来构建手性系统，扩展了手性光学材料的研究范围。

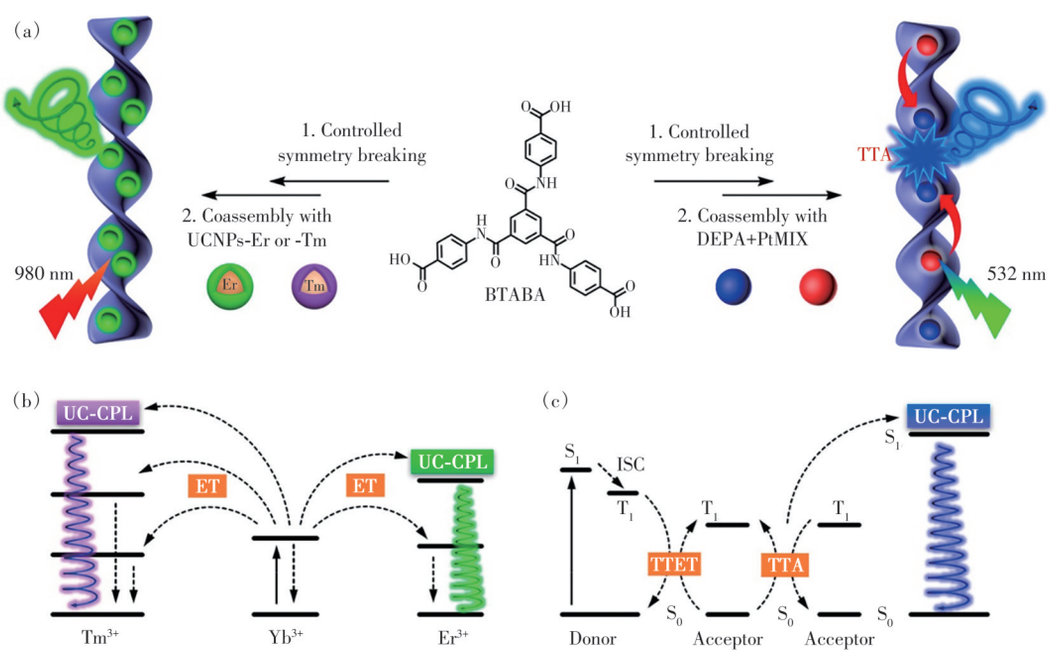


图5　在非手性系统中实现上转换圆偏振发光示意图[31]。(a)超分子手性BTABA组装体的合成；(b)基于UCNPs的UC-CPL发光机制示意图；(c)通过TTA-UC过程产生UC-CPL机制示意图

Fig.5　Schematic representation of upconverted circularly polarized luminescence within achiral systems[31]. (a) The preparation of BTABA assemblies with particular supramolecular chirality. Mechanism illustrations of the UC-CPL emission based on UCNPs(b) or by TTA process(c)

3　UCNPs的手性应用

作为一种重要的手性光学性质，圆偏振光可以通过对非偏振光使用线性偏振器和1/4波片转换而来。然而，这种方法在转换过程中会导致能量损失，并且几乎每种单一波长的圆偏振光都需

要专门设计的光学组件。手性发光材料则能够直接产生圆偏振光，这为圆偏振光的实际应用提供了便利。其中，基于UCNPs的上转换圆偏振发光作为圆偏振发光的一种特例，可以通过一系列能量传递步骤将未偏振的低能量光子转换为圆偏振的高能量光子，在对映选择性光化学合成、防伪等领域具有极好的发展潜力。

生物体中的许多分子或超分子都具有手性结构，例如氨基酸、糖类和肽类等。与非手性的无机纳米粒子相比，手性无机纳米粒子能够模仿生物体系的结构和生理特性，表现出更好的生物相容性、细胞摄取能力和稳定性[32-34]。尤其是为UCNPs赋予手性同时结合了UCNPs近红外光激发、组织损伤小、穿透深度大、无背景荧光等优势，极大地推动了其在生物医学领域的应用。

3.1 对映选择性光化学合成

基于UCNPs的上转换圆偏振发光可以被用来实现对映选择性光化学合成。Jin等[15]将两种UCNPs（$NaYF_4$:Yb,Er和$NaYF_4$:Yb,Tm）与手性凝胶剂（LGAm/DGAm）共组装，非手性UCNPs被螺旋封装到凝胶后形成的手性纳米管中，产生了UC-CPL。其中，来自GAm/UCNP:Tm的紫外上转换圆偏振发光被用于引发非对称光聚合反应。他们构建了图6(a)中的照射装置，将UCNPs-Tm掺杂的手性凝胶置于比色皿中，通过旋涂法制备的2,4-二十烯二炔酸（HA）薄膜被置于比色皿的后面。采用980 nm激光器激发，来自共凝胶的UC-CPL可直接照射在HA薄膜上。经过120 min的UC-CPL照射后，HA薄膜变为蓝色，表明已形成聚二炔（PDA），图6(b)展示了HA经过光聚合生成PDA的原理。有趣的是，得到的PDA在CD光谱中表现出一正一负的镜像曲线，如图6(c)所示。这是因为两种凝胶剂（LGAm/DGAm）的分子手性控制了GAm/UCNPs-Tm共凝胶产生的UC-CPL的手性，进而控制了光聚合得到的PDA手性。类似地，Xie等[35]制备了含有10,12-五十烷二炔酸（DA）和UCNP-AgNP@cys纳米混合物的薄膜，通过近红外光激发成功实现了DA的非对称光聚合，生成的PDA链螺旋方向由AgNP@cys的手性决定。

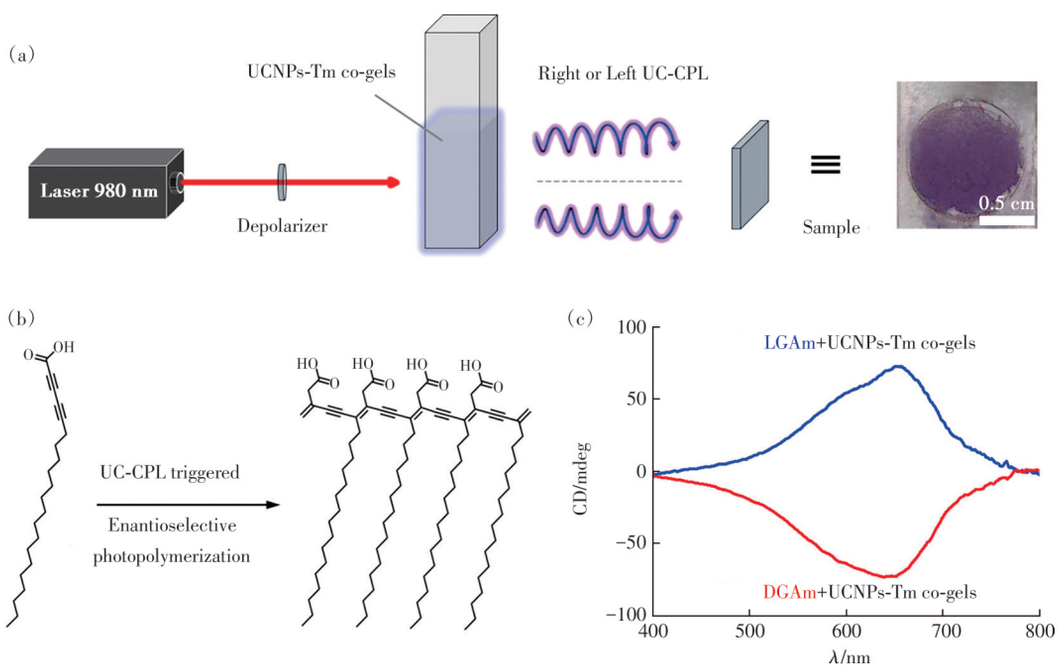


图6 UC-CPL用于HA的对映选择性光化学合成[15]。(a)引发HA对映选择性光聚合示意图；(b)HA光聚合原理示意图；(c)经GAm/UCNP:Tm共凝胶生成的UC-CPL照射后，PDA薄膜的圆二色谱

Fig.6 UC-CPL for enantioselective photochemical synthesis of HA[15]. (a)Schematic setup of the enantioselective photopolymerization of HA. (b)Illustration of the polymerization of HA. (c)CD spectra of PDA films after exposing to the UC-CPL generated from UCNPs-Tm doped co-gels

3.2 防伪

迄今为止，手性纳米材料已被广泛应用到防伪加密中。如图7所示，Yang等[24]向胆甾相液晶中嵌入上转换纳米颗粒，在980 nm激光激发下获

取 808 nm 的近红外光发射，形成了一个能够通过“双带边增强效应”实现 UC-NIR-CPL 整体性能提高的上转换近红外圆偏振发光（UC-NIR-CPL）系统。该策略中，他们设计了一种具有多重加密功能的光子条形码，其中双重增强的 UC-NIR-CPL 被用作一种隐蔽光。保护信息“CN”首先被转化为条形码。重新设计的光子条形码通过光刻技术被刻入石英板，并被制造成液晶池。在第一个液晶池中，普通条形码和特殊条形码对应的液晶单元都被填充具有双重增强 UC-NIR-CPL 的右旋液晶；在第二个液晶池中，普通条形码对应的液晶单元被填充具有双重增强 UC-NIR-CPL 的右旋液晶，而特殊条形码则填充了左旋液晶。在使用 980 nm 激光照射且不使用圆偏振片的情况下，两个光子条形码都显示出近红外发射，且没有显著差异。在添加圆偏振片后，圆偏振片对圆偏振发光产生作用，例如左旋圆偏振片允许左旋圆偏振光通过，同时阻断右旋圆偏振光，普通条形码和特殊条形码的 UC-NIR-CPL 发射显示（或隐藏）。此外，近红外发射对肉眼不可见，只有通过相机才能观察到光子条形码的发光，这进一步提高了防伪能力。这种基于双重增强 UC-NIR-CPL 的光子条形码大大提高了信息安全性，降低了激发门槛。

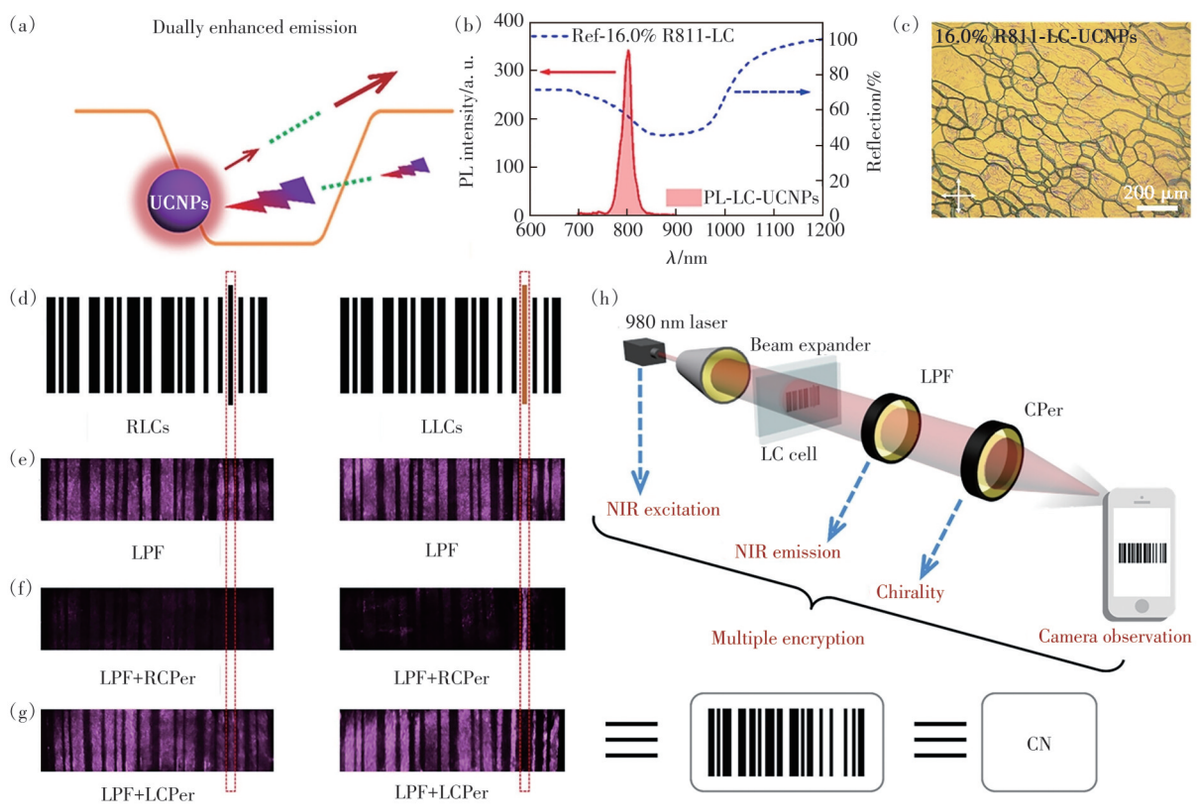


图 7　上转换近红外圆偏振发光用于防伪[24]。（a）基于 UCNP 近红外发射和 980 nm 激光激发实现的带边增强；（b）掺杂 UCNPs 液晶的反射谱和 UCPL 光谱；（c）手性液晶的偏振光学显微镜图像；（d）~（h）光子条形码的设计和拍摄装置

Fig.7　Upconversion near-infrared circularly polarized emission for anti-counterfeiting[24]. (a) Enhanced band edge effects on UC-NP NIR emission and 980 nm laser excitation. (b) The reflection spectrum and UCPL spectrum of LCs doped with UC-NPs. (c) Polarized optical microscopy image of chiral LCs. (d)-(h) The design of the photonic barcode and the imaging equipment

3.3　生物传感

将非手性 UCNPs 与其他 NPs 形成手性纳米组装体是构建手性生物传感器的常用方法。如图 8 所示，基于 DNA 自组装技术，Li 等[11]将金纳米颗粒和 UCNPs 组装起来，设计出一种 Au-UCNP 金字塔型手性纳米探针。该手性探针被用来实现对 miRNA 的双信号检测，细胞内 miRNA 的存在会破坏金字塔结构，导致 CD 信号的减弱和 UCL 信号的恢复。结果表明，CD 信号与 UCL 信号的检测下限分别为 0.03 fmol/10 mg RNA 和 0.12 fmol/10 mg RNA，表明了 CD 作为超灵敏信号在生物传感器中具有独特的优势。

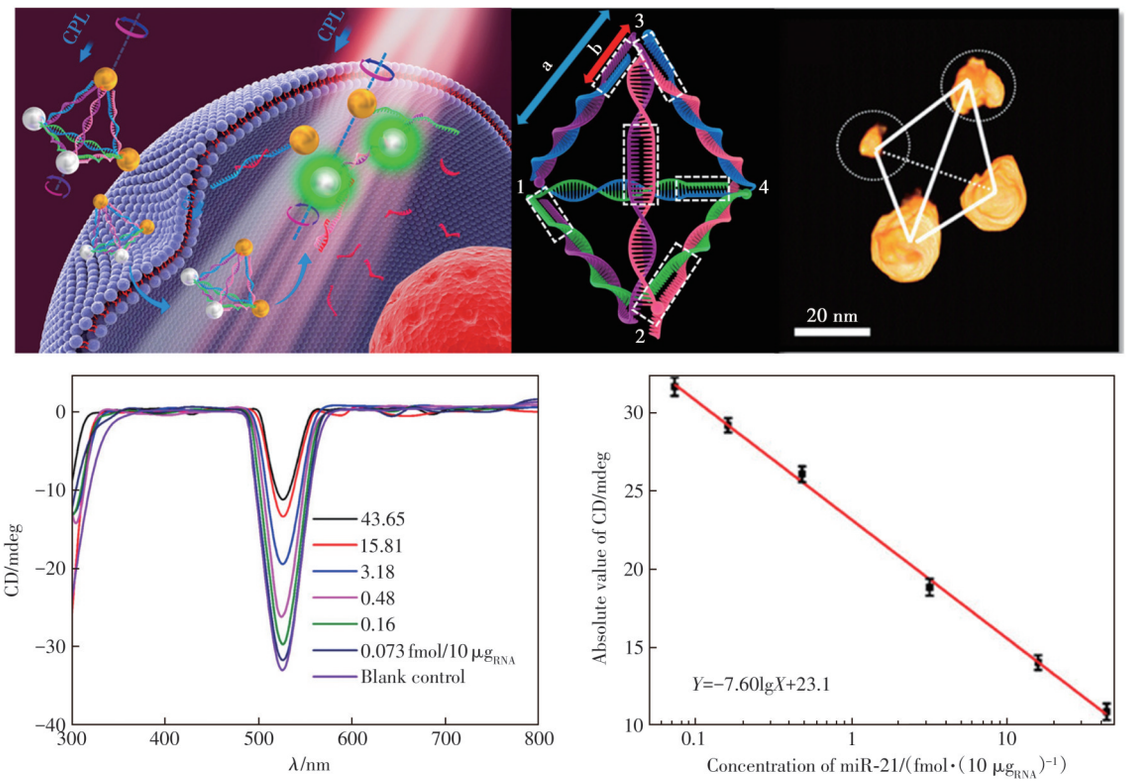


图 8 手性 Au-UCNP 金字塔用于 miRNA 定量检测[11]

Fig.8 Chiral Au-UCNP pyramids for miRNA quantitative detection[11]

此外，手性纳米探针的检测效果可能也与激发光的手性有关。Gao 等[14]构建了一种由金纳米棒修饰的刺状铂（AuNR@Pt）二聚体和 UCNPs 组成的手性卫星纳米探针，它可以被特定手性的圆偏振光激活，根据恢复的上转换发光强度同时定量分析活细胞中的多个二价金属离子。该手性卫星纳米探针在活细胞中对 Zn^{2+}、Mg^{2+}和 Cu^{2+}的 LOD 分别为 1.1 nmol/10^6细胞、1.02 nmol/10^6细胞和 0.45 nmol/10^6细胞。

3.4 生物成像和治疗

为了分析细胞、组织甚至整个生物体的动态过程，含荧光纳米粒子的手性探针已被广泛用于生物荧光成像。基于 UCNPs 开发的手性纳米探针，在利用 UCL 和 CD 信号进行生物传感的同时，UCL 信号也可以作为生物成像的荧光源。Li 等[11]制备的 Au-UCNPs 金字塔型手性纳米探针具备 UCL 和 CD 两种信号，且两种信号强度随细胞内 miRNA 含量发生变化，这种可切换的双信号探针允许使用 UCL 成像和 UCL/CD 双模检测 miRNA。同样地，这种策略也被成功用于感知生物体内的活性氧（ROS）[8]。

值得注意的是，具有高 ROS 生成效率的 NPs 可用作光动力治疗剂。Sun 等[13]将 UCNPs 和金蛋黄壳纳米粒子构建成手性异源二聚体，在 980 nm 激光照射下通过 UCL 成像和 CD 分析检测多粘菌素 B 敏感菌株和耐药菌株。他们还证实了在 532 nm 激光持续照射下，手性异二聚体在体内对于炎症的治疗效果。这种新型的双模态异源二聚体在抗药性细菌的监测和控制方面具有潜在的应用前景。Lu 等[36]提供了通过手性纳米复合材料治疗炎症的另一种思路。他们构建了一种近红外光触发的 UCNPs@L-POM 手性纳米复合材料，用于在水溶液中和细胞水平上对羟基自由基（·OH）进行 UCL/CD 双模态传感。在·OH 存在的情况下，UCNPs@L-POM 中的 Mo^{4+}被氧化为 Mo^{5+}，在 650 nm 处产生显著的吸收峰，从而通过能量转移效应猝灭红色上转换发光。同时，UCNPs@L-POM 表面的手性配体 L-Cys 被·OH 解离，手性活性降低，如图 9 所示。他们以·OH 高表达的类风湿性关节炎（RA）小鼠作为模型，向小鼠体内注射 UCNPs@L-POM 手性纳米复合材料，通过 UCL 成像技术识别炎症部位，并通过消耗·OH 来抑制炎症进程，从而促进 RA 的康复。

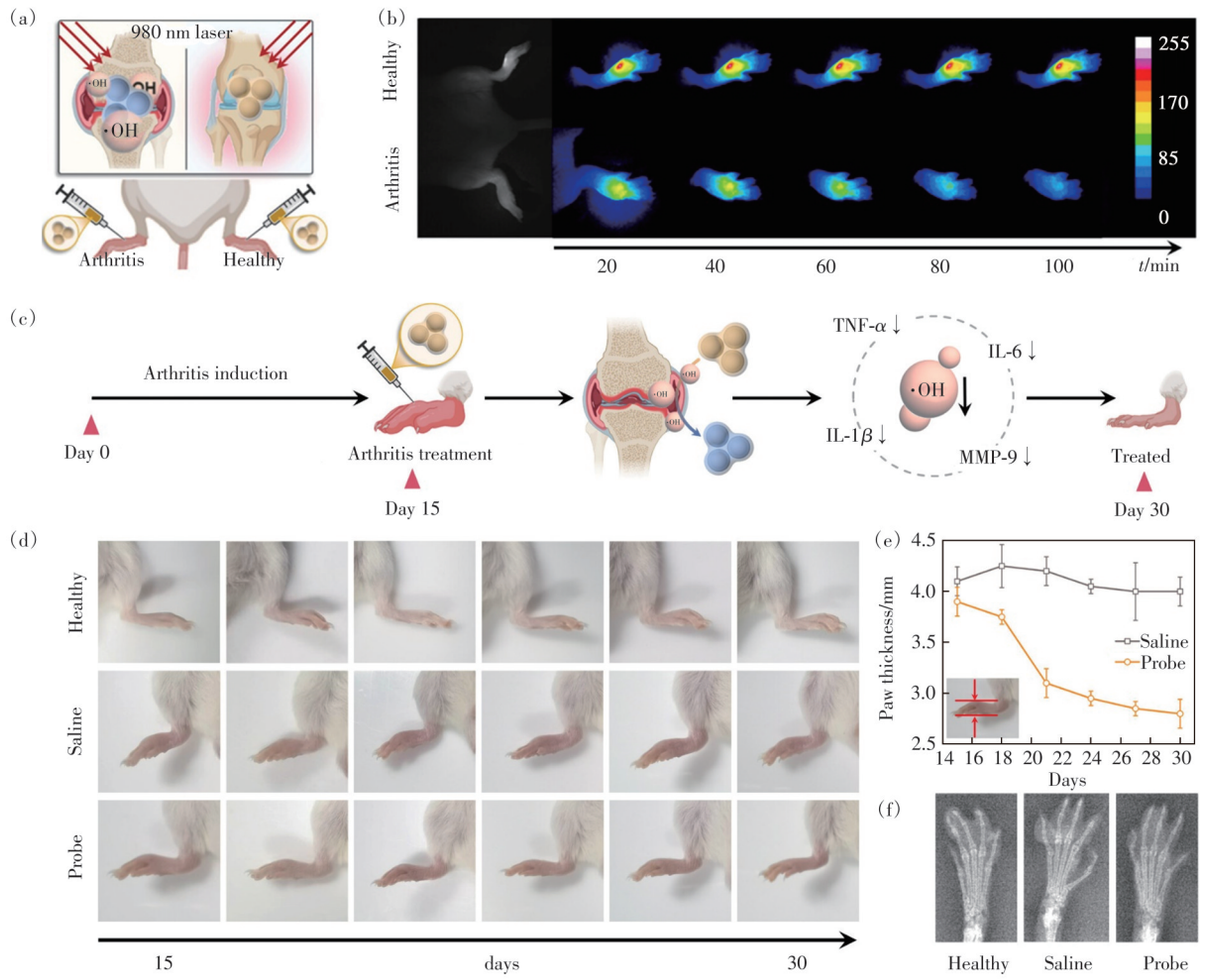


图 9　UCNPs@L-POM 用于 RA 小鼠炎症诊断和治疗[36]。(a)炎症诊断；(b)UCL 成像；(c)炎症治疗；(d)不同组别小鼠的后肢图像；(e)小鼠的爪厚度曲线；(f)X 光图像

Fig.9　UCNPs@L-POM for inflammation diagnosis and treatment in RA mouse. (a) Inflammation diagnosis. (b) UCL imaging. (c) Inflammation treatment. (d) The original images of the hind paws of mice in different groups. (e) Paw thickness curves. (f) X-ray images

4　结论与展望

适用于手性光学发光的材料需要具备手性结构和良好的光学性能，并能够实现对圆偏振光进行调控。例如常见的有机小分子和染料、手性聚合物、手性纳米材料、手性液晶、手性金属-有机框架材料，手性碳基材料和手性上转换纳米颗粒。

本文综述了上转换纳米颗粒的手性构建方法及应用进展。为了赋予天然无手性的 UCNPs 手性，已经开发出与其他 NPs 形成手性组装体、使用手性主体基质两种策略。一般来说，具有手性螺旋框架(如胆甾相液晶)的纳米复合物手性活性更高。UC-CPL 是一种将光子上转换和圆偏振发光结合起来的新概念，基于左旋/右旋上转换圆偏振光的差异发射，它可以被用来引发对映选择性光化学合成，实现在低能量近红外激发下的多重防伪。手性也赋予了包含 UCNPs 的纳米复合物更好的生物相容性和细胞摄取能力，这使它被广泛应用于生物传感、生物成像、甚至光动力学治疗中。

尽管 UCNPs 的手性构建及应用已有显著进展，但仍面临着诸多挑战。针对包含多种 NPs 的手性组装体，较低的 glum 值可能会阻碍其进一步发展。因此，需要通过等离子体增强或不同类型 NPs 之间能量转移的更复杂设计，有效提升这些手性组装体的手性光学活性。而对于手性主体-发光客体策略，过多的发光客体往往会破坏主体基质的手性结构，需要在手性活性和发光强度之间做一个权衡。目前的 UCNPs 合成仍存在许多问题：包括合成的纳米颗粒大小和形貌难以精确

控制、稀土离子掺杂效率低、制备条件苛刻、产率较低等。这些问题限制了UCNPs的实际应用。此外，考虑到上转换通常涉及多步骤的光物理或光化学过程，合理设计UCNPs掺杂的镧系离子、核壳结构以及表面功能化是必要的。总之，我们需要更深入地理解包含UCNPs的手性纳米结构与CD、CPL等手性光学性质之间的关系，进一步丰富其手性光学应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240341

参 考 文 献：

[1] ZHAO T H, DUAN P F. Photon upconversion cooperates with downshifting in chiral systems: modulation, amplification, and applications of circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(27): e202406524.

[2] 涂港, 凌丹萍, 刘杰, 等. 用作近红外光引导的化学-光热协同治疗的上转换-铋纳米诊疗剂 [J]. 发光学报, 2022, 43(7): 1040-1051.
TU G, LING D P, LIU J, *et al*. Upconversion-bismuth nanosystem as theranostic agent for NIR laser-driven chemo-photothermal therapy [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1040-1051. (in Chinese)

[3] SUN R R, SUN L N. Rare-earth upconversion luminescence and its applications: from molecular to nano and micro scales [J]. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2024, 65: 1-33.

[4] 陈玉婷, 董胜贺, 王鹏鹏. 手性稀土纳米材料的圆偏振发光研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2024, 54(8): 1178-1193.
CHEN Y T, DONG S H, WANG P P. Recent advances in circularly polarized luminescence of chiral rare earth nanomaterials [J]. *Sci. Sinica Chim.*, 2024, 54(8): 1178-1193. (in Chinese)

[5] 李彬, 于颖, 幸国香, 等. 手性无机纳米材料圆偏振发光的研究进展 [J]. 化学进展, 2022, 34(11): 2340-2350.
LI B, YU Y, XING G X, *et al*. Progress in circularly polarized light emission of chiral inorganic nanomaterials [J]. *Prog. Chem.*, 2022, 34(11): 2340-2350. (in Chinese)

[6] FRANCÉS-SORIANO L, ZABALLOS-GARCÍA E, PÉREZ-PRIETO J. Up- and down-shifting nanomaterials with chiroptical responses: origin of their chiroptical activity and applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(18): 2300337.

[7] PROBST P T, DONG Y, ZHOU Z W, *et al*. Bottom-up assembly of inorganic particle-based chiroptical materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 12(5): 2301834.

[8] HAO C L, WU X L, SUN M Z, *et al*. Chiral core-shell upconversion nanoparticle@MOF nanoassemblies for quantification and bioimaging of reactive oxygen species *in vivo* [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(49): 19373-19378.

[9] LU Y, ZHAO X, YAN D M, *et al*. Upconversion-based chiral nanoprobe for highly selective dual-mode sensing and bioimaging of hydrogen sulfide *in vitro* and *in vivo* [J]. *Light Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 180.

[10] WU X L, XU L G, MA W, *et al*. Propeller-like nanorod-upconversion nanoparticle assemblies with intense chiroptical activity and luminescence enhancement in aqueous phase [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(28): 5907-5915.

[11] LI S, XU L G, MA W, *et al*. Dual-mode ultrasensitive quantification of microRNA in living cells by chiroplasmonic nanopyramids self-assembled from gold and upconversion nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(1): 306-312.

[12] SUN M Z, HAO T T, LI X Y, *et al*. Direct observation of selective autophagy induction in cells and tissues by self-assembled chiral nanodevice [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4494.

[13] SUN M Z, QU A H, HAO C L, *et al*. Chiral upconversion heterodimers for quantitative analysis and bioimaging of antibiotic-resistant bacteria *in vivo* [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(50): 1804241.

[14] GAO R, XU L G, HAO C L, *et al*. Circular polarized light activated chiral satellite nanoprobes for the imaging and analysis of multiple metal ions in living cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(12): 3913-3917.

[15] JIN X, SANG Y T, SHI Y H, *et al*. Optically active upconverting nanoparticles with induced circularly polarized luminescence and enantioselectively triggered photopolymerization [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 2804-2811.

[16] ZHAO T H, HAN J L, SHI Y H, *et al*. Multi-light-responsive upconversion-and-downshifting-based circularly polarized luminescent switches in chiral metal-organic frameworks [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(33): 2101797.

[17] ZHENG A Y, ZHAO T H, XIAO C, *et al*. Dual-mode multi-color circularly polarized luminescent MOFs from a facile approach of chiral induction [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2022, 10(36): 13084-13092.

[18] ZHAO T H, HAN J L, JIN X, *et al*. Dual-mode induction of tunable circularly polarized luminescence from chiral metal-organic frameworks [J]. *Research*, 2020, 2020: 6452123.

[19] JIANG C Y, SHI Y H, YANG X F, *et al*. Photonic bandgap and excitation wavelength modulated multicolor upconverted circularly polarized luminescence in liquid crystal microcapsule [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(18): 2300001.

[20] HE H L, WANG J W, LI K, *et al*. Cholesteric-superhelix-enabled reconfigurable circularly polarized luminescence from uniaxially aligned upconversion nanorod films [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 16(8): 2200115.

[21] WANG L, DONG H, LI Y N, *et al*. Reversible near-infrared light directed reflection in a self-organized helical superstructure loaded with upconversion nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(12): 4480-4483.

[22] JUAN A, SUN H, QIAO J H, *et al*. Near-infrared light-controlled circularly polarized luminescence of self-organized emissive helical superstructures assisted by upconversion nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(88): 13649-13652.

[23] 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.

[24] YANG X F, JIN X, ZHENG A Y, *et al*. Dual band-edge enhancing overall performance of upconverted near-infrared circularly polarized luminescence for anticounterfeiting [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 2661-2668.

[25] XU L T, LI Y, LIU W, *et al*. Upconversion circularly polarized luminescence of cholesteric liquid crystal polymer networks with $NaYF_4$: Yb, Tm UCNPs [J]. *Mater. Horiz.*, 2024, 11(24): 6455-6462.

[26] MAO H L, YANG X F, SHI Y H, *et al*. Radiative energy transfer enabling upconverted circularly polarized persistent luminescence for multilevel information encryption [J]. *Nanoscale*, 2025, 17(1): 314-321.

[27] NALAVADATH S T, MANIAPPAN S, MANDAL A, *et al*. Clustering triggered emissive liquid crystalline template for dual mode upconverted and downconverted circularly polarized luminescence [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(28): 13571-13579.

[28] NGUYEN T D, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Near-IR-sensitive upconverting nanostructured photonic cellulose films [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(1): 1600514.

[29] LI W, XU M C, MA C H, *et al*. Tunable upconverted circularly polarized luminescence in cellulose nanocrystal based chiral photonic films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(26): 23512-23519.

[30] DONG Y H, ZHAO H R, WANG S P, *et al*. Multimode anticounterfeiting labels based on a flexible and water-resistant $NaGdF_4Yb^{3+}$, Er^{3+}@carbon dots chiral fluorescent cellulose film [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(35): 40313-40321.

[31] ZHOU M H, SANG Y T, JIN X, *et al*. Steering nanohelix and upconverted circularly polarized luminescence by using completely achiral components [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2753-2761.

[32] FAN Y, OU-YANG S, ZHOU D, *et al*. Biological applications of chiral inorganic nanomaterials [J]. *Chirality*, 2022, 34(5): 760-781.

[33] WARNING L A, MIANDASHTI A R, MCCARTHY L A, *et al*. Nanophotonic approaches for chirality sensing [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15538-15566.

[34] QU A H, XU L G, XU C L, *et al*. Chiral nanomaterials for biosensing, bioimaging, and disease therapies [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(92): 12782-12802.

[35] XIE Y F, FENG Z Y, ZHANG C T, *et al*. Near-infrared light-triggered enantioselective photopolymerization of polydiacetylene films assisted by Ag and $NaYF_4$ nanoparticles [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(5): 5285-5291.

[36] LU Y, LIU X M, YAN D M, *et al*. Fluorescent/circular dichroic dual-mode chiral upconversion nanocomposite for diagnosis and treatment of rheumatoid arthritis [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(48): 15331-15339.



吴佳航(2000–)，男，河北邯郸人，硕士研究生，2022年于吉林大学获得学士学位，主要从事上转换纳米颗粒和纤维素纳米晶的研究。

E-mail: jhwu22@mails.jlu.edu.cn



刘晓敏(1980–)，女，吉林长春人，博士，教授，博士生导师，2008年于吉林大学获得博士学位，主要从事上转换纳米颗粒的复合结构设计、生物诊疗等方面的研究。

E-mail: xiaominliu@jlu.edu.cn