



多级手性超分子组装: 实现可逆强圆偏振发光的新策略

章明玥^{1†}, 金玟周^{1†}, 杨振忠^{2*}, 吕中元^{3*}, 林志群^{1*}

1. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117569, Singapore

2. 清华大学化工学院, 北京 100084

3. 吉林大学化学学院, 超分子结构与材料全国重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: z.lin@nus.edu.sg; yangzhenzhong@tsinghua.edu.cn; luzhy@jlu.edu.cn

Hierarchical chiral supramolecular assemblies: a new strategy towards strong and invertible circularly polarized light emission

Mingyue Zhang^{1†}, Minju Kim^{1†}, Zhenzhong Yang^{2*}, Zhong-Yuan Lü^{3*} & Zhiqun Lin^{1*}

¹ Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore 117569, Singapore

² Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

³ State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding authors, E-mail: z.lin@nus.edu.sg; yangzhenzhong@tsinghua.edu.cn; luzhy@jlu.edu.cn

doi: [10.1360/CSB-2025-5467](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5467)

自然界充满了手性现象. 最直观的例子就是我们的双手, 左手和右手虽然形状相似, 但无论如何旋转, 都无法完全重叠^[1]. 这种“镜像对称却无法重叠”的特性, 在科学上被称为“手性”. 在分子和材料科学中, 手性往往决定了物质的功能和应用价值. 例如, 药物分子的手性差异可能导致截然不同的疗效甚至毒性^[2]; 而在光学领域, 手性材料可以与圆偏振光(circularly polarized light, CPL)相互作用, 因此在信息加密、三维显示、量子通讯等前沿领域极具潜力^[3].

最近, 新加坡国立大学、韩国梨花女子大学、吉林大学、清华大学和美国密歇根大学的科研人员合作, 提出了一种新策略: 利用“星形”嵌段聚合物与手性小分子协同自组装, 成功构建出多层次、结构精密的手性超分子材料, 并实现了强烈、稳定且可逆的手性光学响应, 在*Science*发表^[4]. 这一成果不仅突破了传统高分子基手性材料在稳定性和性能上的瓶颈, 还在红光区域实现了高效的圆偏振发射(circularly polarized luminescence, CPL), 为未来光电器件和量子技术提供了新的可能.

与普通光相比, 圆偏振光的电场是以螺旋方式传播的, 可以分为左旋和右旋两种^[5]. 这一特性使得圆偏振光在信息加密与防伪、高端显示与成像、生命科学探针以及自旋电子学与量子器件中具有独特的应用前景^[6]. 圆偏振发射材料

的核心价值在于能够直接发射出圆偏振光, 无需额外复杂的光学元件, 因此可大幅提高器件的效率和稳定性, 降低系统的复杂度和体积. 目前, 该领域的研究重点之一就是开发具有高发光不对称因子(g_{lum})和高亮度的CPL材料^[7].

手性超分子组装是一种常用的制备CPL材料的方法. 其中, 基于高分子的超分子体系, 因为其兼具手性材料的优异特性和应用前景与高分子材料易加工、可弯折, 以及材料多样性等一系列特征而备受研究者瞩目^[8]. 然而, 要制备出真正高效的高分子基CPL材料并不容易. 传统的体系往往不对称因子较低, 稳定性差, 尤其是红光和近红外区域的稳定圆偏振发射更加难以实现. 这些长期存在的难题, 正是研究团队着力突破的瓶颈^[9].

过去的研究通常依赖线性嵌段共聚物来构建手性结构, 但这类分子组装形成的纳米结构不够稳定, 很容易在环境变化下解体^[10]. 该研究团队创新性地使用了聚丙烯酸-聚苯乙烯(PAA-*b*-PS)“星形嵌段共聚物”. 这类分子形如多臂海星, 由一个中心核延伸出21条分子链臂, 内层的PAA为亲水部分, 可以与手性分子形成氢键; 外层的PS为疏水部分, 与内层相分离从而促进组装结构的形成, 并且为手性分子提供保护. 这种独特的分子结构能够形成依靠共价键相连的单分子胶束, 大大增强了体系的稳定性.

引用格式: 章明玥, 金玟周, 杨振忠, 等. 多级手性超分子组装: 实现可逆强圆偏振发光的新策略. 科学通报, 2026, 71: 589–592

Zhang M, Kim M, Yang Z, et al. Hierarchical chiral supramolecular assemblies: a new strategy towards strong and invertible circularly polarized light emission (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 589–592, doi: [10.1360/CSB-2025-5467](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5467)

如图1(a)所示, 通过缓慢的热退火处理, 研究人员成功实现了一种多级的手性自组装过程. 首先, 在分子尺度上, 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和密度泛函理论(DFT)计算印证了扁

桃酸分子的手性通过氢键作用传递给PAA链(图1(b)), 使得原本无手性的高分子链获得了手性. 随后, 星形高分子进一步堆叠, 形成暂时性的纳米条带(图1(c)). 随着时间的推移, 这

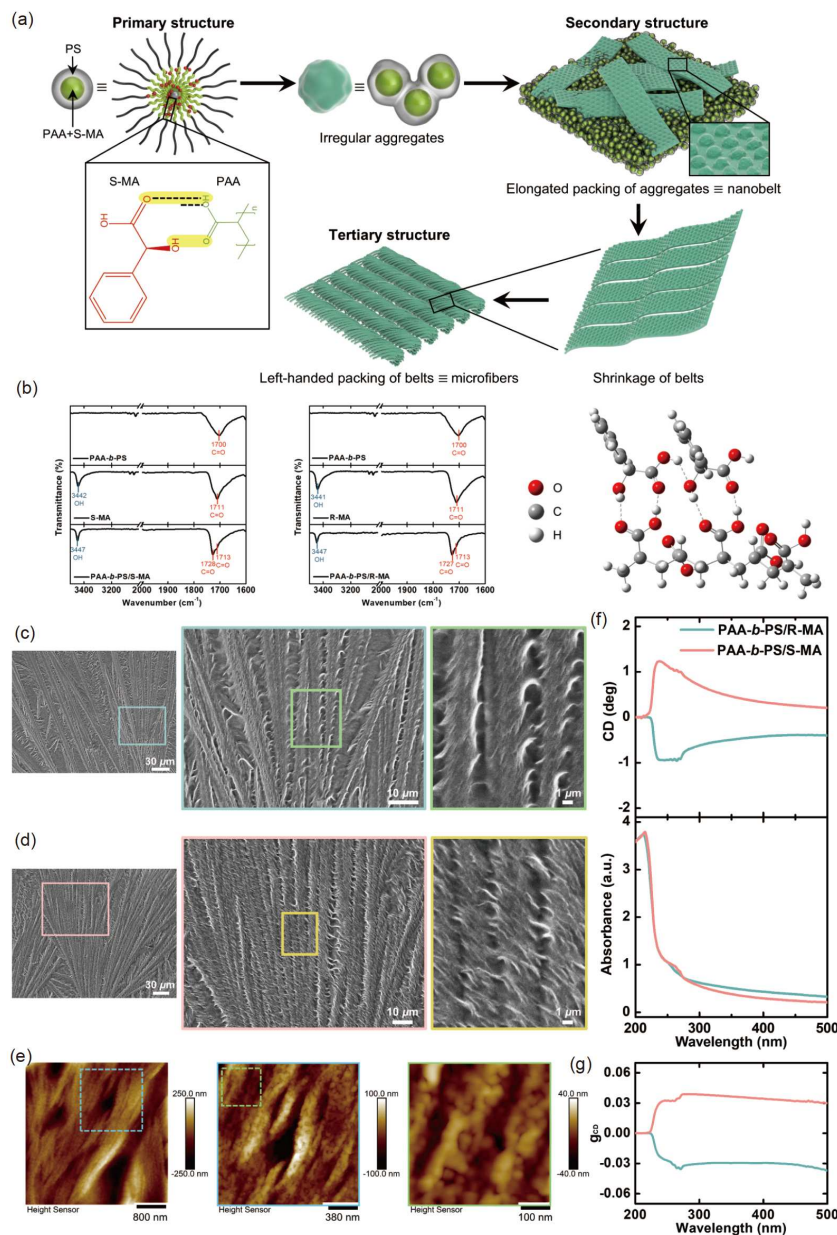


图 1 (网络版彩色)共组装制备多级手性超分子组装结构的逐步演示和表征^[4]. (a) 通过将无手性PAA-*b*-PS星形高分子和手性扁桃酸在60°C下进行24 h热退火共组装实现制备多级手性组装结构的过程示意图; (b) FT-IR和DFT计算揭示了扁桃酸和PAA之间形成了氢键(形成能为 -17.24 kcal/mol); 通过星形共聚物与R-扁桃酸(c)和S-扁桃酸(d)共组装制备的超分子手性结构的SEM图片; (e) 右手性超分子结构的原子力探针显微镜图片; (f) 手性超分子组装结构的圆二色光谱、相对应的吸光光谱和(g)相对应的不对称吸收因子曲线. Copyright © 2025 AAAS

Figure 1 (Color online) Stepwise representation and characterization of hierarchical chiral supramolecular structures. (a) Schematic illustration depicting the route to hierarchical chiral structures through thermal annealing-driven co-assembly of achiral star-like PAA-*b*-PS BCPs with chiral (R/S)-MA at 60°C for 24 h; (b) FT-IR spectra and DFT calculations showing the formation of hydrogen bonds between S-MA and PAA (formation energy is -17.24 kcal/mol); (c and d) SEM images of chiral supramolecular fiber-like structures formed through the co-assembly of achiral star-like PAA-*b*-PS with (c) R-MA and (d) S-MA; (e) AFM images of right-handed fiber-like structures (left image) resulting from co-assembly of achiral star-like BCPs with R-MA, revealing nanobelt-like structures. (f) CD and corresponding absorption spectra, along with (g) g_{CD} spectra of chiral supramolecular fiber-like structures formed through co-assembly of achiral star-like BCPs with R-MA (cyan curve) and S-MA (pink curve). Copyright © 2025 AAAS

些纳米条带最终堆叠在一起, 形成稳定的微米级手性纤维状结构, 其手性方向取决于所加入的扁桃酸类型. 扫描电子显微镜(SEM)下观察到的这些纤维状结构如同微型的手性绳索(图1(c)和(d)), 不仅展现出强烈的圆二色性信号(图1(f)和(g)), 而且在力学性能上也显著优于普通聚合物薄膜.

研究团队进一步将不同颜色的发光组分——包括蓝色

荧光的茈菴酸(图2(a), (d), (g)和(j))、绿色荧光的俄勒冈绿(图2(b), (e), (h)和(k))和红色荧光的罗丹明B(图2(c), (f), (i)和(l))——引入该手性超分子框架中. 所有这些发光体都表现出强烈而稳定的圆偏振发光特性. 其中, 绿圆偏振发光 g_{lum} 值达到0.03(555 nm), 红圆偏振发光 g_{lum} 值达到0.09(623 nm). 值得强调的是, 在蓝光区域, 其手性因子高达0.11, 处于国际领先水

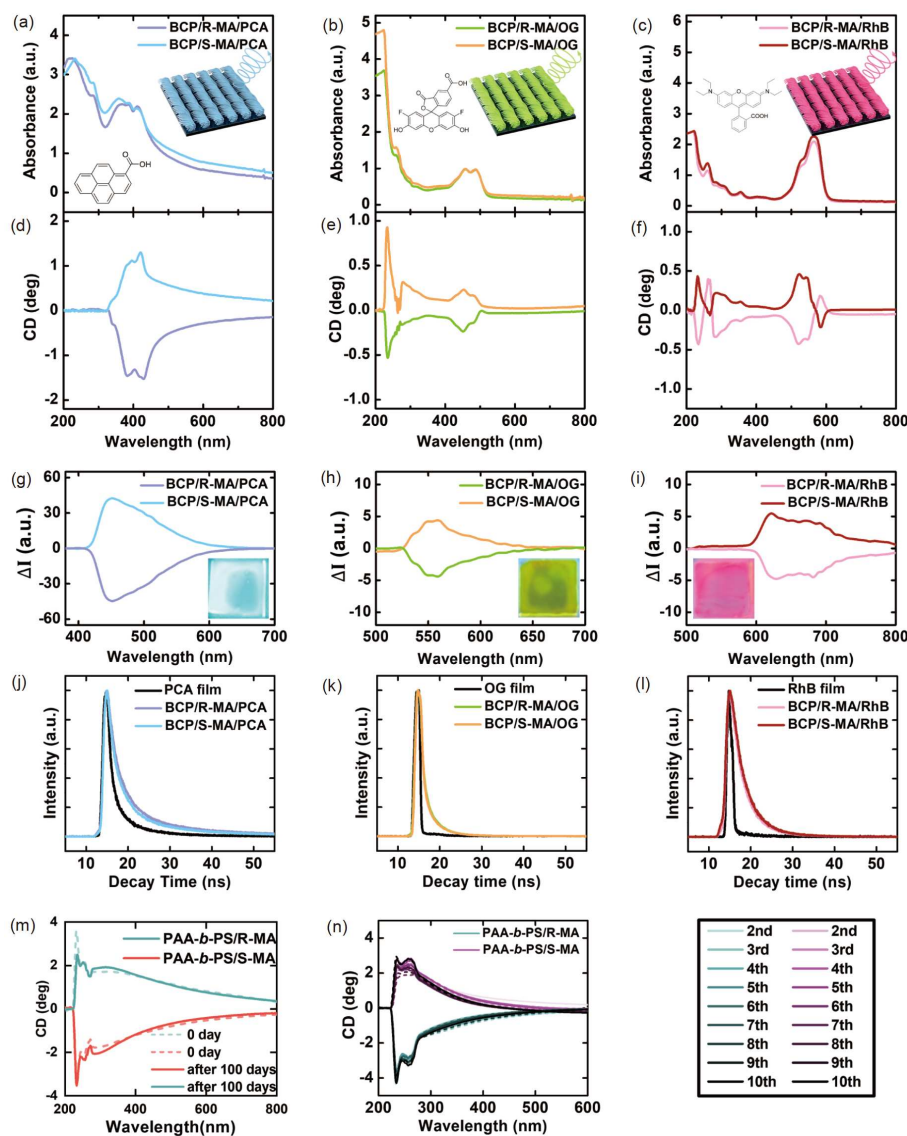


图 2 (网络版彩色)圆偏振发光的谱学分析^[4]. 加入了茈菴酸、俄勒冈绿和罗丹明B的手性超分子结构的吸收光谱(a~c)、圆二色光谱(d~f)、圆偏振发光光谱(g~i)和发光时间衰减曲线(j~l). (g~i)中的插图分别为三种样品在365 nm光激发下发光的照片. 所有的光谱测试均在室温下进行; (m) 手性超分子组装结构经过100 d储藏前后的圆二色光谱(室温, 60%~70%相对湿度); (n)手性超分子组装结构经过数次加热(室温~60℃)与冷却循环的圆二色光谱. Copyright © 2025 AAAS

Figure 2 (Color online) Spectroscopic analysis of CPL-active chiral supramolecular structures^[4]. (a~c) Absorption and (d~f) corresponding CD spectra, (g~i) CPL spectra, and (j~l) normalized photoluminescence (PL) decay traces of CPL-active chiral supramolecular structures incorporating PCA, OG, and RhB molecules. Insets in (g~i) are photographs taken under 365-nm light irradiation. All measurements were conducted at room temperature; (m) CD spectra of chiral supramolecular structures before and after 100 days of storage under ambient conditions (room temperature, 60%~70% relative humidity); (n) CD spectra of chiral supramolecular structures subjected to multiple cycles of heating (to 60°C) and cooling. Copyright © 2025 AAAS

平;而红光区域的高效发射更是解决了该领域长期存在的难题.这些材料的量子效率显著提高,发光寿命也大幅延长(图2(m)~(o)).具体地说,相比于经过相同热处理过程的纯发光染料薄膜,该方法将蓝光量子效率从3%提高到29.2%,绿光和红光量子效率从0%分别提高到了16%和12.4%.相应的,他们的发光寿命分别从5.18, 1.14和1.57 ns延长到了约12.03, 2.64 和 4.17 ns.这是因为星形嵌段聚合物为发光组分提供了良好的“保护壳”,有效抑制了热降解和聚集猝灭效应.

除了强烈的圆偏振发光,该体系还展现出“可逆的手性”.通过改变组装浓度、溶剂类型或退火条件,研究人员可以实现手性方向的翻转.例如,在低浓度下形成的结构较为松散,表现出某一手性;而在高浓度且溶剂快速蒸发的条件下,形

成的密集结构则呈现相反的手性.研究团队通过温度循环实验和粗粒化分子动力学模拟证明该过程促使超分子CPL材料停留在动力学捕获态,从而实现手性的动态、可逆调控.

这项研究的意义体现在多个方面.它提出了一种通用性强的策略,可兼容多种发光材料,实现从蓝光到红光的全光谱圆偏振发射;所获得的材料兼具优异稳定性与力学性能,可在常温下存放百余天而不失效,经历多次热循环仍保持性能(图2(m), (n));更重要的是,它成功解决了红光区域圆偏振发射的难题,为诸多先进应用提供了关键材料基础.这项工作融合了高分子化学、超分子科学和光子学的前沿知识,是跨学科合作的典型案例,也为未来的量子科技和光学信息应用奠定了坚实的基础.

致谢 感谢新加坡教育局学术研究基金(T2EP50123-0032, T2EP10223-0006)、新加坡科技研究局个人研究基金(M23M6c0106)和国家自然科学基金(22133002)资助.

推荐阅读文献

- 1 Smirnova O. A new age of molecular chirality. *Science*, 2025, 389: 232–233
- 2 McVicker R U, O’Boyle N M. Chirality of New Drug Approvals (2013–2022): trends and perspectives. *J Med Chem*, 2024, 67: 2305–2320
- 3 Mun J, Kim M, Yang Y, et al. Electromagnetic chirality: from fundamentals to nontraditional chiroptical phenomena. *Light Sci Appl*, 2020, 9: 139
- 4 Kim M, Zhang M, Zhu Y L, et al. Hierarchical chiral supramolecular assemblies with strong and invertible chiroptical properties. *Science*, 2025, 389: eadu0296
- 5 Zhao H, Xu L Y, Zhang X Y, et al. Circularly polarized light emission and real-image projection from cellulosic converging lenses with adjustable chiral photonic bandgaps. *ACS Omega*, 2025, 10: 17033–17042
- 6 Deng Y, Wang M, Zhuang Y, et al. Circularly polarized luminescence from organic micro-/nano-structures. *Light Sci Appl*, 2021, 10: 76
- 7 Furlan F, Moreno-Naranjo J M, Gasparini N, et al. Chiral materials and mechanisms for circularly polarized light-emitting diodes. *Nat Photon*, 2024, 18: 658–668
- 8 Liu M, Zhang L, Wang T. Supramolecular chirality in self-assembled systems. *Chem Rev*, 2015, 115: 7304–7397
- 9 Zhong H, Zhao B, Deng J. Polymer-based circularly polarized luminescent materials. *Adv Opt Mater*, 2023, 11: 2202787
- 10 Lu Y, Zhang E, Yang J, et al. Strategies to improve micelle stability for drug delivery. *Nano Res*, 2018, 11: 4985–4998