

文章编号:1007-2780(2022)10-1263-15

## 纤维素纳米晶手性液晶膜研究进展

唐瑞琪, 逯孟丽, 段 然, 赵东宇\*  
(北京航空航天大学 化学学院, 北京 100191)

**摘要:**纤维素是丰富的可再生聚合物资源,通过强酸水解可得到结晶度较高的纤维素纳米晶(CNCs)。在合适的浓度下,CNCs悬浮液能够进行蒸发自组装,干燥后形成CNCs胆甾相液晶薄膜。CNCs手性液晶膜具有优异的圆偏振光性能,因此在光电子技术等领域十分重要。本文概述了CNCs的液晶性质和制备方法;着重探讨了CNCs手性液晶膜的结构色特性,以及通过物理和化学手段对CNCs膜的螺距进行调控的方法。同时,综述CNCs手性液晶膜的圆偏振光性能,对其圆偏振光反射性能和圆偏振荧光发射性能的研究进展和应用技术进行了总结和展望。CNCs手性液晶膜左旋和右旋圆偏振光性能的差异,使其在液晶显示器、光学防伪、传感器件等领域具有广阔的应用前景。此外,通过多种方法(添加荧光分子或金属等)制备的具有圆偏振荧光性能的CNCs膜材料,可作为检测激发态的手性探针,在一系列光学应用中具有潜在的应用价值和发展空间。

**关键词:**纤维素纳米晶;结构色;螺距;圆偏振光

**中图分类号:**O63;O753<sup>+</sup>.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2022-0100

## Research progress of cellulose nanocrystal chiral liquid crystal film

TANG Rui-qi, LU Meng-li, DUAN Ran, ZHAO Dong-yu\*

(School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Cellulose is an abundant renewable polymer resource. Cellulose nanocrystals (CNCs) with high crystallinity can be obtained by hydrolysis with strong acid. After evaporation at a suitable concentration, the suspension of CNCs is dried and self-assembled to form cholesteric liquid crystal film of CNCs. CNCs chiral liquid crystal film exhibits excellent circularly polarized light properties, and is of great importance in the field of optoelectronic technology. In this review, the liquid crystal behaviors and preparation methods of CNCs are summarized. The structural color properties as well as the pitch regulation of CNCs film by physical and chemical methods are emphatically discussed. At the same time, the circularly polarized light properties of CNCs chiral liquid crystal film are comprehensively introduced. The research progress and application technology of circularly polarized light reflectance properties and circularly polarized luminescence emission performance are summarized and prospected. The difference between the left-handed and right-handed circularly polarized light properties of CNCs chiral liquid crystal

**收稿日期:**2022-05-28;**修订日期:**2022-06-13.

**基金项目:**科技部国家重点研发计划(No.2018YFB0703703);国家自然科学基金(No.51973007, No.51673008);北京市自然科学基金(No.2192030)

Supported by National Key R&D Program of China (No.2018 YFB0703703); National Natural Science Foundation of China(No.51973007, No.51673008); Beijing Natural Science Foundation of China(No.2192030)

\*通信联系人, E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn

film makes it have broad application prospects in liquid crystal displays, optical anti-counterfeiting, sensor devices and other fields. In addition, CNCs film materials with circularly polarized luminescent performance that could be prepared by a variety of methods (such as adding luminescent molecules or metals) can be used as chiral probes to detect excited states, which has potential application values and development space in a series of optical applications.

**Key words:** cellulose nanocrystals; structural color; pitch; circularly polarized light

## 1 引言

纤维素是一种来源广泛且可再生的天然高分子材料,取之不尽,用之不竭,可以满足人们日益增长的需求。它最主要的来源是自然界的高等植物,植物每年通过光合作用可以产生约  $1.5 \times 10^{12}$  吨的纤维素。纤维素原料易得且绿色环保,因此被广泛应用于化工合成和先进复合材料加工等领域<sup>[1-2]</sup>。纤维素是一种纤维性、强度高、不溶于水并且在维持植物细胞壁的结构中起重要作用的物质,它是由无水 D-吡喃型葡萄糖单元(AGU)通过  $\beta$ -(1,4)糖苷键以 C1 椅式构象连接而成的线形高分子<sup>[3]</sup>,在纤维素高分子中,无论是分子内存在的键还是分子间相互连接的键,都主要以氢键的形式结合<sup>[4]</sup>。众所周知,氢键是一种化学势很大的键,这使得纤维素具有很大的内聚能,不仅在一定程度上影响其自身的化学反应活性,也强烈影响着纤维素的物理性质。

纤维素内部存在结晶区和无定型区两种分子的聚集形式。纤维素的结晶区和无定型区无明显的界面,而是逐渐过渡并呈连续排列,即一个纤维素分子链可穿过几个结晶区和非结晶区。结晶区是纤维素分子链紧密排列高度有序的区域,而无定型区分子随机分布,分子链排列不整齐、较松弛<sup>[5]</sup>。结晶区可以通过机械、化学或酶组合的处理,通过“自上而下”将纤维素纤维从纤维素源中分离和提取,生产纤维素纳米晶(CNCs)<sup>[6]</sup>。酸水解是一种被广泛使用的提取 CNCs 的方法,在酸水解过程中,酸分子选择性地渗透到无定型区破坏糖苷键,将纤维素的无定型区除去,制备出结晶度高的 CNCs。纤维素的原材料和加工过程决定了 CNCs 的几何尺寸,一般地,CNCs 呈现长度为 100~500 nm,直径为 1~100 nm 的棒状分子。近年来,可再生和可持续发展的资源在低碳生产方面变得越来越重要。许

多学者和行业专家对这一研究领域很感兴趣,CNCs 为减少不可再生资源的使用、环境污染、全球变暖和能源危机提供了一个可行的答案。CNCs 的天然丰度及其优异的光学、力学性能以及生物相容性使其在生物医用、传感检测、组织工程等领域中<sup>[7-12]</sup>得到广泛的研究,具有广阔的应用前景。

然而,目前关于 CNCs 胆甾相液晶膜的手性圆偏振性能的研究较少,圆偏振光的产生和调控在物理、化学以及生物医学等领域均为重大课题,对光学的发展也有着重大的理论意义和实际价值。但圆偏振光材料的研究仍面临着诸多挑战。本文基于以上背景,就 CNCs 胆甾相液晶膜的圆偏振反射及发光性能展开研究,主要介绍了对 CNCs 自组装膜结构色的调控,以及对 CNCs 自组装膜的圆偏振光反射性能和圆偏振荧光性能调控的研究。

## 2 CNCs 简介

### 2.1 CNCs 的液晶性

CNCs 在达到一定临界浓度时能够自组装形成胆甾相结构。纤维素与硫酸水解能够产生 CNCs,在 CNCs 表面产生硫酸酯基团<sup>[13]</sup>。用硫酸水解法制得的 CNCs 的表面存在的负电荷使 CNCs 之间相互排斥,得到的 CNCs 悬浮液的胶体稳定性较高。表面电荷是 CNCs 胶体悬浮液在水中稳定和形成胆甾相液晶的关键。2016 年,Mark J. MacLachlan 团队<sup>[14]</sup>在悬浮液中捕获到了 CNCs 类晶团聚体(Tactoids),首次通过电子显微镜直接观察到类晶团聚体内部 CNCs 的排列,并研究了从不同类晶团聚体到虹彩多层薄膜的形态转变过程。如图 1(a)所示,当在水中稀释时,CNCs 的分散体与 CNCs 形成各向同性相,CNCs 分布均匀<sup>[15]</sup>。然而,当达到临界浓度以上

时, CNCs 聚集并形成短程有序结构的类晶团聚体, 各向异性出现, 随着水分的进一步蒸发, CNCs 自组装、排列更加紧密有序。通过使用偏

光显微镜(POM)观察溶液中是否出现双折射现象可以判断是否发生了 CNCs 的自组装, 当水被完全蒸发后, 就可以形成 CNCs 固体膜。

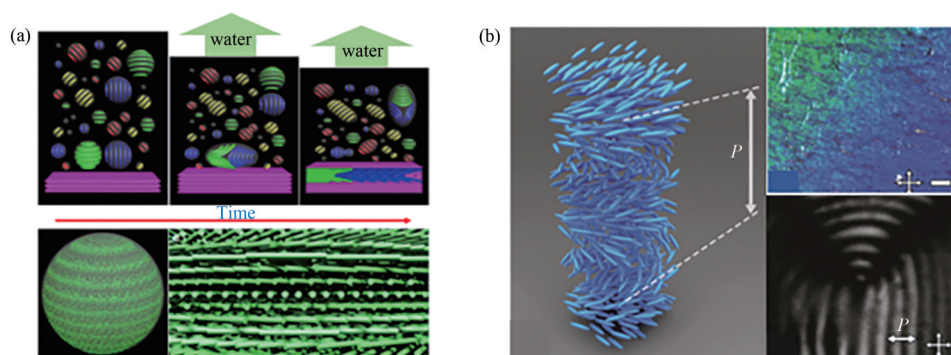


图 1 (a) CNCs 的自组装结构和转换模型<sup>[14]</sup>; (b) 通过 POM 观察得到的 CNCs 液晶胆甾相结构<sup>[21]</sup>。

Fig. 1 (a) CNCs self-assembled structure and transformation model<sup>[14]</sup>; (b) Cholesteric phase structure of CNCs liquid crystal observed by POM<sup>[21]</sup>.

有趣的是, 自组装形成的胆甾相结构可以保存在 CNCs 的固体膜中。自 1959 年 Marchessault 等人<sup>[16]</sup>首先发现了 CNCs 的手性液晶性质以来, CNCs 的手性液晶性质就一直备受关注。因为 CNCs 具有右旋手性卷曲形貌, 并且呈一维棒状纳米结构<sup>[17]</sup>, 因此能够为 CNCs 液晶相提供手性中心, 形成左旋手性液晶相<sup>[18]</sup>。如图 1(b) 所示, 在 CNCs 胆甾相液晶中, 棒状的 CNCs 分层排列, 形成二维平面, 并且层层相叠。每层中的棒状 CNCs 长轴彼此平行。不同层中的 CNCs 长轴方向逐层依次向左旋转过一定角度(约 15°), 多层分子的排列方向逐渐扭转成螺旋线, 并沿着层的法线方向排列成螺旋状结构, 螺旋结构用螺距( $P$ )表征。棒状 CNCs 螺旋扭转一周时, 两层之间距离的螺距约为 0.3 mm。从 POM 中也能够看到 CNCs 液晶膜具有胆甾相液晶特有的指纹织构。CNCs 固体膜中特殊的螺旋结构使其具

有旋光性、圆偏振光二向色性和选择性光反射等特殊的光学性质, 使其在光学仪器、光学防伪、先进材料等领域具有广阔的应用前景<sup>[19-20]</sup>。

## 2.2 CNCs 的制备方法

高等植物的软硬木材是商业开采新纤维素的主要来源, 除高等植物外, 藻类、背囊动物、细菌、真菌和无脊椎动物也是纤维素的主要来源(如图 2)。CNCs 可通过酸水解从纤维素材料中提取, 其具有多用途纤维形态、易表面改性、大比表面积和高宽比等优点。天然纤维素的无定形区容易被除去, 通常利用物理、化学以及生物等方法处理, 从而制成纳米级纤维素, 即 CNCs(如图 3)。目前制备 CNCs 的方法较多, 如酸解法、酶解法、氧化降解法、离子液体法等。其中, 酸水解法因其操作简单、成本低廉、原料易得等优势成为制备 CNCs 最常用的化学方法。酸水解法中硫酸水解法较为常见, 除硫酸外, 盐酸<sup>[22]</sup>、氢溴

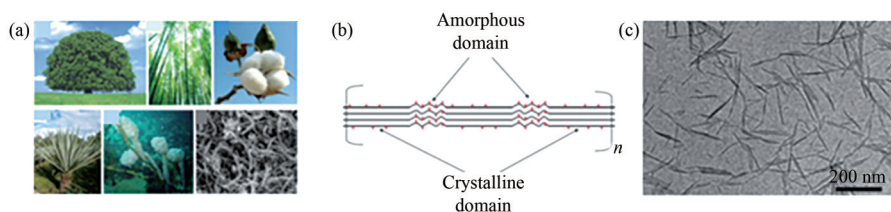


图 2 (a) CNCs 的来源<sup>[30]</sup>; (b) 纤维素的非晶态和晶态内部结构<sup>[31]</sup>; (c) 从棉花中水解的 CNCs 的 TEM 图<sup>[32]</sup>。

Fig. 2 (a) Origin of CNCs<sup>[30]</sup>; (b) Amorphous and crystalline internal structure of cellulose<sup>[31]</sup>; (c) TEM images of hydrolyzed CNCs from cotton<sup>[32]</sup>.

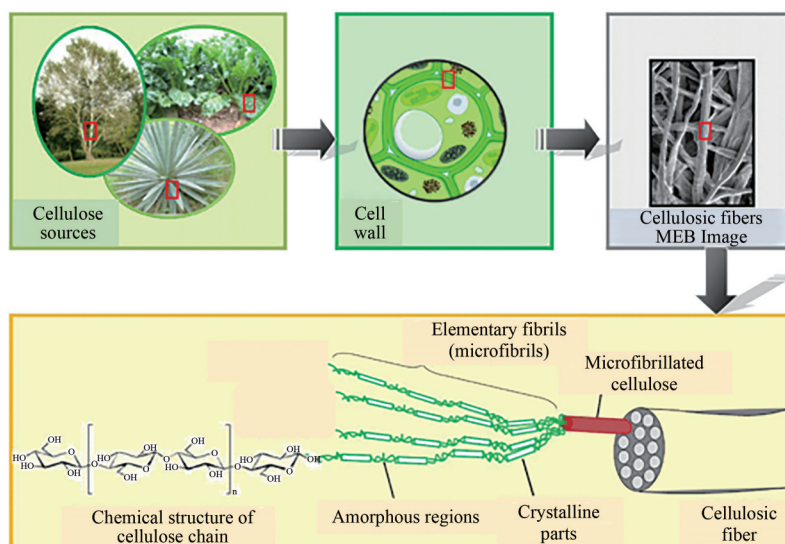


图3 从纤维素来源到纤维素分子:纤维素纤维结构的细节<sup>[33]</sup>。

Fig. 3 From the cellulose sources to the cellulose molecules; details of the cellulosic fiber structure<sup>[33]</sup>.

酸<sup>[23]</sup>、磷酸<sup>[24]</sup>等无机酸也可用于制备CNCs。可以根据需求的不同,选择不同的酸水解方法。

1947年,Nickerson等人<sup>[25]</sup>首次报道了CNCs的制备方法,它是由盐酸和硫酸催化水解木质纤维素获得。受此启发,Rånby等人<sup>[26]</sup>在1949年用浓硫酸催化水解棉絮纤维,合成了稳定的CNCs胶体悬浮液。硫酸水解时会使纤维素表面带有磺酸根,而被磺酸化了的CNCs表面具有负电荷,使得CNCs彼此排斥,从而使CNCs悬浮液具有高度的胶体稳定性<sup>[27]</sup>。从那时开始,工业规模生产CNCs就主要依赖于硫酸水解。影响CNCs悬浮液的结构和性质的主要因素有纤维素原料、无机酸的种类和浓度、水解时间和温度,以及超声时间和强度<sup>[28]</sup>。除酸解法之外,还可以通过2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)催化氧化天然纤维素,将其通过高剪切机械分离而制备CNCs<sup>[29]</sup>,但由于其高成本、毒性和腐蚀性,使其短时间很难用于生产实践中。

### 3 CNCs自组装膜的结构性能调控

#### 3.1 CNCs自组装膜的结构色

在自然界中许多生物具有独特的结构色,比如一些植物的叶子和果实、昆虫角质层、鸟类羽毛等,这是由它们表面纳米尺度周期性多层结构的光干扰产生的,一些动物甚至能够根据周围所处的环境可逆地改变自身的结构颜色。结构色

与一般的色素颜色相比具有显著优势,特别是它能够在刺激下发生变化。对于CNCs的胆甾相螺旋组装产生的结构色的变化,可以通过在可见光波长范围内对自组装多层结构的尺度的精确调制来实现<sup>[34]</sup>。目前,植物中纤维素材料的特殊螺旋组织引起广泛关注,在果实和叶片中精细的螺旋纳米结构不仅提供了灿烂的彩虹色,吸引授粉物种来增加种子的扩散,而且改善了它们的力学性能数控系统。CNCs悬浮液能够自组装形成胆甾相液晶,在环境条件下缓慢干燥时,可将胆甾相结构保留在CNCs薄膜中。在生物光子系统中,CNCs薄膜通过选择性地反射像这些结构的左旋偏振光,表现出明亮的彩虹色。通过对CNCs螺旋螺距大小的调控能够使CNCs自组装膜的结构色表现出可协调的彩虹色。与化学色相比,物理色不会褪色。结构色即为一种物理色,它比传统色素更加环保。结构色通常具有虹彩效应,即观测到的色彩具有方向性,这些特性使CNCs在显示、防伪、装饰等领域具有广阔的应用前景<sup>[35-39]</sup>。

通过自组装所形成的CNCs薄膜能够具有一定的颜色,保存在固体膜中的螺旋层状结构也能够通过SEM断面扫描图看到(如图4所示)。当薄膜的螺距与可见光波长相似时,薄膜能够出现结构色。CNCs薄膜具有选择反射的特性,其反射光的波长中心峰值 $\lambda$ 取决于薄膜的平均折射率 $n$ 、螺旋螺距 $p$ 和相对于薄膜表面的反射角

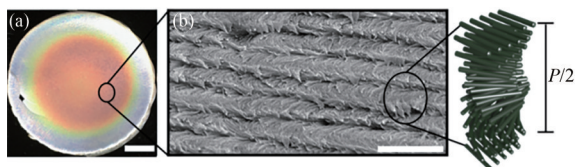


图 4 典型 CNCs 薄膜照片(a)和 SEM 下左旋螺旋结构(b)<sup>[46]</sup>  
Fig. 4 Typical CNCs thin films photographs (a) and left-handed helical structures under SEM (b)<sup>[46]</sup>

$\theta^{[40]}$ 。因此,CNCs 薄膜显示结构色,类似自然界中发现的许多例子,包括植物、昆虫和海洋动物<sup>[41-43]</sup>。

$$\lambda = nP \cos \theta . \quad (1)$$

CNCs 薄膜的光学性质与有序螺旋结构的螺距有着密切的关系,可以通过改变螺旋螺距的大小改变反射波长,从而使薄膜的颜色发生变化。螺距可通过多种方式进行调节,通常改变某些控制条件,以实现对外区、可见光区和紫外光区的选择性吸收光的能力,利用这一光学特性可以制备具有选择性吸收光的 CNCs 薄膜<sup>[44-45]</sup>。

### 3.2 CNCs 自组装膜的螺距调控

通过对螺距的调控能够制备出波长覆盖可见光区的 CNCs 薄膜。对于 CNCs 自组装膜螺距的调控主要有物理方法和化学方法,在不改变 CNCs 物理和化学性质的情况下,制备出一系列具有自组装胆甾相液晶的独特光学产品,对于所采取方法都应该在 CNC 悬浮液成膜前进行。

物理方法主要是通过超声、温度、磁场以及真空干燥等因素对螺旋螺距产生影响。超声能够使 CNCs 获得更多的能量,使所带的电荷分散更均匀,螺距也随之增大,选择性反射波长发生红移,薄膜的颜色发生变化,短暂的超声作用足以分散 CNCs,进一步的超声作用将适得其反,因为它会增加液晶相形成所需的临界浓度<sup>[47]</sup>。如图 5(a)所示,随着超声能量的输入,薄膜的螺距逐渐增加,反射波长红移,薄膜颜色从蓝色到红色<sup>[48]</sup>。温度对 CNCs 膜螺距的调控也具有一定影响,温度能够影响 CNCs 悬浮液在自组装过程中溶剂的挥发,随着温度的升高溶剂蒸发速度变

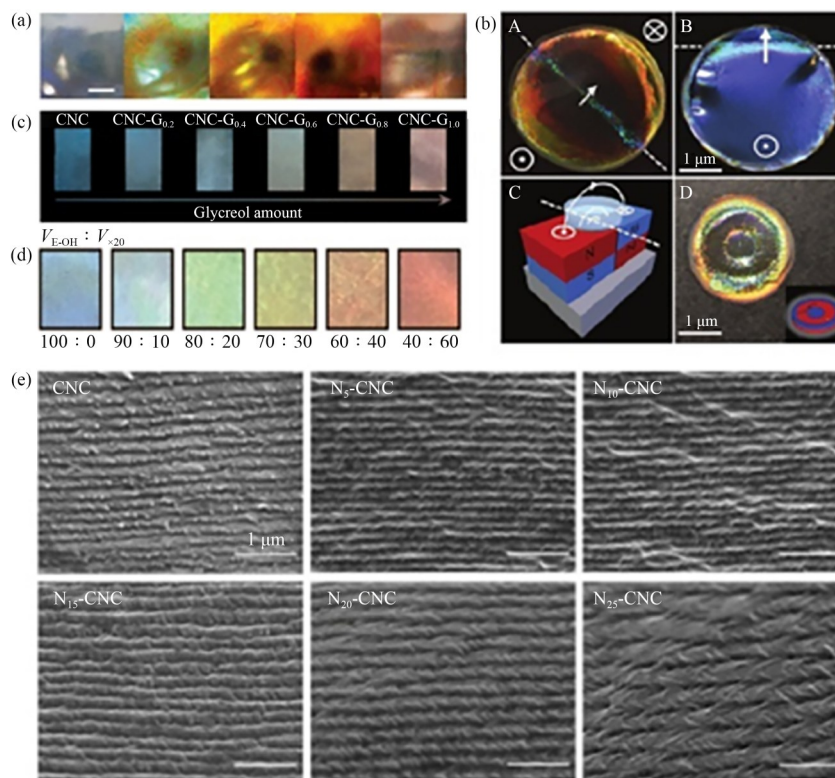


图 5 (a)超声调节 CNCs 螺距<sup>[48]</sup>; (b)磁场调节螺距<sup>[50]</sup>; (c)添加甘油调节螺距<sup>[52]</sup>; (d)不同溶剂调节螺距<sup>[53]</sup>; (e)添加化学物质调节螺距的 SEM 图像<sup>[54]</sup>。

Fig. 5 (a) Ultrasonic adjustment of CNCs pitch<sup>[48]</sup>; (b) Magnetic field adjustment of pitch<sup>[50]</sup>; (c) Glycerin was added to adjust the pitch<sup>[52]</sup>; (d) Different solvents to adjust the pitch<sup>[53]</sup>; (e) SEMs image of adding chemicals to adjust pitch<sup>[54]</sup>.

快螺旋螺距变小。蒸发干燥后通过形成手性光子晶体膜可保持 CNCs 的手性。这一过程称为蒸发诱导自组装效应(EISA)。在 EISA 过程中, CNCs 悬浮液的浓度在蒸发干燥过程中逐渐增加。当 CNCs 浓度超过临界浓度( $\approx 3\%$ )时, CNCs 悬浮液中的胶体自发生长形成胆甾相<sup>[49]</sup>。磁场以及真空干燥也是调控螺旋螺距的方法, 磁场的作用能够使 CNCs 更加倾向于磁场方向从而对螺距进行调节。Bruno Frka-Petesic 课题组<sup>[50]</sup>使用小型商业磁铁(0.5~1.2 T)控制胆甾相的取向, 并制备对其最终光学性能具有独特控制的彩色薄膜, 如图 5(b)所示。将 CNCs 悬浮液放置在磁体上的皿中缓慢蒸发使干燥悬浮液所感知的局部磁场诱导胆甾相的长程有序, 随后保留在固态中。这种简单而强大的技术在设计这种彩虹薄膜的视觉外观方面开辟了新的可能性。真空干燥能够作用于溶液中溶剂的挥发, 也能够调节螺旋螺距。

利用化学方法调节 CNCs 的螺旋螺距, 主要是通过添加适量添加剂或电解质等方法进行调节。常用的添加剂有葡萄糖、聚乙烯醇<sup>[51]</sup>和刚果红等; 常用的电解质有 NaCl、HCl 和 KCl 等。溶液中的离子强度是由 CNCs 的表面电荷和加入的电解质共同决定, 因此电解质的加入对体系的分散性、稳定性和液晶性都有一定的影响。在成膜之前向 CNCs 悬浮液中添加电解质会缩短固体薄膜反射波的峰值波长。CNCs 粒子表面的硫酸盐酯基团的负电荷可以部分地被电解质所屏蔽, 以降低粒子之间的静电斥力。因此, 棒状的 CNCs 粒子之间更加紧密, 缩短了胆甾相螺距, 并将反射带移到较短的波长。加入添加剂虽然不会对 CNCs 悬浮液的离子强度产生影响, 但是能改善胶体体系的凝胶化, 从而调控 CNCs 膜的螺距。如图 5(c)所示, 通过加入甘油对 CNCs 薄膜的螺距进行调节, 随着添加物含量的增加, 薄膜的螺距逐渐增大, 反射波长红移<sup>[52]</sup>; CNCs 膜的结构颜色在一定条件下也可以被不同的极性溶剂调控, 如图 5(d), 通过 CNCs 和水性聚氨酯(WPU)胶乳的共组装, CNCs/WPU 复合膜的结构颜色可以很容易地被不同极性的溶剂调制。在不同比例的水和乙醇溶剂中浸泡后, 复合膜迅速膨胀, 导致反射峰波长的红移。但由于交联聚合物

网络的限制, 水含量的进一步增加不能有效地调节反射峰, 这也保护了胆甾相结构免受无限膨胀和破坏<sup>[53]</sup>。图 5(e)通过 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)对螺距进行调节, 从 SEM 图可以看出, 随着添加剂含量的增加, 螺距逐渐增加。这主要是因为添加物可以存在于层状结构中使薄膜溶胀, 导致螺距增大, 红移反射颜色。溶胀效应来自添加物分子渗透到单个 CNCs 的结晶区, 并嵌入在 CNCs 颗粒之间使其螺距增大, 反射波长发生红移。当添加物质减少时, 螺距减小, 使薄膜的反射颜色蓝移<sup>[54]</sup>。

## 4 CNCs 液晶膜的圆偏振光性能

### 4.1 圆偏振光

光是一种横电磁波, 它的电、磁矢量相互垂直, 并与波的传播方向垂直。电磁矢量的振荡方向无规律分布的光波, 叫做自然光。线偏振光是在与光传播方向相垂直的平面内, 光矢量只沿一个固定的方向振动的光。圆偏振光是旋转光的电矢量端点描绘出圆轨迹的光, 圆偏振光是一种特殊的椭圆偏振光, 它是由两束频率相同, 振动方向相互垂直, 且相位差为  $(2n+1/2)\pi$  的线偏振光叠加后得到的。圆偏振光和自然光最为相近, 但其光矢量的变化具有一定的规律性。根据光矢量旋转和传播方向的不同, 可将其分为左旋圆偏振光(LCPL)和右旋圆偏振光(RCPL), 相位差为  $(2n+1/2)\pi$  时为 LCPL, 相位差为  $(2n-1/2)\pi$  时为 RCPL。圆偏振光的应用有很多, 如非对称光合作用<sup>[55]</sup>、加密传输<sup>[56-57]</sup>、生物成像<sup>[58-59]</sup>、和光电器件等<sup>[60-62]</sup>。然而, 圆偏振光由于其特殊的偏振特性, 比非偏振光更难产生。传统的光学方法是使用一个线性偏振器和一个  $1/4$  波片。

自然界中具有手性结构的物质普遍存在。手性即为物体不能与其镜像重合的结构特性。手性分子与其镜像的分子组成完全相同, 但是不能在空间结构上重合, 因此具有不同的物理性质和化学性质。圆偏振光的模式总是依赖于手性材料的手性结构。使用单手性结构(左旋或右旋)很难同时产生 RCPL 和 LCPL。圆二色性(CD)是由于手性材料对右旋和左旋圆极化光的吸收不同, 具体表现形式是对于不同的入射光, 手性物质具有不同的消光系数, 当一束线偏振光

入射时,由于手性物质对 LCPL 和 RCPL 的吸收不同,使得其左旋分量和右旋分量的强度出现差异,从而使它们的和由线偏振光变为圆偏振光<sup>[63-67]</sup>。

通常,CD 效应是用单光子吸收测量的,并由各向异性因子  $g$  量化,一般采用公式(2)计算手性物质的圆二色性<sup>[68-69]</sup>:

$$g = 2 \frac{\epsilon_{\text{RCP}} - \epsilon_{\text{LCP}}}{\epsilon_{\text{RCP}} + \epsilon_{\text{LCP}}}, \quad (2)$$

其中  $\epsilon_{\text{LCP}}$  代表手性物质对 LCPL 的消光系数,  $\epsilon_{\text{RCP}}$  代表手性物质对 RCPL 的消光系数。圆二色谱是用来表征物质手性的常用手段。

#### 4.2 CNCs 液晶膜的圆偏振反射特性

圆二色性是 CNCs 手性液晶膜的重要光学特性。CNCs 膜具有较强手性,由于它的手性螺旋结构,CNCs 的手性强度远大于小分子和其他手性高分子聚合物,当分散体干燥时,胆甾相可以保留在 CNCs 薄膜中,因此使得到的手性 CNCs 膜不仅具有良好的光子特性,同时它也能选择性地反射左旋手性方向的圆偏振光,并在其光子带隙(PBG)中透过右旋手性方向的圆偏振光。CNCs 作为一种一维光子晶体和胆甾相液晶,具有优良的圆偏振特性<sup>[70]</sup>。用 CD 谱表征 CNCs 膜时会有正科顿效应的 CD 信号,当一束圆偏振光入射到 CNCs 时,它的手性螺旋结构会使光波的电振动矢量发生左旋。根据 CNCs 左旋的特点<sup>[71]</sup>,RCPL 透过液晶,LCPL 被反射(图 6)。

由于生物体自身特殊的结构可反射特定旋向的偏振光,因此能够产生一种特殊的结构色即

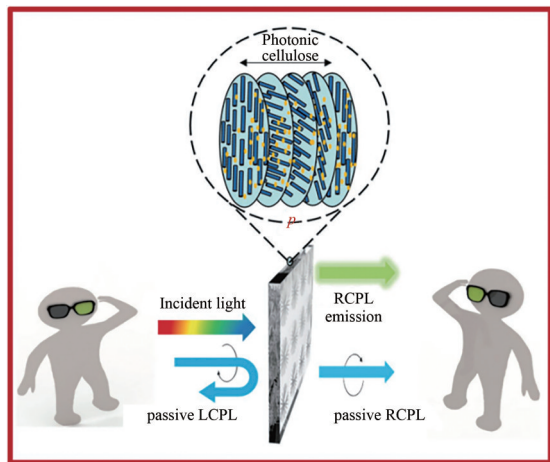


图 6 CPL 示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of CPL<sup>[56]</sup>

圆偏振结构色。因为大多天然生物体都具有微复合材料以及微完美的结构,随着天然结构色的迅猛发展,仿生光学材料得到科研人员的广泛关注和研究,因此衍生出了一系列具有光学微结构的光学仿生材料。通过模仿自然,自组装 CNCs 薄膜可以选择性地反射圆偏振光,通过螺旋组织实现类似的甲壳类动物的纳米结构<sup>[72-73]</sup>。

在一定的浓度下,水中的 CNCs 悬浮液可以进行蒸发自组装,从而形成半透明的 CNCs 薄膜,胆甾相结构也可以保留在固体膜中,从而使薄膜具有显著的光学特性。所制备的 CNCs 薄膜是彩虹色的,并在由胆甾相液晶螺距决定的波段反射左圆偏振光。当螺旋的螺距在可见光波长(约 400~700 nm)范围内时,反射波长会产生可见的彩虹色。由图 7 可以看出,在反射的左圆偏振光中检测到明亮的颜色,而右圆偏振反射图像较暗。

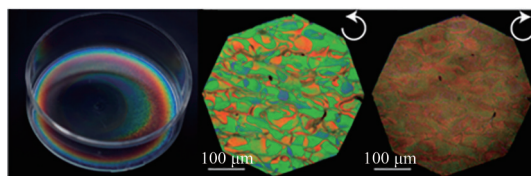


图 7 POM 下显示的 CNCs 的 CPL 性能<sup>[74]</sup>

Fig. 7 CPL performance of CNCs shown under POM<sup>[74]</sup>

CNCs 光子膜具有优异的反射圆偏振光能力,有着独特的光学性能,因此对其圆偏振光能力的研究也越来越多。研究者通过照相的方法对 CNCs 膜反射 CPL 的能力进行了研究。如图 8(a) 所示<sup>[75]</sup>,以黑色为背景,在自然光下黑色背景上薄膜的彩虹色肉眼可见,当通过左旋圆偏振片观察时,彩虹色出现或增强,当通过右旋圆偏振片时,颜色变暗<sup>[75]</sup>。此外,光子薄膜的 POM 图中同样可以观察到圆偏振现象,Giulia Guidetti 等人<sup>[76]</sup>观察了纯的 CNCs 和添加两性离子的复合膜在光学显微镜下 LCPL 和 RCPL 图像。从图 8(b) 中可以看出,所有的 CNCs 膜都只观察到 LCPL 反射,侧面说明了 CNCs 的手性螺旋结构所产生的手性强度远大于小分子和其他手性高分子聚合物<sup>[73]</sup>。Luis Pereira 课题组<sup>[77]</sup>将生物激发的手性 CNCs 薄膜集成到具有不同传感性能的晶体管器件中,分别用于 LCPL 和 RCPL<sup>[75]</sup>。如图 9 所示,用钠离子渗透左旋内部长程有序的薄膜,

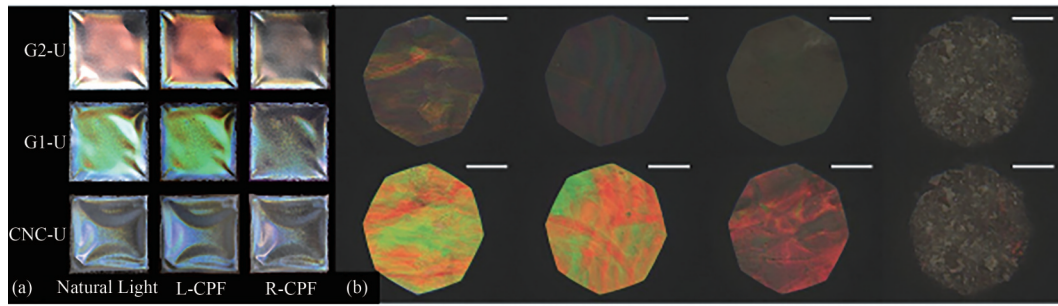


图 8 (a) 在自然光下肉眼观察、左旋圆偏振片观察、右旋圆偏振片观察的不同 CNCs 复合膜的图<sup>[75]</sup>; (b) 纯 CNCs 和添加两性离子复合膜的 LCP(上)和 RCP(下)偏光显微镜图像<sup>[76]</sup>。

Fig. 8 (a) Figure of different CNCs composite films observed by naked eye, left-rotation circular polarizer and right-rotation circular polarizer under natural light<sup>[75]</sup>; (b) Polarizing microscope images of pure CNCs and LCP (top) and RCP (bottom) with amphoteric ion composite film<sup>[76]</sup>.

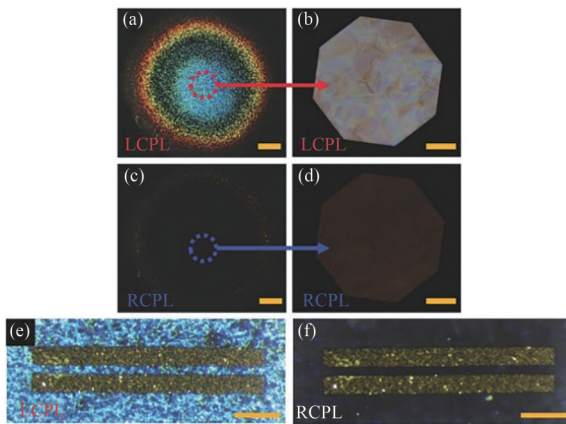


图 9 (a~d) CNCs:Na 薄膜在宏观和微观尺度 (POM) 上的 CPL 反射; (e~f) a-IGZO 晶体管在 LCPL 和 RCPL 下的反射图像<sup>[77]</sup>。

Fig. 9 (a~d) CPL reflection of a CNCs:Na film at the macroscopic and microscopic scales (POM); (e~f) a-IGZO transistors under LCPL and RCPL illumination in reflection mode<sup>[77]</sup>.

得到具有 LCPL 反射和 RCPL 传输光子特性的固态电解质,它们被用作溅射非晶态铟-镓-锌氧化物(a-IGZO)晶体管的栅极介质。将数控薄膜的光子特性与 a-IGZO 的光灵敏度相结合,该器件能够在蓝色区域区分 LCPL 和 RCPL 信号。

### 4.3 CNCs 液晶复合膜的圆偏振荧光性能

圆偏振荧光是由激发态物质的手性不对称性引起的,它在作为检测激发态的手性探针方面具有巨大潜力,并可用于一系列的光子应用中,包括不对称合成<sup>[78]</sup>、光学存储装置<sup>[79]</sup>、生物探针<sup>[80-81]</sup>和 3D 显示。到目前为止,已经开发了几种方法来实现圆偏振荧光,包括共价附着<sup>[82]</sup>、

打破非手性发光团的对称性<sup>[83]</sup>、超分子组装<sup>[84]</sup>、开发晶体金属有机材料以及手性模板中的自组装<sup>[85-88]</sup>。

圆偏振荧光材料主要满足两个条件,一是有手性,二是有荧光。其中较为普遍的是荧光材料自身具有手性结构或手性中心;此外,一些荧光材料自身并不具有手性结构,但可以通过添加手性掺杂剂或将其引入到手性环境中使其具有手性结构。

近年来圆偏振荧光材料逐渐成为研究的热点,目前已经报道的能产生圆偏振荧光的材料主要有:有机小分子<sup>[89-90]</sup>、液晶- $\pi$ -共轭聚合物<sup>[91-93]</sup>、金属配合物(包含稀土<sup>[94]</sup>)、AIE 分子<sup>[95-96]</sup>和超分子组装体等<sup>[97]</sup>。

具有圆偏振荧光的有机小分子主要存在于螺烯类衍生物和手性联萘酚类衍生物中<sup>[98-99]</sup>。目前液晶类圆偏振荧光材料的研究比较广泛,发展也比较成熟,通常这类材料具有高的不对称因子( $g_{lum}$ )。通过合成的方法能够将手性基团引入到 $\pi$ -共轭聚合物中,也可以在 $\pi$ -共轭聚合物中添加手性诱导剂,使 $\pi$ -共轭聚合物产生圆偏振荧光。金属配合物的圆偏振荧光是将金属作为发光中心,配体作为手性中心。构建手性 AIEgen 最直接的方法是用共价键将手性分子与 AIE 分子相连接。另一种方法是利用 AIE 分子自身的不对称性,诱导并固定 AIE 分子,从而获得手性 AIE 分子。近些年研究人员致力于手性超分子结构体系的设计、组装与制备,为探究具有光学活性的圆偏振荧光材料开辟了新思路和新方法。

近年来,基于 CNCs 的手性圆偏振能力的圆

偏振荧光研究也越来越广泛。CNCs膜可以通过掺杂荧光分子产生圆偏振荧光。如图 10 所示, CNCs膜在 365 nm 照射下,出现蝴蝶型图案,肉眼可以看到薄膜的颜色,通过左偏振和右偏振滤光片观察到明亮程度不同。将发光材料复合到 CNCs膜中成功产生了圆偏振荧光发射<sup>[56]</sup>。

郑洪芝等人<sup>[86]</sup>将发光碳点纳米材料与 CNCs 共组制备复合膜(图 11(a)),通过碳点的选择和光子带隙的变化,薄膜具有优良的圆偏振荧光强度,  $g_{lum}$  可达 -0.74, 和从近紫外到近红外区域的可调谐波长。此外,叠加光子带隙和光电发射带处较低的荧光量子产率为光子带隙对受激圆偏振荧光的影响提供了证据。李伟等人<sup>[75]</sup>将多发射、上转换纳米粒子集成到具有可调谐光子带隙(PBGs)的 CNCs 手性光子膜中实现了圆偏振荧光的波长和  $g_{lum}$  的调谐(图 11(b))。甘油被用来调节手性光子膜的 PBGS,此外从甘油复

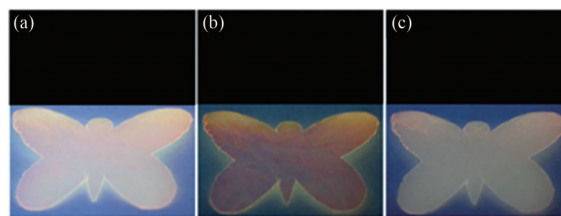
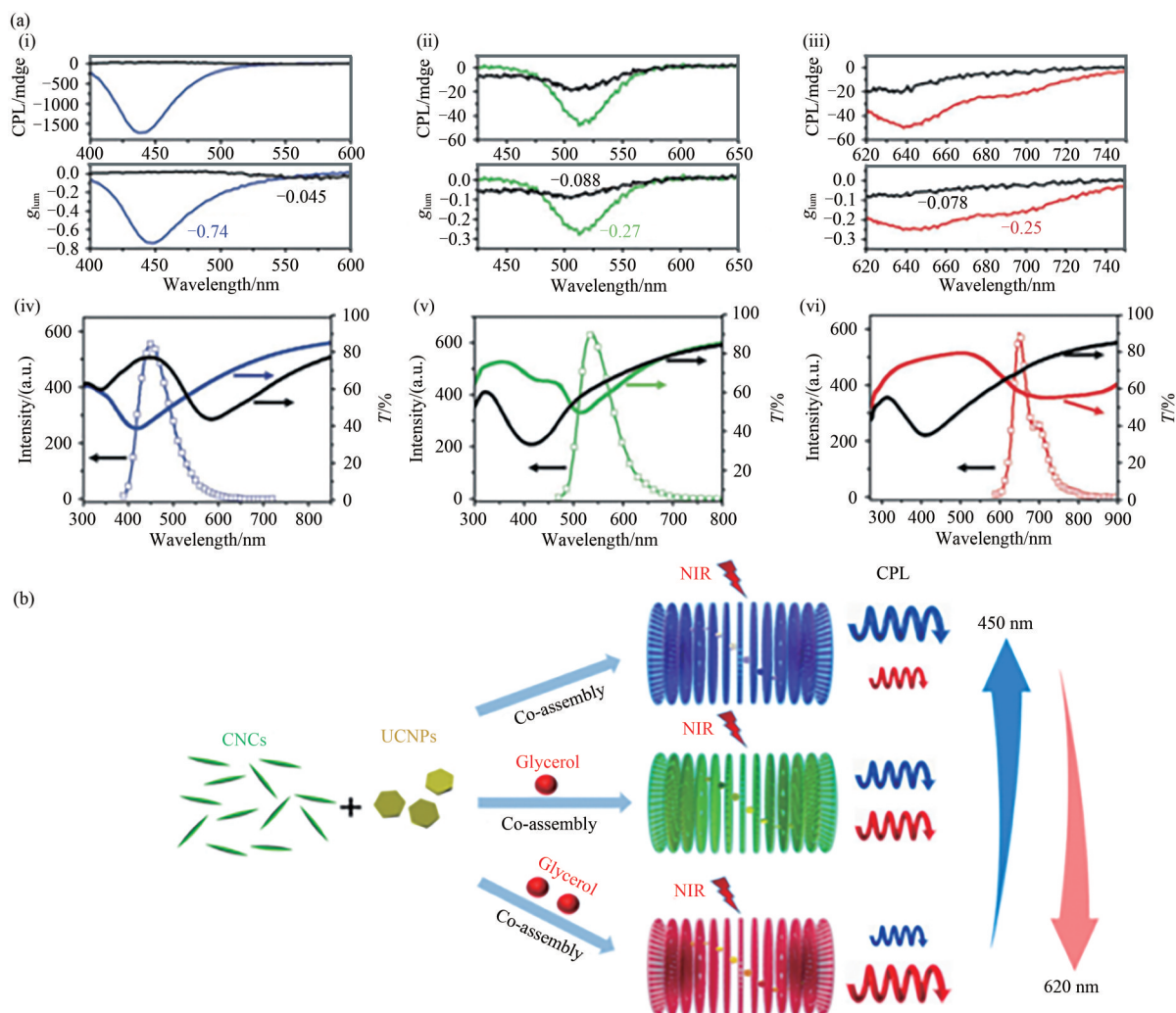


图 10 CNCs 在 365 nm 紫外光照射下的图像。(a) 用肉眼观察; (b) 通过左偏振滤光片观察; (c) 通过右偏振滤光片观察<sup>[56]</sup>。

Fig. 10 Images of CNCs under UV irradiation at 365 nm. (a) Naked eye observation; (b) Observation through a left-polarization filter; (c) Observation through a right polarization filter<sup>[56]</sup>.

合光子薄膜中还获得了蓝色波长的湿度响应 UC-CPL。高立明课题组<sup>[100]</sup>设计了一个金属增强的圆偏振荧光系统, Au@SiO<sub>2</sub> 三角形纳米棱镜 (Au@SiO<sub>2</sub>TNPs) 和荧光团自组装在 CNCs 手性



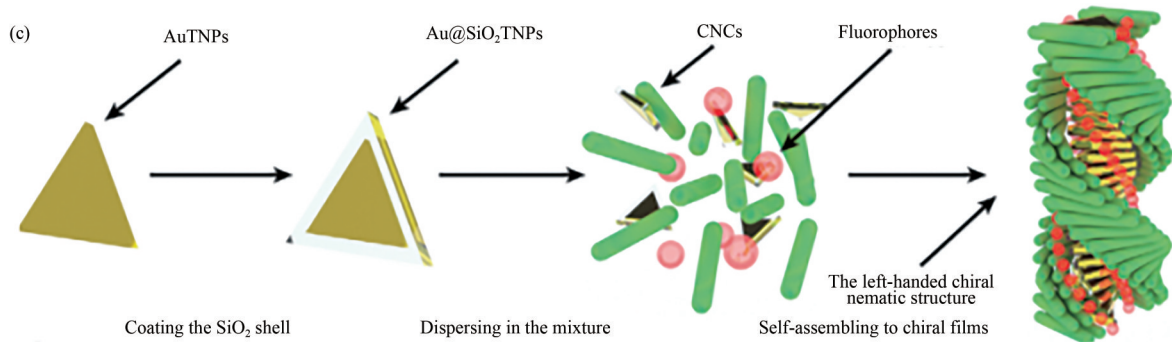


图 11 (a)量子点与CNCs复合膜的圆偏振荧光光谱<sup>[86]</sup>; (b) CNCs与发光材料的自组装<sup>[75]</sup>示意图; (c)金属增强CPL薄膜制备方案<sup>[100]</sup>。

Fig. 11 (a) Circularly-polarized fluorescence spectra of quantum dots and CNCs composite films<sup>[86]</sup>; (b) Self-assembly of CNCs and luminescent materials<sup>[75]</sup>; (c) Preparation scheme of metal reinforced CPL thin films<sup>[100]</sup>.

模板中(图 11(c))。通过调整等离子体带与荧光团的激发-发射光谱的耦合,在该系统中,由于 Au@SiO<sub>2</sub>TNPs 在 CNCs 膜中的手性等等离子体,复合手性膜的右旋圆偏振荧光明显增强。手性 Au@SiO<sub>2</sub>TNP/荧光团/CNCs 体系为圆偏振荧光的放大开辟了一条新途径,有望通过改变低  $g_{\text{um}}$  值的圆偏振荧光材料的现状,拓宽圆偏振荧光的应用领域。

## 5 结 论

CNCs 不仅具有卓越的物理和化学特性,还具有可控性、低成本、纳米尺寸和特有的形态,因此在新材料界引起了极大的关注。通过硫酸

水解制得的 CNCs 在合适的条件下可以蒸发自组装形成胆甾相结构,CNCs 胆甾相液晶膜以其特有的选择性光反射、圆二色性和旋光性在先进材料领域表现出极大的应用潜力。CNCs 膜具有优异的圆偏振性能,可通过物理、化学方法,调节 CNCs 膜的螺旋螺距,进一步调节 CNCs 膜的结构色。近年来,将一些荧光分子掺杂入 CNCs 中从而得到具有手性圆偏振能力的圆偏振荧光的研究也越来越多。对于 CNCs 膜的研究,有助于我们深入了解 CNCs 的调控机理,进一步扩展 CNCs 的可应用领域。现代工业快速发展的同时,能源短缺、环境污染等问题日益被人们所重视,因此,开发应用手性 CNCs 胆甾相液晶薄膜圆偏振光性能具有更广阔的发展空间。

## 参 考 文 献:

- [1] 许冬生. 纤维素衍生物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
XU D S. *Cellulose Derivatives* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. (in Chinese)
- [2] 杨梦园, 杨潇, 封伟, 等. 近红外光响应液晶纳米智能材料[J]. 液晶与显示, 2020, 35(7): 631-644.  
YANG M Y, YANG X, FENG W, *et al.* Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(7): 631-644. (in Chinese)
- [3] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [4] NISHIYAMA Y, LANGAN P, CHANZY H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(31): 9074-9082.
- [5] NISHINO T, TAKANO K, NAKAMAE K. Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1995, 33(11): 1647-1651.
- [6] RÄNBY B G, BANDERET A, SILLÉN L G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, 3: 649-650.

- [7] SAMUEL J, STRINKOVSKI A, SHALOM S, *et al.* Miniaturization of organically doped sol-gel materials: a microns-size fluorescent pH sensor [J]. *Materials Letters*, 1994, 21(5/6): 431-434.
- [8] ROY S G, HALDAR U, DE P. Remarkable swelling capability of amino acid based cross-linked polymer networks in organic and aqueous medium [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 4233-4241.
- [9] PATIL N, SONI J, GHOSH N, *et al.* Swelling-induced optical anisotropy of thermoresponsive hydrogels based on poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate): deswelling kinetics probed by quantitative Mueller matrix polarimetry [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(47): 13913-13921.
- [10] SELIKTAR D. Designing cell-compatible hydrogels for biomedical applications [J]. *Science*, 2012, 336(6085): 1124-1128.
- [11] STUART M A C, HUCK W T S, GENZER J, *et al.* Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 101-113.
- [12] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [13] ZHU H L, LUO W, CIESIELSKI P N. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(16): 9305-9374.
- [14] WANG P X, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Structure and transformation of Tactoids in cellulose nanocrystal suspensions [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 11515.
- [15] REVOL J F, BRADFORD H, GIASSON J, *et al.* Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170-172.
- [16] MARCHESSAULT R H, MOREHEAD F F, WALTER N M. Liquid crystal systems from Fibrillar polysaccharides [J]. *Nature*, 1959, 184(4686): 632-633.
- [17] USOV I, NYSTRÖM G, ADAMCIK J, *et al.* Understanding nanocellulose chirality and structure - properties relationship at the single fibril level [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7564.
- [18] SCHÜTZ C, AGTHE M, FALL A B, *et al.* Rod packing in chiral nematic cellulose nanocrystal dispersions studied by small-angle X-ray scattering and laser diffraction [J]. *Langmuir*, 2015, 31(23): 6507-6513.
- [19] YANG J, YE D Y. Liquid crystal of nanocellulose whiskers' grafted with acrylamide [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(3): 367-370.
- [20] SHOPSOWITZ K E, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Chiral nematic mesoporous carbon derived from nanocrystalline cellulose [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(46): 10991-10995.
- [21] CANEJO J P, MONGE N, ECHEVERRIA C, *et al.* Cellulosic liquid crystals for films and fibers [J]. *Liquid Crystals Reviews*, 2017, 5(2): 86-110.
- [22] CHENG M, QIN Z Y, CHEN Y Y, *et al.* Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4656-4664.
- [23] SUCALDITO M R, CAMACHO D H. Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 315-323.
- [24] LU Q L, LIN W Y, TANG L R, *et al.* A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 611-619.
- [25] NICKERSON R F, HABRLE J A. Cellulose intercrystalline structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1947, 39(11): 1507-1512.
- [26] RÄNBY B G, BANDERET A, SILLÉN L G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, 3: 649-650.
- [27] BONDESON D, MATHEW A, OKSMAN K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. *Cellulose*, 2006, 13(2): 171-180.
- [28] ARAKI J, WADA M, KUGA S, *et al.* Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension [J]. *Journal of Wood Science*, 1999, 45(3): 258-261.

- [29] ISOGAI A, SAITO T, FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [30] ROJAS O J. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials* [M]. Cham: Springer, 2016: 1-52.
- [31] JRADI K, BIDEAU B, CHABOT B, *et al.* Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(8): 3752-3762.
- [32] DONG X M, REVOL J F, GRAY D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose [J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19-32.
- [33] LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, *et al.* Microfibrillated cellulose-its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 735-764.
- [34] WANG L, URBAS A M, LI Q. Nature-inspired emerging chiral liquid crystal nanostructures: from molecular self-assembly to DNA mesophase and nanocolloids [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(41): 1801335.
- [35] XU T, SHI H F, WU Y K, *et al.* Structural colors: from plasmonic to carbon nanostructures [J]. *Small*, 2011, 7(22): 3128-3136.
- [36] KINOSHITA S, YOSHIOKA S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure [J]. *ChemPhysChem*, 2005, 6(8): 1442-1459.
- [37] SAITO A. Corrigendum: material design and structural color inspired by biomimetic approach [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2012, 13(2): 029501.
- [38] XU J, GUO Z G. Biomimetic photonic materials with tunable structural colors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 406: 1-17.
- [39] LV P F, LU X M, WANG L, *et al.* Nanocellulose-based functional materials: from chiral photonics to soft actuator and energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2104991.
- [40] DE VRIES H. Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals [J]. *Acta Crystallographica*, 1951, 4(3): 219-226.
- [41] VIGNOLINI S, RUDALL P J, ROWLAND A V, *et al.* Pointillist structural color in *Pollia* fruit [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(39): 15712-15715.
- [42] MCDONALD L T, FINLAYSON E D, WILTS B D, *et al.* Circularly polarized reflection from the scarab beetle *Chalcothea smaragdina*: light scattering by a dual photonic structure [J]. *Interface Focus*, 2017, 7(4): 20160129.
- [43] CROOKES W J, DING L L, HUANG Q L, *et al.* Reflectins: the unusual proteins of squid reflective tissues [J]. *Science*, 2004, 303(5655): 235-238.
- [44] EDGAR C D, GRAY D G. Induced circular dichroism of chiral nematic cellulose films [J]. *Cellulose*, 2001, 8(1): 5-12.
- [45] FERNANDES S N, GENG Y, VIGNOLINI S, *et al.* Structural color and iridescence in transparent sheared cellulosic films [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214(1): 25-32.
- [46] TRAN A, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Tactoid annealing improves order in self-assembled cellulose nanocrystal films with chiral nematic structures [J]. *Langmuir*, 2018, 34(2): 646-652.
- [47] 刘思彤, 张大为, 朴光哲. 超声对纤维素纳米晶体的溶致胆甾相液晶的影响 [J]. *液晶与显示*, 2015, 30(2): 229-233.
- LIU S T, ZHANG D W, PIAO G Z. Ultrasonic effect on lyotropic chiral nematic liquid crystal of cellulose nanocrystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(2): 229-233. (in Chinese)
- [48] BECK S, BOUCHARD J, BERRY R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(1): 167-172.
- [49] GIESE M, SPENGLER M. Cellulose nanocrystals in nanoarchitectonics - towards photonic functional materials [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, 4(1): 29-48.
- [50] FRKA-PETESIC B, GUIDETTI G, KAMITA G, *et al.* Controlling the photonic properties of cholesteric cellulose nanocrystal films with magnets [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32): 1701469.
- [51] CHEUNG C C Y, GIESE M, KELLY J A, *et al.* Iridescent chiral nematic cellulose nanocrystal/polymer compos-

- ites assembled in organic solvents [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(11): 1016-1020.
- [52] HE Y D, ZHANG Z L, XUE J, *et al.* Biomimetic optical cellulose nanocrystal films with controllable iridescent color and environmental stimuli-responsive chromism [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5805-5811.
- [53] WAN H, LI X F, ZHANG L, *et al.* Rapidly responsive and flexible chiral nematic cellulose nanocrystal composites as multifunctional rewritable photonic papers with eco-friendly inks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5918-5925.
- [54] ZHANG Y, TIAN Z J, FU Y J, *et al.* Responsive and patterned cellulose nanocrystal films modified by *N*-methylmorpholine-*N*-oxide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 228: 115387.
- [55] KAWASAKI T, SATO M, ISHIGURO S, *et al.* Enantioselective synthesis of near enantiopure compound by asymmetric autocatalysis triggered by asymmetric photolysis with circularly polarized light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(10): 3274-3275.
- [56] ZHENG H Z, LI W R, LI W, *et al.* Uncovering the circular polarization potential of chiral photonic cellulose films for photonic applications [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1705948.
- [57] XU M C, MA C H, ZHOU J, *et al.* Assembling semiconductor quantum dots in hierarchical photonic cellulose nanocrystal films: circularly polarized luminescent nanomaterials as optical coding labels [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(44): 13794-13802.
- [58] HEFFERN M C, MATOSZIUK L M, MEADE T J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(8): 4496-4539.
- [59] ZHAO T H, HAN J L, DUAN P F, *et al.* New perspectives to trigger and modulate circularly polarized luminescence of complex and aggregated systems: energy transfer, photon upconversion, charge transfer, and organic radical [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(7): 1279-1292.
- [60] LI W, COPPENS Z J, BESTEIRO L V, *et al.* Circularly polarized light detection with hot electrons in chiral plasmonic metamaterials [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8379.
- [61] ISHII A, MIYASAKA T. Direct detection of circular polarized light in helical 1D perovskite-based photodiode [J]. *Science Advances*, 2020, 6(46): eabd3274.
- [62] CHEN C, GAO L, GAO W R, *et al.* Circularly polarized light detection using chiral hybrid perovskite [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1927.
- [63] TAKECHI H, ARTEAGA O, RIBO J M, *et al.* Chiroptical measurement of chiral aggregates at liquid-liquid interface in centrifugal liquid membrane cell by Mueller matrix and conventional circular dichroism methods [J]. *Molecules*, 2011, 16(5): 3636-3647.
- [64] NARUSHIMA T, HASHIYADA S, OKAMOTO H. Nanoscopic study on developing optical activity with increasing chirality for two-dimensional metal nanostructures [J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(8): 732-738.
- [65] DE PARGA A L V, ALVARADO S F. Magnetic circular dichroism in cobalt films observed with scanning-tunneling-microscope-excited fluorescence [J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72(23): 3726-3729.
- [66] BROUDER C, ALOUANI M, BENNEMANN K H. Multiple-scattering theory of x-ray magnetic circular dichroism: implementation and results for the iron *K* edge [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(10): 7334-7349.
- [67] YANNOPAPAS V. Circular dichroism in planar nonchiral plasmonic metamaterials [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(5): 632-634.
- [68] VALEV V K, BAUMBERG J J, SIBILIA C, *et al.* Chirality and chiroptical effects in plasmonic nanostructures: fundamentals, recent progress, and outlook [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2517-2534.
- [69] LEHMANN C S, WEITZEL K M. Coincident measurement of photo-ion circular dichroism and photo-electron circular dichroism [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(24): 13707-13712.
- [70] ZHAO S X, YU Y Y, ZHANG B Y, *et al.* Dual-mode circularly polarized light emission and metal-enhanced fluorescence realized by the Luminophore - Chiral cellulose nanocrystal interfaces [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59132-59141.
- [71] 卿彦,王礼军,吴义强,等.纤维素纳米晶体胆甾相液晶形成与应用[J].林业科学,2019,55(4):152-159.

- YAN Q, WANG L J, WU Y Q, *et al.* Cholesteric liquid crystal from cellulose nanocrystal: formation and application [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2019, 55(4): 152-159. (in Chinese)
- [72] SHARMA V, CRNE M, PARK J O, *et al.* Structural origin of circularly polarized iridescence in jeweled beetles [J]. *Science*, 2009, 325(5939): 449-451.
- [73] CHIOU T H, KLEINLOGEL S, CRONIN T, *et al.* Circular polarization vision in a stomatopod crustacean [J]. *Current Biology*, 2008, 18(6): 429-434.
- [74] DUMANLI A G, VAN DER KOOIJ H M, KAMITA G, *et al.* Digital color in cellulose nanocrystal films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12302-12306.
- [75] LI W, XU M C, MA C H, *et al.* Tunable upconverted circularly polarized luminescence in cellulose nanocrystal based chiral photonic films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(26): 23512-23519.
- [76] GUIDETTI G, ATIFI S, VIGNOLINI S, *et al.* Flexible photonic cellulose nanocrystal films [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10042-10047.
- [77] GREY P, FERNANDES S N, GASPAR D, *et al.* Field-effect transistors on photonic cellulose nanocrystal solid electrolyte for circular polarized light sensing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(21): 1805279.
- [78] SATO I, SUGIE R, MATSUEDA Y, *et al.* Asymmetric synthesis utilizing circularly polarized light mediated by the photoequilibrium of chiral olefins in conjunction with asymmetric autocatalysis [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(34): 4590-4592.
- [79] WAGENKNECHT C, LI C M, REINGRUBER A, *et al.* Experimental demonstration of a heralded entanglement source [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(8): 549-552.
- [80] IMAI Y, NAKANO Y, KAWAI T, *et al.* A smart sensing method for object identification using circularly polarized luminescence from coordination-driven self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(29): 8973-8978.
- [81] CHEN C F, CHEN J, WANG T Y, *et al.* Fabrication of helical nanoribbon polydiacetylene via supramolecular gelation: circularly polarized luminescence and novel diagnostic chiroptical signals for sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30608-30615.
- [82] SUZUKI N, WANG Y C, ELVATI P, *et al.* Chiral graphene quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 1744-1755.
- [83] GAO J X, ZHANG W Y, WU Z G, *et al.* Enantiomorphic perovskite ferroelectrics with circularly polarized luminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(10): 4756-4761.
- [84] MORI T. *Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules* [M]. Singapore: Springer, 2020.
- [85] JIANG H J, JIANG Y Q, HAN J L, *et al.* Helical nanostructures: Chirality transfer and a photodriven transformation from superhelix to nanokebab [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(3): 785-790.
- [86] ZHENG H Z, JU B, WANG X J, *et al.* Circularly polarized luminescent carbon dot nanomaterials of helical superstructures for circularly polarized light detection [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(23): 1801246.
- [87] YANG D, DUAN P F, ZHANG L, *et al.* Chirality and energy transfer amplified circularly polarized luminescence in composite nanohelix [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15727.
- [88] MIAO W G, WANG S, LIU M H. Reversible quadruple switching with optical, chiroptical, helicity, and macropattern in self-assembled spiropyran gels [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(29): 1701368.
- [89] LI M, ZHANG C, FANG L, *et al.* Chiral nanoparticles with full-color and white CPL properties based on optically stable helical aromatic imide enantiomers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 8225-8230.
- [90] SÁNCHEZ-CARNERERO E M, AGARRABEITIA A R, MORENO F, *et al.* Circularly polarized luminescence from simple organic molecules [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(39): 13488-13500.
- [91] LI J F, YANG C L, PENG X L, *et al.* Stimuli-responsive circularly polarized luminescence from an achiral perylene dyad [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, 15(39): 8463-8470.
- [92] HARAGUCHI S, NUMATA M, LI C, *et al.* Circularly polarized luminescence from supramolecular chiral complexes of achiral conjugated polymers and a neutral polysaccharide [J]. *Chemistry Letters*, 2009, 38(3): 254-255.

- [93] LI J F, PENG X L, HUANG C, *et al.* Control of circularly polarized luminescence from a boron ketoiminate-based  $\pi$ -conjugated polymer *via* conformational locks [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(43): 5278-5285.
- [94] ZINNA F, GIOVANELLA U, BARI L D. Highly circularly polarized electroluminescence from a chiral europium complex [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1791-1795.
- [95] HAN J L, YOU J, LI X G, *et al.* Full-color tunable circularly polarized luminescent nanoassemblies of achiral AIE-gens in confined chiral nanotubes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1606503.
- [96] LI J F, YANG C L, HUANG C, *et al.* Tuning circularly polarized luminescence of an AIE-active pyrene lumino-gen from fluidic solution to solid thin film [J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(11): 1256-1260.
- [97] 郑洪芝. 晶态纳米纤维素的圆偏振能力及应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.  
ZHENG H Z. Uncovering the circular polarization potential and application of cellulose nanocrystal [D]. Changchun: Jilin University, 2018. (in Chinese)
- [98] FIELD J E, MULLER G, RIEHL J P, *et al.* Circularly polarized luminescence from bridged triarylamine helicenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(39): 11808-11809.
- [99] LONGHI G, CASTIGLIONI E, VILLANI C, *et al.* Chiroptical properties of the ground and excited states of two thia-bridged triarylamine heterohelicenes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 331: 138-145.
- [100] ZHAO S X, YU Y Y, ZHANG B Y, *et al.* Metal-enhanced circularly polarized luminescence of self-assembled Au@SiO<sub>2</sub> triangular nanoprisms and fluorophores in chiral cellulose nanocrystal films [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(20): 2100907.

## 作者简介:



唐瑞琪(1998—),女,吉林松原人,硕士研究生,2019年于中国矿业大学获得学士学位,主要从事液晶器件的研究。E-mail: 610970174@qq.com



赵东宇(1976—),女,内蒙古根河人,博士,副教授,2009年于北京科技大学获得博士学位,主要从事液晶取向、发光液晶材料与器件、液晶复合材料等领域研究。E-mail: zhaodongyu@buaa.edu.cn