

激光与光电子学进展

手性超构表面研究进展及应用

桂丽丽^{*†}, 冯懋宇[†], 廖祥莱, 尹飞飞, 徐坤

北京邮电大学信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876

摘要 光学手性超构表面是由亚波长尺度单元所组成的平面或准平面光子器件。其结合了新的物理光学原理和前沿纳米制备技术,可产生极强的光学手性,在光学手性传感、手性粒子分离及手性调控等方面有广阔的应用前景。本文介绍了手性超构表面的基本原理,从金属材料 and 介电材料的角度分类总结了手性超构表面的国内外研究进展,重点关注其圆二色性响应和近场手性响应,并介绍了手性超构表面的应用方向。

关键词 材料; 手性超构表面; 表面等离子激元共振; 米氏共振; 手性传感

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220768

Research Progresses and Applications of Chiral Metasurfaces

Gui Lili^{*†}, Feng Maoyu[†], Liao Xianglai, Yin Feifei, Xu KunState Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications,
Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China

Abstract Optical chiral metasurfaces are 2D or quasi-2D photonic devices composed of subwavelength-scale units, which combine novel physics and cutting-edge nanofabrication development, can generate extremely strong optical chirality, and have broad application prospects, including chiral sensing, chiral particles separation, and active control. This paper introduces the fundamental mechanisms of chiral metasurfaces, summarizes domestic and foreign state-of-the-art studies from the perspectives of metallic and dielectric materials, and focuses on the circular dichroism and near-field chiral responses. This paper also addresses the application areas of chiral metasurfaces.

Key words materials; chiral metasurface; surface plasmon resonance; Mie resonance; chiral sensing

1 引言

手性是自然界存在的一种普遍现象^[1],在众多学科领域都有关于手性的研究,特别是在生命科学及化学等领域^[2-4]。手性体现的是物质的对称性,顾名思义,可以用人的双手直观地理解其含义,人的左手与右手是镜像对称的,不能通过旋转或平移使左右手重合。很多药品、有机化合物、蛋白质等生物分子、行星自转等都具有手性性质^[5-6]。有趣的是人体所需的氨基酸都是左手性分子^[7],所以手性还与生命起源有密切关系。手性结构与其镜像结构共同组成手性对映异构体(对映体),即左手性和右手性结构。除了这种传统的手性定义,二维手性或平面手性也逐渐成为研究的热点

点和方向^[8-11]。与传统的三维手性相似,二维结构如果在平面内不能通过旋转和平移与其镜像结构重合则称其有二维手性^[12]。

手性现象在光学领域有很重要的研究和应用价值。圆偏振光(CPL)本身具有手性,即左旋圆偏振(LCP)光和右旋圆偏振(RCP)光,当某一手性的圆偏振光与不同手性的对映体相互作用时,会表现出不同的光学性质。利用这一点可以识别和分离不同对映体^[13-14],在生命科学、化学和医学领域有很重要的意义^[15-18]。20世纪50至60年代,“反应停”沙利度胺作为一种药物,被用来给患者作为镇痛或止咳使用,但该药物是手性分子,其中一种对人体是安全的,可以治疗疾病,而其镜像对映体对胚胎有强烈的致畸作用,因此很

收稿日期: 2022-02-21; 修回日期: 2022-03-29; 录用日期: 2022-06-13; 网络首发日期: 2022-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(61905018)、北京市科学技术委员会项目(Z191100001119110)、信息光子学与光通信国家重点实验室(北京邮电大学)基金(IPOC2021ZR02)、北京邮电大学中央高校基本科研业务费重大预研项目(ZDYY202102-1)

通信作者: liligui@bupt.edu.cn

[†] 共同第一作者

多孕妇服用含有此对映体分子的药物后,导致大量“畸形婴儿”出生^[19]。

光学超构材料^[20-26]是由亚波长纳米结构阵列构成的人工材料,与自然界的传统光学材料相比具有非常奇特的光学性质,在控制光场等方面有广阔的应用前景。其电磁性质主要由材料和亚波长纳米结构决定,因此通过选择材料和设计结构就可以实现所需的电磁响应和器件性能。

尽管超构材料具有优异的物理特性并已展现出强大的光学调控能力,但因其制备难度较大且结构复杂,一定程度上限制了其应用。而作为一种二维的超构材料,超构表面(Metasurfaces)^[27-29]具有亚波长厚度,并可以在亚波长尺度下改变光场的相位、振幅、偏振等,保持了新颖的物理光学特性和强大的电磁调控能力。相较于三维的超构材料,其加工制备难度显著降低,并且能规避三维结构复杂的体相互作用过程,利于片上集成。超构表面在光场生成和调控、光子集成、光辐射与探测等领域表现出独有的优越性和应用价值。

顾名思义,手性超构表面即能产生手性响应或具有手性特征的超构表面分支,其将光场限制在纳米级别电磁热点中的能力在光学手性传感^[30-32]、手性粒子分离^[33-35]和手性调控^[36-40]等领域具有重要的应用价值。

目前已经有手性超构材料和超构表面的综述。2016年Wang等^[20]综述了手性超构材料的基本原理和利用不同纳米加工方法制备的典型超构材料,最后综述了手性超构材料在非线性光学、光与物质相互作用和手性调控等领域的应用和发展前景。2017年Hentschel等^[6]综述了基于表面等离激元的金属型手性超构材料和超构表面,典型的相关工作从3个方面展开:首先介绍了利用自上而下加工工艺制备的纳米结构,包括周期性纳米阵列结构和三维空间中的金属纳米粒子结构;然后是利用自下而上工艺,如利用DNA自组装和多肽分子等生物和化学制备方法得到的多种结构;第三部分介绍了可以由外部条件动态调控的手性结构。最后该综述介绍了等离激元结构在手性传感中的实际应用和发展前景。2019年Yoo等^[41]综述了利用超构材料和超构表面进行光学传感的相关研究工作,并基于此总结了增强手性响应和提高手性传感效率的原则和设计思路。2020年Du等^[42]综述了近年来国内外手性超构表面的设计、制备和手性响应的研究进展,并讨论了手性光与物质相互作用增强在手性传感、手性选择性光激发和捕获等应用中的重要意义及发展前景。

从时间轴上来说,基于等离激元的金属型超构表面较早被研究,所以相关的综述文献较多。介电型超构表面是近年来的热门方向,介绍手性介电型超构表面的综述较少。本文分别从金属材料 and 介电材料、三维结构和二维结构的角度综述了手性超构表面的研究进展,并列举了典型的研究工作。并特别综述了紫外

波段介电型结构的设计机理和研究现状,相关工作的梳理和剖析为手性超构表面的进一步研究和应用带来较强的指导性和前瞻性。此外本文基于氧化铪材料设计了两种工作在紫外波段的结构,仿真得到了较强且同符号的手性近场,相较于入射光的手性值提高了两个数量级。为手性超构表面应用于高灵敏度的手性传感与对映体分离等场景,奠定了良好基础。

本文首先介绍了手性超构表面的手性表征参数,即圆二色性和手性密度;接着简单阐述了手性响应的基本原理,即表面等离激元共振和米氏共振;其次分别从金属材料 and 介电材料的角度综述手性超构表面的相关工作,并从三维和二维结构的角度划分具体的结构;然后介绍了手性超构表面的典型应用方向,即手性传感、手性粒子分离和手性调控;最后展望了手性超构表面未来的发展方向。

2 手性超构表面基本原理

2.1 手性表征

一束线偏振光经过手性物质后会变为椭圆偏振光,这种现象称为圆二色性(CD)。圆二色性是表征手性常用的方法^[43],通常定义为

$$A_{CD} = A_{LCP} - A_{RCP}, \quad (1)$$

式中, A_{LCP} 和 A_{RCP} 分别表示手性物质对LCP和RCP光的吸收率。在研究透射光谱或反射光谱时,相应CD为 $T_{RCP} - T_{LCP}$ 或 $CD = R_{RCP} - R_{LCP}$, T 和 R 分别表示透射率和反射率。由于历史原因在表征分子手性时通常会用摩尔椭圆率 $[\theta]$,其与CD之间的关系^[43]为

$$[\theta] = 3300(\epsilon_L - \epsilon_R), \quad (2)$$

式中: ϵ_L 和 ϵ_R 分别表示介质对LCP和RCP光的摩尔消光系数; $[\theta]$ 和 ϵ_L (ϵ_R)的单位分别为 $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmole}^{-1}$ 和 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

当手性结构的空问尺度与圆偏振光的空问尺度接近时,结构可表现出很强的手性。而一般的有机分子的尺度远小于光波长,手性响应很弱。超构表面结构可实现局域手性光场,其等效波长尺度远小于自由空问,因此手性分子与超构表面处的局域光场的相互作用仍然很强。为表征光场手性大小,一般用“光学手性密度”表征,定义^[44-45]如下:

$$C = -\frac{\omega}{2c^2} \text{Im}(\vec{E}^* \cdot \vec{H}), \quad (3)$$

式中: \vec{E} 和 \vec{H} 分别表示电场和磁场;*代表复共轭; ω 为角频率; c 为真空中光速。对于线偏振光, C 为零;而对于左、右旋圆偏振光, C 为非零值,符号相反。手性超构表面近场处往往可以实现较大的 C 值绝对值。

此外还经常用非对称因子 g (Kuhn, 1930)来表征物质的手性,定义^[46]为

$$\frac{g}{g_{\text{CPL}}} = -\frac{|\vec{E}||\vec{H}| \cos(\beta_{\vec{E}, \vec{H}})}{\omega c |\vec{E}|^2}, \quad (4)$$

式中: g_{CPL} 表示 CPL 对应的非对称因子; $\beta_{\vec{e}, \vec{H}}$ 表示电场 \vec{E} 和复数 i 的积与磁场 \vec{H} 的相位差。

超构表面根据材料不同可以划分为金属型和介电型, 它们的手性产生原理不同, 金属型超构表面一般用表面等离子共振分析, 而介电型超构表面一般用米氏共振分析。下面分别介绍两种理论。

2.2 表面等离子共振

表面等离子共振 (SPR) 是入射电磁波与金属表面的自由电子相互作用形成的一种集体振荡^[47]。它具有两种特殊的传播方式: 一种是表现为传输型的表面等离子极化激元 (SPPs), 即在介质界面与金属薄膜表面的电子发生等离子体耦合的电磁波; 另一种是表现为非传输型的局域表面等离子共振 (LSPR), 它是由与电磁场发生耦合的金属纳米结构中的导带电子激发所产生的电磁波。当光束照射在金属球粒子表面时, 粒子表面电子在入射场电场力和原子核束缚力共同作用下, 在平衡位置做往复振荡, 产生强烈的局域共振, 导致粒子近场区域场增强, 如图 1^[48] 所示。这种效应将电磁场的能量局限在纳米级范围内, 显著提高了光与金属结构的相互作用, 并且金属材料、结构的尺寸和形状都会对 LSPR 的特性产生显著影响。

下面介绍 Born-Kuhn 理论^[49], 其直观地解释了金属手性结构中手性响应的产生原理。假设两个运动方

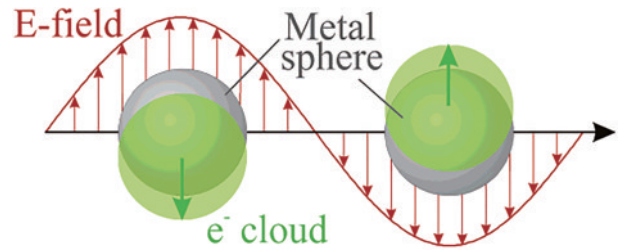


图 1 金属纳米颗粒的 LSPR^[48]

Fig. 1 LSPR of metal nanoparticles^[48]

向垂直并有耦合的电子在电场作用下做简谐振荡, 如图 2(a) 所示。D-对映体和 L-对映体分别代表右手性和左手性结构, 两个电子 (小球) 分别在 x 轴和 y 轴上运动, z 轴方向的距离为 d , 耦合系数为 α 。当沿 x 方向的线偏振光入射时下方的电子在电场力作用下沿 x 方向振荡, 由于与上方的电子有耦合, 带动上方电子在 y 方向振荡。两个电子质心的位移则会偏离 x 方向, x 方向线偏振光发生极化偏转。当圆偏振光入射时, 如图 2(b) 所示, 以 D-对映体为例, 假设两棒之间的距离为 $\lambda_{\text{eff}}/4$ (z 轴方向), 即对应相位差为 $\pi/2$ 时, RCP 更倾向于激发两棒同相谐振的模式 (即两棒邻近处为同电荷, antibonding 模式), 而 LCP 更倾向于激发两棒反相谐振的模式 (bonding 模式), 如图 2(c) 所示。因此该结构表现出手性响应。

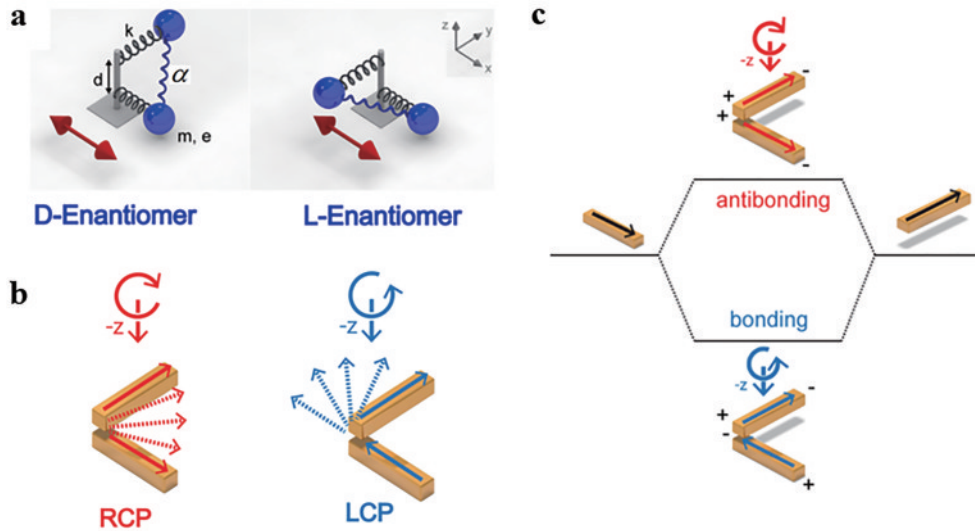


图 2 Born-Kuhn 理论模型示意图^[49]。(a) 右手性 (D) 和左手性 (L) 耦合振子模型; (b) 右手性 (D) 纳米棒距离为 $1/4$ 等效波长时, RCP 和 LCP 对应容易激发的模式; (c) 手性等离子激元 Born-Kuhn 模型的两种激发模式

Fig. 2 Schematic plots of Born-Kuhn models^[49]. (a) Right (D)- and left (L)-handed coupled-oscillator models; (b) modes excited by right- and left-handed circularly polarized lights for D-enantiomer with rods vertically spaced at an effective quarter-wavelength; (c) hybridization models for chiral plasmonic Born-Kuhn modes

2.3 米氏共振

介电超构表面的光学共振主要与米氏共振 (Mie resonances)^[50-51] 有关。对于几何结构简单的介电纳米颗粒, 可以同时激发相似强度的磁偶极子共振 (第一米氏共振) 和电偶极子共振 (第二米氏共振)^[52], 磁米氏共振具有独特的环形位移电流, 可在光学频率下增强粒

子中心的磁场。只有当粒子内部的波长与其空间尺寸相当即 $2R \approx \lambda/n$ 时才能满足共振条件, 其中 n 是粒子材料的折射率, R 是纳米颗粒半径, λ 是光波长, 所以要求亚波长纳米颗粒 ($R < \lambda$) 具有较大的折射率。如图 3 所示, 平面波入射硅纳米圆盘 [图 3(a)]^[50] 和高折射率纳米球 [图 3(b)]^[53] 时同时激发电共振和磁共振。

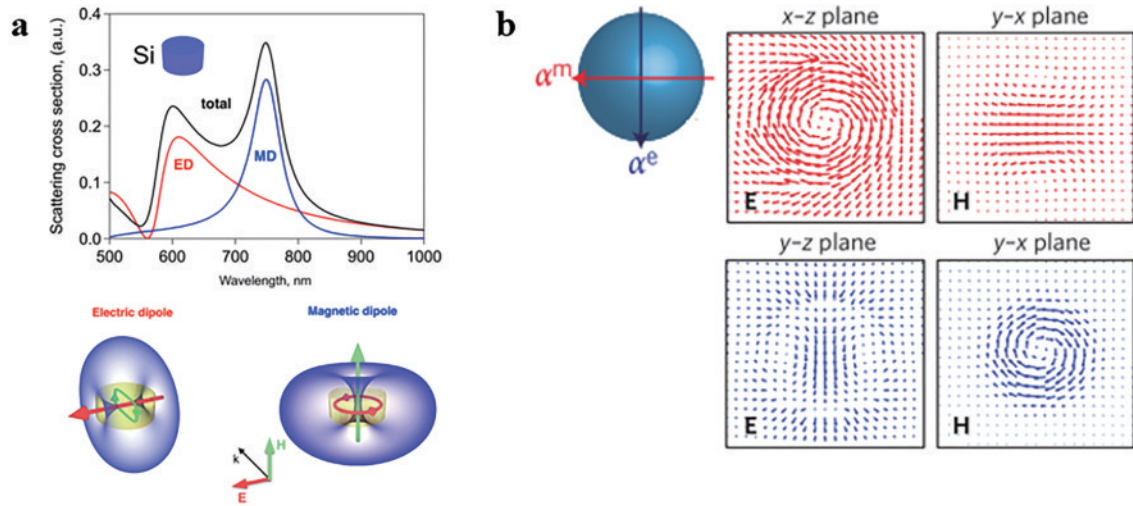


图 3 米氏共振理论示意图。(a) 米氏共振的基本原理^[50]。半径和高度分别为 200 nm 和 260 nm 的硅纳米盘(插图)的散射截面,电和磁米氏共振的贡献,其共振模式示意图如下图所示;(b) 球面介电谐振器第一和第二米氏共振的电场和磁场分布^[53]。 $x-z$ 平面上的环形位移电流表示沿 y 方向的磁偶极矩

Fig. 3 Schematic plots of Mie resonances. (a) Fundamentals of Mie resonances^[50]. Scattering cross-section of a silicon nanodisk with 200 nm radius and 260 nm height (inset) with contributions from electric-dipole and magnetic-dipole Mie resonances, with their resonance patterns schematically shown below; (b) electric and magnetic field distributions of first and second Mie resonances of a spherical dielectric resonator^[53]. Circular displacement current in $x-z$ plane denotes a magnetic dipole moment along y direction

3 金属型手性超构表面

3.1 三维结构

三维金属手性纳米结构较早被提出和应用,一般其本身具有固有的手性特征,如螺旋结构或旋转盘绕特征的一类螺旋结构^[54],如图 4(a)所示。2012 年, Hentschel 等^[55]基于多次电子束光刻技术制备了双层金纳米圆盘手性结构阵列,如图 4(b)所示。其手性响应可以通过改变尺寸参数和构型调节,因此可以根据需要设计和控制其手性响应。该工作证明等离子体近场耦合是产生手性光学响应的必要条件,同时该低聚体结构的研究为设计和分析更多等离子体手性响应提供了指导。2014 年 Yin 等^[49]提出了基于 Born-Kuhn 模型的双层金纳米棒结构,整体具有 C_4 旋转对称性,以消除线性双折射的影响,结构如图 4(c)所示。该结构由上下两个相互垂直的纳米棒组成并引入 C_4 旋转对称性,不同手性圆偏振光分别激发键合(bonding mode)和反键合模式(antibonding mode),因而产生较强的手性响应,且可以通过改变两棒的垂直间距调节 CD 大小。原则上,任何的三维手性等等离子体结构都可以分解为非平行的棒形模型,该研究可为设计不同光谱带宽、手性响应波段及 CD 强度的表面等离子体结构提供思路和理论指导。

除了应用于线性光学性质的研究,手性等等离子体超构表面在非线性的研究中同样有重要的应用^[56-58]。非线性手性响应可能强于对应的线性响应。2019 年 Gui 等^[59]研究了基于 Born-Kuhn 模型的双层金纳米棒结构

的三次谐波 CD 响应(THG-CD),如图 4(d)所示。通过耦合非简谐振子模型预测其 THG-CD,并且理论模型、实验和数值计算结果相一致。该研究有助于理解复杂三维等离子体纳米结构光学作用原理,为控制人工手性超构分子的非线性光学响应提供了新方法,有望应用于生物传感和成像等领域。

改变或保持携带数据的光波的偏振态是光子信息处理的重要一环。2017 年 Kang 等^[60]设计了一种手性超构表面反射镜,如图 4(e)所示,结构分为 3 层:上面是镂空金薄层;中间是 Al_2O_3 ;底层是金属银。该结构可以在 860 nm 波段强烈地吸收 LCP 光(或 RCP 光)而反射 RCP 光(或 LCP 光),并且几乎不改变反射光的偏振态。实验得到的 CD 值最大为 0.5。在将由两种对映体构成的图案进行光学成像后,可以直观地看到其光学特征,即对 CPL 的选择性吸收和反射并保持偏振态的特性。该超构表面镜具有极强的手性光学响应和偏振选择近场增强特性,在偏振敏感的电光信息处理和生物传感领域具有广阔的应用前景。

Kirigami 方法^[61]是一种新兴的纳米制备工艺,实现了从二维结构到三维结构的多功能形状变化,相比于传统的多层堆叠工艺极大简化了制备复杂性并丰富了结构的多样性。Liu 等^[54]改进该工艺,进一步简化制备过程:首先根据力学模型设计并切割金膜然后用镓离子束照射,金膜在压力和应力作用下拉伸旋转成为三维纳米结构。图 4(f)上图是用该方法制备的几种手性纳米结构扫描电子显微镜(SEM)图像,下图是“风车”形结构 SEM 图像及实验测得的 CD 光谱和

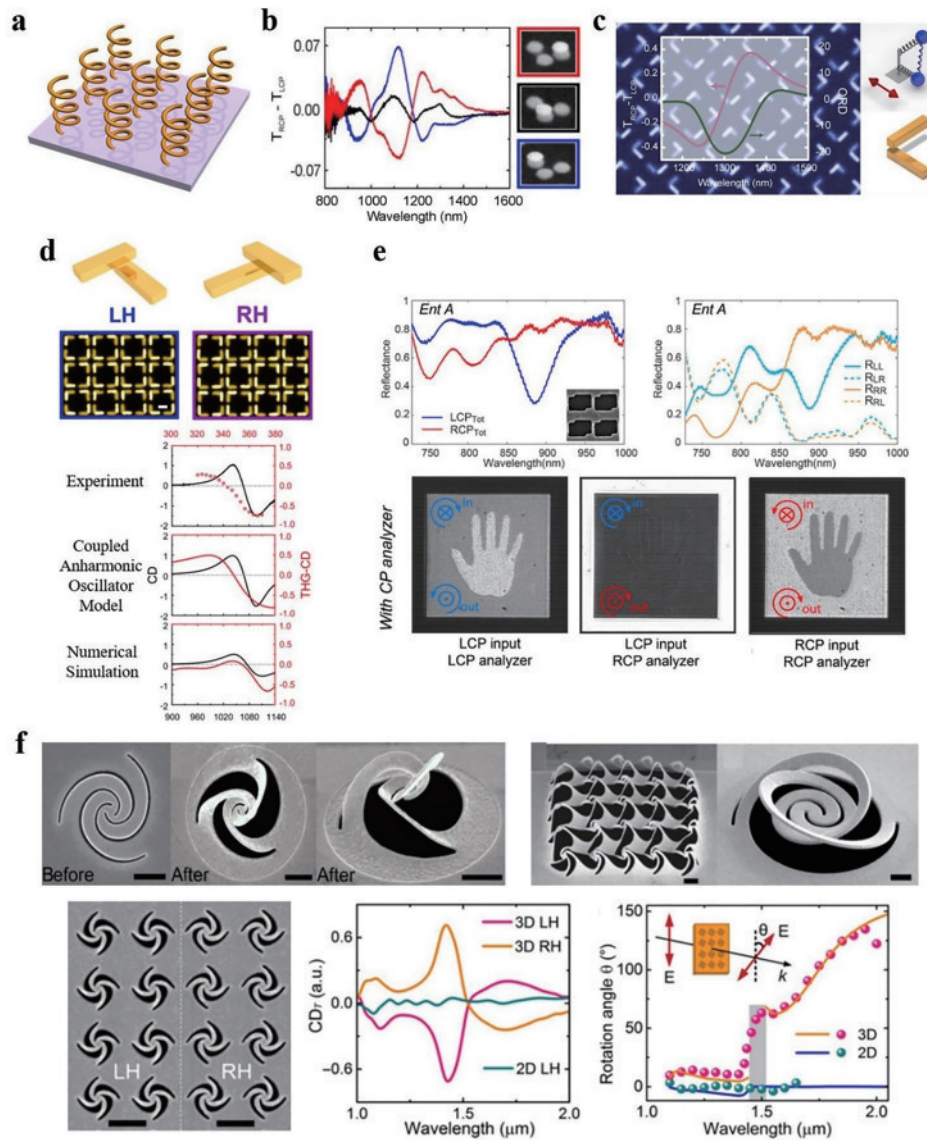


图 4 几种典型的三维金属型手性超构表面。(a) 三维螺旋形超构表面示意图^[54]；(b) 手性对映体和非手性结构双层金纳米圆盘的实验 CD 光谱及扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[55]；(c) 角叠金纳米棒结构的 SEM 图像及其右手性对映体的 CD 谱、ORD 谱和耦合振子模型^[49]；(d) 上图：角叠金纳米棒左手性 (LH) 和右手性 (RH) 对映体示意图及 SEM 图像。下图：实验测量、理论分析和数值仿真 3 种方法得到的 LH 结构线性和非线性 CD 光谱^[59]；(e) 上图：对映体 A 超构表面镜的实验手性光谱 (插图：对映体 A 的 SEM 图像)、对映体 A 对应 LCP 和 RCP 的反射谱和对应反射谱中同偏振和交叉偏振分量。下图：LCP 和 RCP 分别入射时用圆偏振光检偏器采集的样品图像^[60]；(f) 上图： C_3 形 Fibonacci 螺旋结构 (左一、二、三)、窗户型结构 (左四) 和可变形螺旋结构 (左五) 的 SEM 图像。下图：三维“风车”形纳米结构的 LH 和 RH 对映体 SEM 图像 (左图)、二维 LH、三维 LH 和三维 RH 结构的 CD 光谱 (中图) 和实验测量二维和三维 LH 结构的线偏振光旋转角 θ (右图)^[54]

Fig. 4 Examples of 3D metallic chiral metasurfaces. (a) Schematic plots of helix-type 3D chiral metasurface^[54]; (b) experimental CD spectra and scanning-electron micrograph (SEM) images of chiral and achiral bilayer gold nano-disk structures^[55]; (c) SEM micrograph of corner-stacked gold nanorods and CD spectra, ORD spectra and coupled-oscillator model for right-handed enantiomer^[49]; (d) top panel: schematic plots and SEM images of left- (LH) and right-handed (RH) corner-stacked gold nanorods structures. Bottom panel: measured (top row), modeled (middle row), and simulated (bottom row) linear and nonlinear CD spectra of LH enantiomer^[59]; (e) top panel: schematics of reflection behavior of meta-mirror (inset is SEM image of enantiomer A), reflection spectra of enantiomer A under LCP and RCP illumination and corresponding reflection spectra of co- and cross-polarized components. Bottom panel: sample images taken with a circular polarization analyzer when pattern is illuminated by both LCP and RCP lights^[60]; (f) top panel: SEM images of a twisted triple Fibonacci spiral, window decoration-type nanobarriers and a deformable spiral. Bottom panel: SEM images of LH and RH 3D pinwheel arrays (left panel), measured CD spectra for 2D LH, 3D LH and 3D RH pinwheels, respectively (middle panel), and measured (circular points) and calculated (solid curves) linear polarization rotation angle (θ) versus wavelength for 3D and 2D LH pinwheels, respectively (right panel)^[54]

ORD 光谱, 三维“风车”形结构相较于二维结构手性响应明显增强。该制备工艺可以广泛应用于纳米制备平台, 并为探索微纳光子和机械器件开辟了新的方向。

上述纳米结构是采用物理方法制备的, 主要利用传统的电子束^[62]或离子束^[63]蚀刻的技术, 在三维结构加工方面难度较大、灵活度有限。还有许多纳米结构是通过化学方法制备得到的, 下面介绍几种较典型的结构。与通常的手性超构表面排布在固定的基底上不同, 它们是在溶液中随机取向的, 但仍具有显著的光学

手性响应。

分子自组装技术^[64-68], 如 DNA 和肽定向组装技术, 可有效控制金属纳米粒子的排列, 形成复杂的三维手性纳米结构。Kuzyk 等^[69]利用“origami”方法制备了包含纳米级螺旋排列的纳米颗粒结构, 如图 5(a) 所示。溶液中的结构在可见光波段处表现出明显的手性响应, 并且实验结果与理论预测一致。利用有机分子的手性形态和纳米粒子的等离激元响应, 根据理论模型改变纳米粒子的空间构型, 可以调节可见光波段的手性响应。

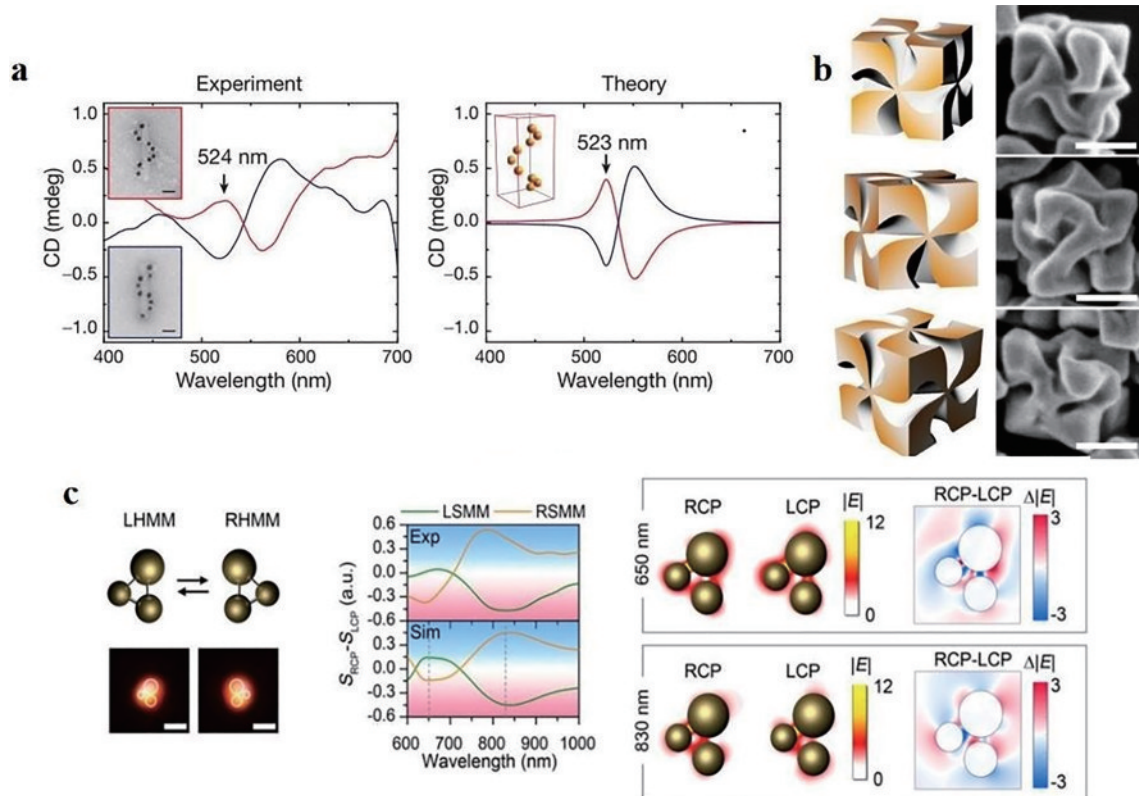


图 5 几种化学方法制备的金属型手性纳米结构。(a) 左手和右手螺旋形结构示意图及实验、理论 CD 光谱(插图: 两种结构的透射电子显微镜图像)^[69]; (b) 螺旋面的模型示意图(左)和 SEM 图像(右)^[70]; (c) 左图: 左手性和右手性金三聚体的示意图和光学图像; 中图: 两种结构的实验(上)和模拟散射光谱(下); 右图: 650 nm 和 830 nm 两个特征波长处 RCP 和 LCP 光入射时的电场及其差值分布^[71]

Fig. 5 Examples of metallic chiral nanoparticles prepared by chemical methods. (a) Schematic of LH and RH helices and their experimental and theoretical CD spectra (inset: transmission electron microscopy images of helices)^[69]; (b) schematic (left) and SEM images (right) of holoicoid^[70]; (c) left panel: schematic and optical images of LH and RH Au chiral trimer. Middle panel: experimental (top) and simulated (bottom) differential scattering spectra of Au chiral trimer. Right panel: electric field distribution and differential electric field distribution of Au chiral trimer under RCP and LCP lights illumination at wavelength of 650 nm and 830 nm, respectively^[71]

2018年 Lee 等^[70]提出了一种合成手性金纳米粒子的方法, 可利用氨基酸和肽来控制纳米粒子的光学手性和表面等离激元共振, 如图 5(b) 所示。纳米颗粒的表面以及氨基酸和肽本身具有手性, 这些界面产生对映选择性相互作用, 促使纳米颗粒扭曲旋转。即使在溶液中所生长的金纳米粒子也表现出很强的光学手性, 通过解析计算和宏观上的颜色变化都证实了其手

性性质。该工作为设计和制备三维手性微纳结构提供了新方法和新思路。

在物理、化学、生物学和医药领域中, 测量和控制原子尺度的手性是重要需求。Lin 等^[71]利用金属和介电胶体粒子在实验上实现了全光可重构手性超构分子。图 5(c) 左图是 3 个大小不同的金纳米球组成的结构示意图, 中图是其 CD 谱, 右图是电场分布图, 在

830 nm 处 CD 值达到最大约 0.45。这种自下而上组装制备的胶体超构分子提供了一种微观模型,有助于更好地理解原子和分子系统中手性的产生原理。

3.2 二维结构

实际上不存在完全的二维(厚度为零)结构。可将具有平面对称性的结构定义为二维结构,或者说是二维图形沿垂直于二维平面方向移动一段距离形成的结构可称为二维结构。根据手性定义,二维结构本身是非手性的,但其仍然可以表现出手性光学性质^[72]。把

垂直于二维结构方向的两侧的介质考虑在内,即将其视作一个整体,如果两种介质不同,那么整体结构是有手性的,尽管手性响应可能比较微弱。如图 6 所示,“万”字形^[73]和“S”形^[74]结构实际上具有二维手性,因通常情形下一侧是空气,一侧是基底。再比如当入射光斜入射(即入射光与二维结构不垂直)时^[75],二维结构也会表现出手性,如图 6(c)所示。仿照三维手性结构的定义,将在二维平面内不能通过平移和旋转使其与对映体重合的结构定义为二维手性结构。

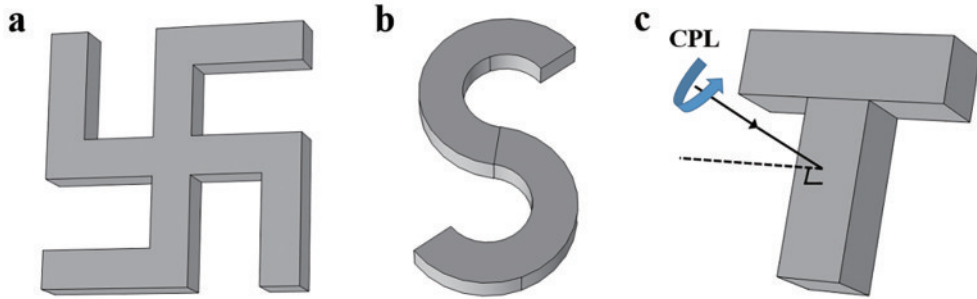


图 6 3 种二维手性结构示意图。(a)“万”字形纳米结构;(b)“S”形纳米结构;(c)“T”形纳米结构

Fig. 6 Schematic plots of three kinds of two-dimensional chiral metasurfaces. (a) Gamma-dion nanostructure; (b) “S”-shaped nanostructure; (c) “T”-shaped nanostructure

非对称传输指不同手性圆偏振光间的转换效率,即 RCP - LCP 或 LCP - RCP 转换,其在偏振分辨成像

和传感中有重要的应用。2017 年 Ye 等^[76]制备了周期性“L”形金纳米阵列,如图 7(a)所示。当 LCP 光入射

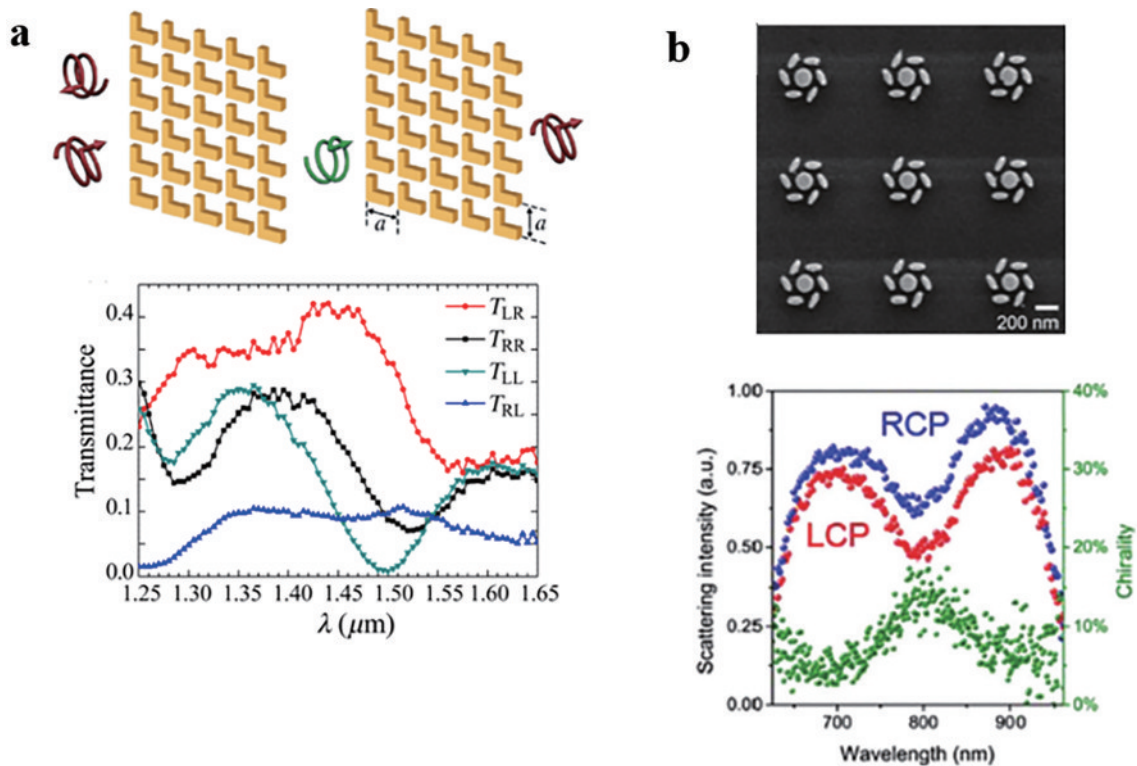


图 7 几种典型的二维金属型手性超构表面。(a)“L”形超构表面及非对称传输示意图(上)和对应的透过谱(下)^[76];(b)手性 Fano 低聚物的 SEM 图像及暗场散射光谱和手性光谱^[80]

Fig. 7 Examples of 2D metallic chiral metasurfaces. (a) Schematics of a planar “L”-shaped plasmonic metasurface with a designed asymmetric transmission (top panel) and measured transmission spectra (bottom panel)^[76]; (b) SEM image of chiral Fano oligomer and measured dark-field scattering spectra and optical chirality spectrum^[80]

时反射光仍然为 LCP 光,即可以反射并保持 LCP 光的自旋,而当 RCP 光入射时透射光主要变为 LCP,并通过实验验证,1.5 μm 处可以实现较好的性能。

Fano 共振可以增强金属纳米结构中光与物质的相互作用^[77-79],Zu 等^[80]制备了平面七聚体结构,如图 7(b)所示。改变“椭圆”旋转角和粒子间距研究其手性响应,当结构不对称性最大时手性响应达到最大值 30%。研究发现手性光谱特性明显依赖于 Fano 共振强度和相关的近场光学分布,并通过多极模式展开理论证明 Fano 共振源于磁四极模式和电偶极模式的耦合。该研究为设计强 CD 效应的手性纳米结构提供了新的思路和方法。

二维金属手性结构的 CD 值一般较小,但可以在

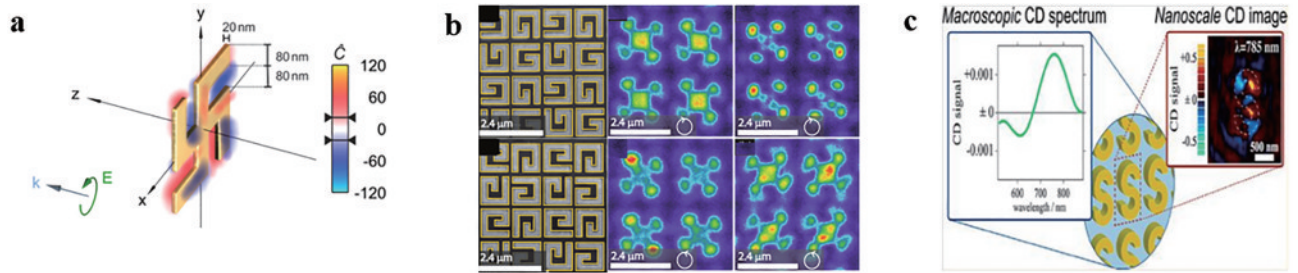


图 8 几种具有较强近场手性的超构表面。(a) LCP 光入射时“万”字形结构近场手性分布^[73];(b) “G”形金纳米结构 C_4 阵列及其 SHG 图像^[81];(c) “S”形二维纳米结构及其 CD 光谱和近场 CD 图像^[74]

Fig. 8 Examples of chiral metasurfaces with strong near-field chirality. (a) Chiral near-field distribution (C value) of a planar gammadion nanostructure illuminated by LCP light^[73]; (b) SEM images of “G”-shaped chiral gold nanostructure array enantiomers and their SHG microscopy images^[81]; (c) schematic of a planar “S”-shaped chiral gold nanostructure and its CD spectrum and near-field CD image^[74]

4 介电型手性超构表面

由于金属材料本身具有大的欧姆损耗^[82],因此金属型手性超构表面在应用时受到一定限制。由于介电材料的低损耗^[24, 83]、高折射率^[84-86]及较强的光与物质相互作用^[21],全介电材料超构表面往往表现出一些有别于金属超构表面的奇特光学特性,如窄共振光谱、更大的近场手性增强以及支持磁模式^[87-88]。由于其独特的电共振和磁共振特性,介电型手性超构表面有望在功能调控和应用场景方面提供更多的可能性。

4.1 三维结构

2020 年 Kang 等^[89]设计了基于硅的非对称裂环超构表面,如图 9(a)所示。该结构分为 3 层:上层为一对硅非对称裂环;中间为 SiO_2 薄层;底层是金属银。此结构充分利用了介电材料低损耗和金属材料高反射的优势,有效增强了手性光场与器件的相互作用。数值和实验结果表明,该结构在 1530 nm 处能实现超快光偏振开关功能,即强烈吸收某一手性圆偏振光而反射另一种手性圆偏振光且不改变其自旋态,调制速度可以达到皮秒量级,该工作在实现高速和高效率偏振态调制器上迈出了重要一步。

2020 年 Tanaka 等^[90]设计了一种基于硅的双层结

近场产生较强的手性场 C ,下面分析几种具体的纳米结构。

“万”字形结构是较早研究的手性结构。Schäferling 等^[73]研究了该结构的近场手性,如图 8(a)所示,在圆偏振光入射下其 C 值最高/最低可达到 120/−120。图 8(b)是“G”形二维 C_4 阵列^[81]及其在圆偏振光激发下的二倍频(SHG)图像。这里分别展示了其两种对映体的 SHG 手性性质,即 SHG-CD。每种对映体在左、右旋圆偏振光激发下的倍频响应有明显的差别,且 SHG 强度在纳米结构不同位置处具有较大不同。2013 年 Narushima 等^[74]利用扫描近场光学显微镜获得了单个“S”形金纳米结构的近场 CD 分布图像,如图 8(c)所示。结果表明,近场 CD 值比远场高出两个数量级。

构,如图 9(b)所示。通过实验和数值模拟证明,三维手性介电超构表面具有多极共振,通过激发结构的电和磁偶极共振得到 CD 值最大为 0.7。该工作研究了纳米结构手性响应最大化的机制,并为高效、超薄偏振元件的研制提供了新的方法与思路。

4.2 二维结构

二维手性纳米结构是介电型手性超构表面的重点研究方向。与二维金属纳米结构相比,介电结构可以在近场产生更强的手性响应。金属结构的光学手性密度 C 值一般可以提高一到两个数量级(相比入射光场),往往正负 C 值同时出现;介电结构则具有不同特点。

2019 年 Mohammadi 等^[91]提出了一种基于 Kerker 效应的带孔硅圆盘,如图 10(a)所示。它能实现相同符号(手性场 C)的手性近场,可将手性粒子的吸收差值(也是透射差值)提高 24 倍。2019 年 Solomon 等^[46]设计了一种简单的硅纳米圆盘结构,如图 10(b)所示。圆偏振光可以激发两种模式,即电模式和磁模式,通过改变圆盘半径使其满足 Kerker 条件,可以使 C 值提高到 250 倍并且保证近场处保持相同的符号, g 因子最高增强 15 倍, C 和 g 的近场体积平均值分别增大 30 倍和 4.2 倍。

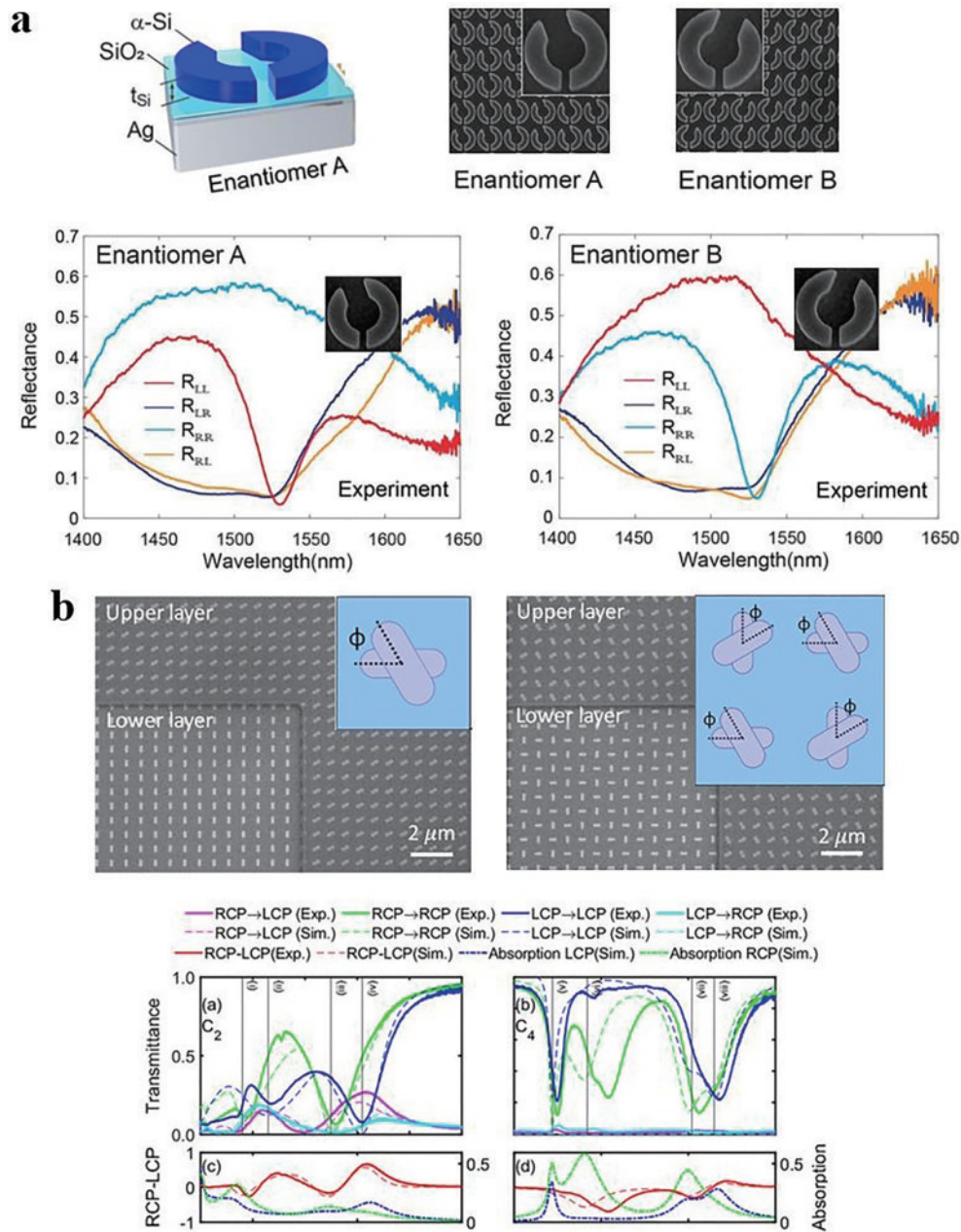


图9 几种典型的三维介电型手性超构表面。(a) 上图:手性 α -Si裂环示意图和SEM图像,3层结构: α -Si、30 nm SiO_2 层和金属银层; 下图:两种对映体的相同偏振和交叉偏振的反射谱^[89]; (b) 上图: C_2 和 C_4 对称性硅双层纳米结构的SEM图像; 下图:CPL入射时 C_2 和 C_4 结构的透射、CD和吸收谱。实线和虚线分别代表实验和模拟结果^[90]

Fig. 9 Examples of 3D dielectric chiral metasurfaces. (a) Top panel: schematic and SEM images of a chiral α -Si split-ring resonator, which is separated from an optically thick silver backplane by a 30-nm-thick SiO_2 spacer. Bottom panel: measured reflection spectra of co- and cross-polarization components of two enantiomers^[89]; (b) top panel: SEM images and schematic plots (insert maps) of fabricated C_2 and C_4 symmetric bilayer Si metasurfaces. Bottom panel: zeroth-order transmission, CD, and absorption spectra of C_2 and C_4 symmetric metasurfaces for circularly polarized illumination. The solid and dashed curves correspond to experimental and simulated results, respectively^[90]

前述的手性超构表面大多是工作在近红外和可见光波段,而在生物、制药等研究中多数手性分子的共振波段是在紫外区^[92]。因此,将超构表面的手性增强特性设计在紫外波段,可极大拓展其手性传感应用。2019年Yao等^[93]设计了 TiO_2 二聚体结构,如图10(c)所示。其在近紫外波段(360 nm以上)没有损耗,可以产生同符号的手性近场,数值结果表明手性场平均增

强80倍,CD值增强50倍。2020年Hu等^[92]又设计了金刚石纳米圆盘结构,如图10(d)所示。因金刚石在紫外波段有较高的折射率和较低的损耗,该结构在紫外波段(260 nm左右)可实现米氏共振。通过调节圆盘半径使电偶极模式和磁偶极模式在空间和光谱上重叠以满足Kerker条件,产生同符号的手性场。对于单周期结构最大可使C值增强50倍左右,而双周期结构

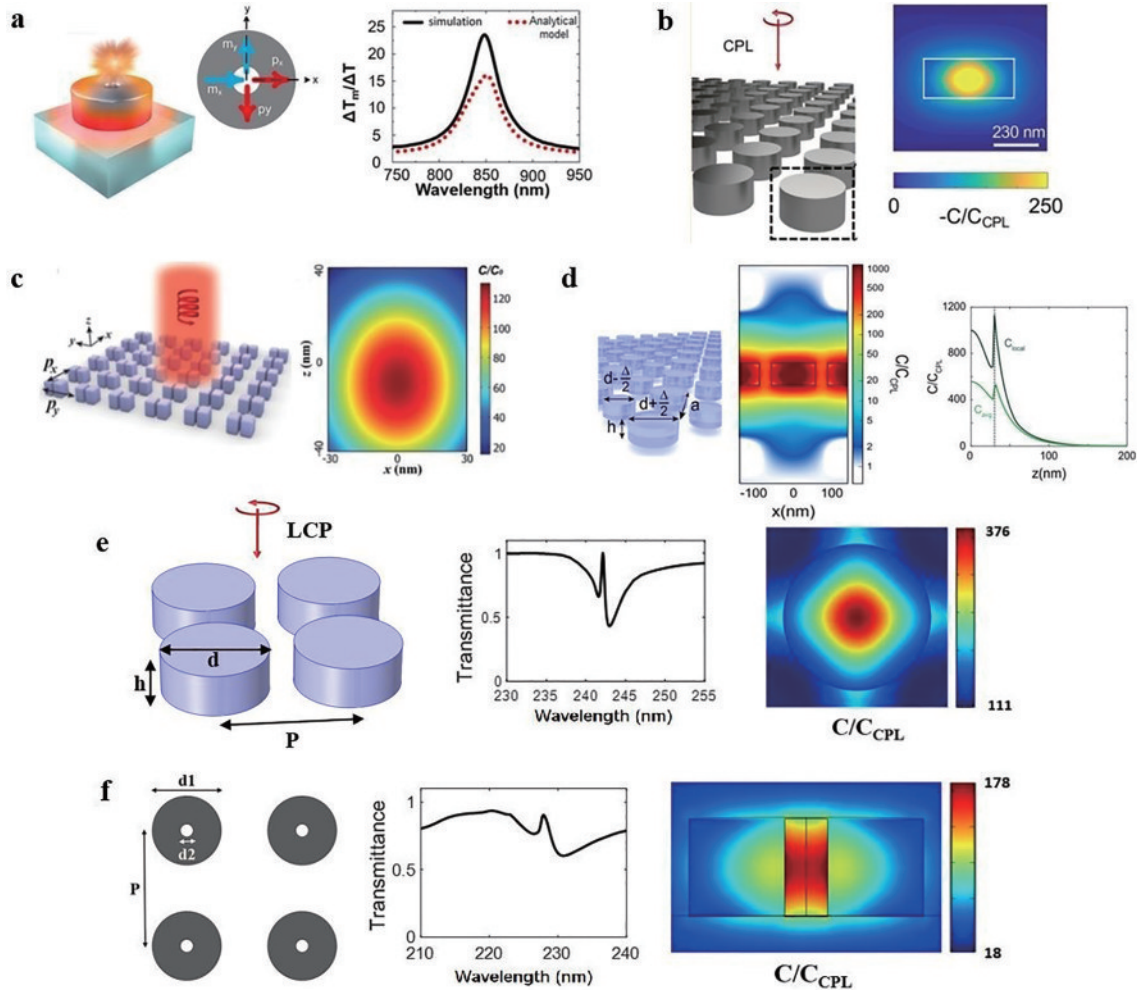


图 10 几种典型的二维介电型手性超构表面。(a) 左图:带孔硅纳米盘及 Kerker 效应引起的光学手性增强示意图;右图:数值和解析方法对透射特性的研究结果^[91]; (b) 左图:CPL 入射硅纳米圆盘示意图;右图:圆盘纵切面(左图虚线框)手性场 $-C/C_{\text{CPL}}$ 分布^[46]; (c) 左图: TiO_2 纳米长方体二聚体阵列示意图;右图:长方体间隙处手性场 C/C_0 分布^[93]; (d) 左图:双周期金刚石圆盘示意图;中图:圆盘纵切面手性场 C/C_{CPL} 分布;右图:沿 z 轴方向 C_{local} 和 C_{avg} 的手性值曲线^[92]; (e) 左图:LCP 入射 HfO_2 纳米圆盘示意图, $P=150 \text{ nm}$, $h=50 \text{ nm}$, $d=122 \text{ nm}$;中图:透射谱;右图:圆盘中心横切面手性场 C/C_{CPL} 分布; (f) 左图: HfO_2 挖孔纳米圆盘示意图, $P=200 \text{ nm}$, $d_1=120 \text{ nm}$, $d_2=22 \text{ nm}$, 高度 $h=50 \text{ nm}$;中图:透射谱;右图:挖孔圆盘中心纵切面的手性场 C/C_{CPL} 分布

Fig. 10 Examples of 2D dielectric chiral metasurfaces. (a) Left panel shows schematic of a Si disk nanostructure with a hole for Kerker-inspired optical chirality enhancement and right panel shows normalized differential transmission from numerical and analytical studies^[91]; (b) left panel shows schematic of silicon nanodisk metasurface illuminated by CPL and right panel shows distribution of chirality density enhancement $-C/C_{\text{CPL}}$ on cutting plane through disk center (solid black box in left panel)^[46]; (c) left panel shows schematic of metasurface based on a TiO_2 nanocube dimer array and right panel shows distribution of chirality density enhancement C/C_0 on cutting plane through dimer gap center^[93]; (d) left panel shows schematic of biperiodic diamond disk metasurface, middle panel shows distribution of chirality density enhancement C/C_{CPL} and right panel shows distribution of local (C_{local}) and plane averaged (C_{avg}) optical chirality enhancement along z direction^[92]; (e) left panel shows schematic of HfO_2 nanodisk metasurface illuminated by LCP, with structural parameters $P=150 \text{ nm}$, $h=50 \text{ nm}$, and $d=122 \text{ nm}$, middle panel shows transmittance spectrum of metasurface, and right panel shows distribution of chirality density enhancement C/C_{CPL} on cutting plane (x - y plane) through disk center; (f) left panel shows schematic of HfO_2 nanodisk metasurface with a hole, middle panel shows transmittance spectrum of metasurface, with structural parameters $P=200 \text{ nm}$, $d_1=120 \text{ nm}$, $d_2=22 \text{ nm}$, and height of 50 nm , and right panel shows distribution of chirality density enhancement C/C_{CPL} on cutting plane through disk center

即引入不对称性后,可极大地提高品质因数 Q , C 值提高到 3 个数量级,近场 C 值最大提高到 1130 倍,即使在距圆盘表面 40 nm 处其平均值也超过 100 倍。

氧化铪(HfO_2)是紫外波段常用的介电材料^[94-96]。

基于有限元方法,数值研究了 HfO_2 圆盘周期性阵列的手性响应,如图 10(e) 所示。当晶格周期 $P=150 \text{ nm}$, 直径 $d=122 \text{ nm}$, 高度 $h=50 \text{ nm}$ 时满足 Kerker 条件,在 242.1 nm 处手性场 C 值最大增强 376 倍。理想地,

手性分子应尽量与手性局域场最显著的地方在空间上重合,因此还设计了挖孔 HfO_2 圆盘结构,如图 10(f)所示。它在满足 Kerker 条件下孔内的手性场 C 值最大增强约 178 倍,增强效果比图 10(c)更好。

5 手性超构表面应用

5.1 手性分子传感

手性对映体往往具有不同的理化性质,而手性对映体在 LCP 和 RCP 作用下有不同的光学响应,所以用光学传感技术检测手性样品成为重要的研究课题。其在现代生物医学、材料及环境监测等方面有重要的应用,为检测和分离不同性质的样品提供了高效、稳定的方法^[97]。

自然界的手性分子手性响应一般较弱^[98],直接测量手性分子的 CD 光谱来检测其手性,需要大量的手

性分子,很难实现高灵敏度检测。手性超构表面可有效增强光与手性分子的相互作用,为痕量手性分子的传感提供有效方法^[28]。

2010 年 Hendry 等^[99]设计并制备了二维“万”字形手性金纳米阵列,同时实验上测得蛋白质分子吸附在结构上前后的 CD 光谱,如图 11(a)所示。蛋白质分子的吸附使纳米结构 CD 谱产生波长移动,并且两种“万”字形金阵列对映体的移动方向是相反的(红移和蓝移)。而当吸附分子为非手性时,CD 谱未表现出明显的位移。该结果表明纳米结构的手性光谱的谱移是因等离子共振与手性分子之间的近场相互作用引起的。在这种情况下,可检测的吸附在纳米结构上的蛋白质分子可以达到 10^{-12} g 量级。该方法的检测灵敏度比传统的 CD 光谱法高出 6 个数量级,为高灵敏度的光学手性传感提供了思路。2017 年 Zhao 等^[29]设计并制

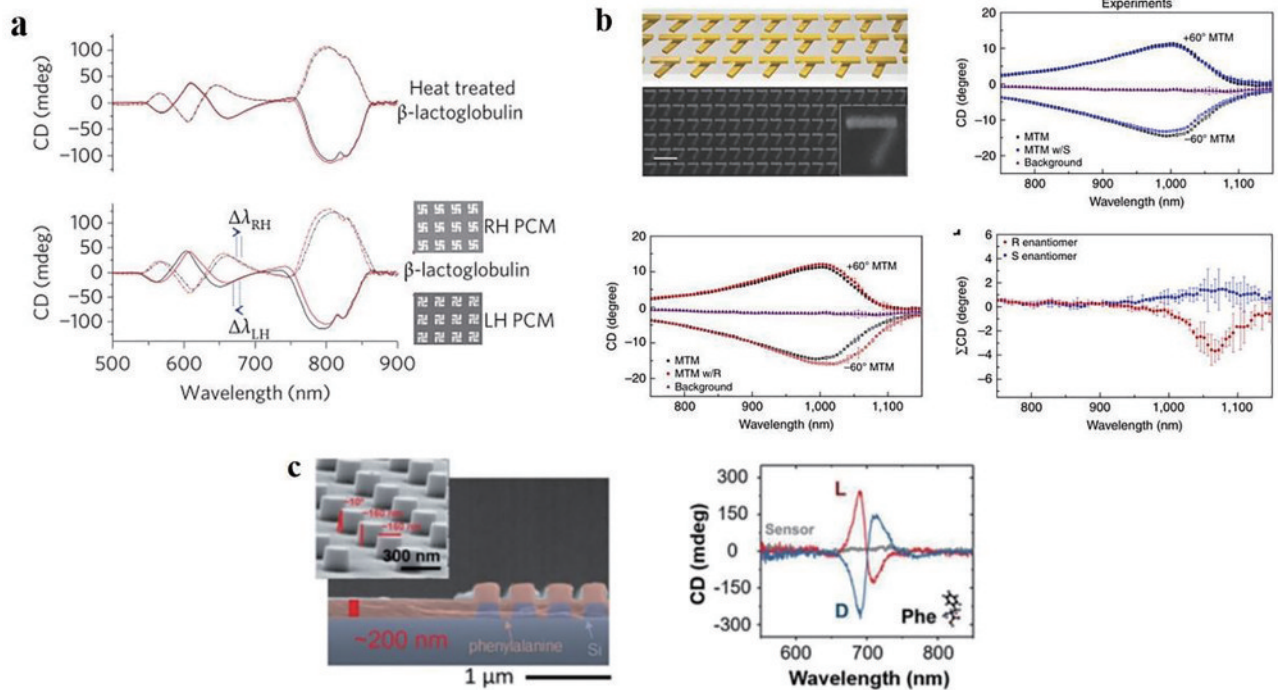


图 11 超构表面在手性传感中的应用。(a) 左手和右手“万”字形阵列在水和蛋白质溶液中测得的 CD 光谱^[99]。在乳球蛋白溶液中,两种“万”字形手性结构的 CD 谱分别发生红移和蓝移;(b) 双层金纳米棒超构表面检测丙二醇^[29]。左上:双层金纳米棒超构表面示意图和 SEM 图像;右上:实验测得超构表面及加入 S-丙二醇后的 CD 光谱,误差条表示标准偏差,中间线条为背景;左下:实验测得超构表面及加入 R-丙二醇后的 CD 光谱,误差条表示标准偏差,中间线条为背景;右下:对 CD 求和消除超构表面自身的 CD;R-和 S-对映体的曲线明显相反;(c) 硅纳米盘超构表面检测苯丙氨酸^[100]。左图:上方覆盖 200 nm 厚苯丙氨酸薄层的硅纳米盘 SEM 图像;右图:用硅纳米盘区分苯丙氨酸对映体的 CD 谱

Fig. 11 Applications of metasurfaces in chiral sensing. (a) CD spectra of LH and RH gammadion arrays in water and in protein solutions^[99]. In lactoglobulin solution, CD peaks are red- and blue-shifted for RH and LH gammadions, respectively; (b) bilayer gold metasurfaces for sensing propanediol^[29]. Top left: SEM image and illustration of bilayer gold nanorods. Top right: CD spectra of LH and RH metasurfaces ($\pm 60^\circ$) and S-propanediol on metasurfaces. The error bars indicate standard deviation, and middle curve denotes background. Bottom left: CD spectra of metasurfaces and R-propanediol on the metasurfaces. The error bars indicate standard deviation, and middle curve denotes background. Bottom right: CD summation to remove background CD of metasurfaces. The curves show clear opposite signs for R and S propanediol enantiomers; (c) Si nanodisks metasurfaces for sensing phenylalanine^[100]. Left panel: a side-view SEM image of Si nanodisks covered with a dense 200 nm thick phenylalanine film. Right panel: CD signals differentiating molecular enantiomers of phenylalanine using Si nanodisks

备了一种基于双层金棒结构等离激元响应的手性传感平台,如图 11(b)所示。近场手性增强可以提高对手性分子的检测灵敏度,并且可以将系统的 CD 光谱调谐到可见光和红外波段。实验表明该平台可将手性分子检测灵敏度提高到 10^{-21} mol 量级。2020 年 Garcia-Guirado 等^[100]设计了一种硅纳米柱手性超构表面以区分手性分子,如图 11(c)所示。他们研究了电偶极共振和磁偶极共振失谐对 CD 的影响,在可见光波段将 CD 响应提高近 30 倍,并在实验中成功区分 L-苯丙氨酸和 D-苯丙氨酸。

5.2 手性粒子分离

在医学、药品和化学研究中分离手性对映体有非常重要的意义^[33],因不同手性的对映体通常具有截然不同的药理或毒性,因此在药品研究中备受关注。例如临床中常用的“左氧氟沙星”、“左甲状腺素”、“右美沙芬”等都属于手性药物。目前世界上使用的药物总数约为 1900 种,手性药物占 50% 以上,而在临床常用

的 200 种药物中手性药物多达 114 种。分离手性对映体以获得单一手性的、高纯度的手性分子,在制药行业中至关重要。

传统的化学方法可以提纯手性分子,但一般需要引入其他手性分解分子来消除一种对映体的手性从而得到另一种对映体分子,这种方法可能会产生副作用且效率较低。利用光学方法分离手性对映体粒子近年来已经成为热门的研究方向,其中基于手性超构表面的手性对映体分离引起了人们的极大关注^[34-35]。

2018 年 Cao 等^[13]设计了圆盘-双裂环(DDSR)结构,如图 12(a)所示。在打破裂环对称性后圆偏振光可以激发偶极-八极 Fano 共振模式,与双裂环结构性质类似,裂环与圆盘间隙处产生较强的手性梯度力,可分离 10 nm 以下不同手性的纳米粒子。2017 年他们又设计了金双裂环纳米结构(DSRR)^[14],如图 12(b)所示,该结构由两对半径不同的金裂环组成,外环是对称的(沿 y 轴),内环非对称,圆偏振光入射时可以激发多

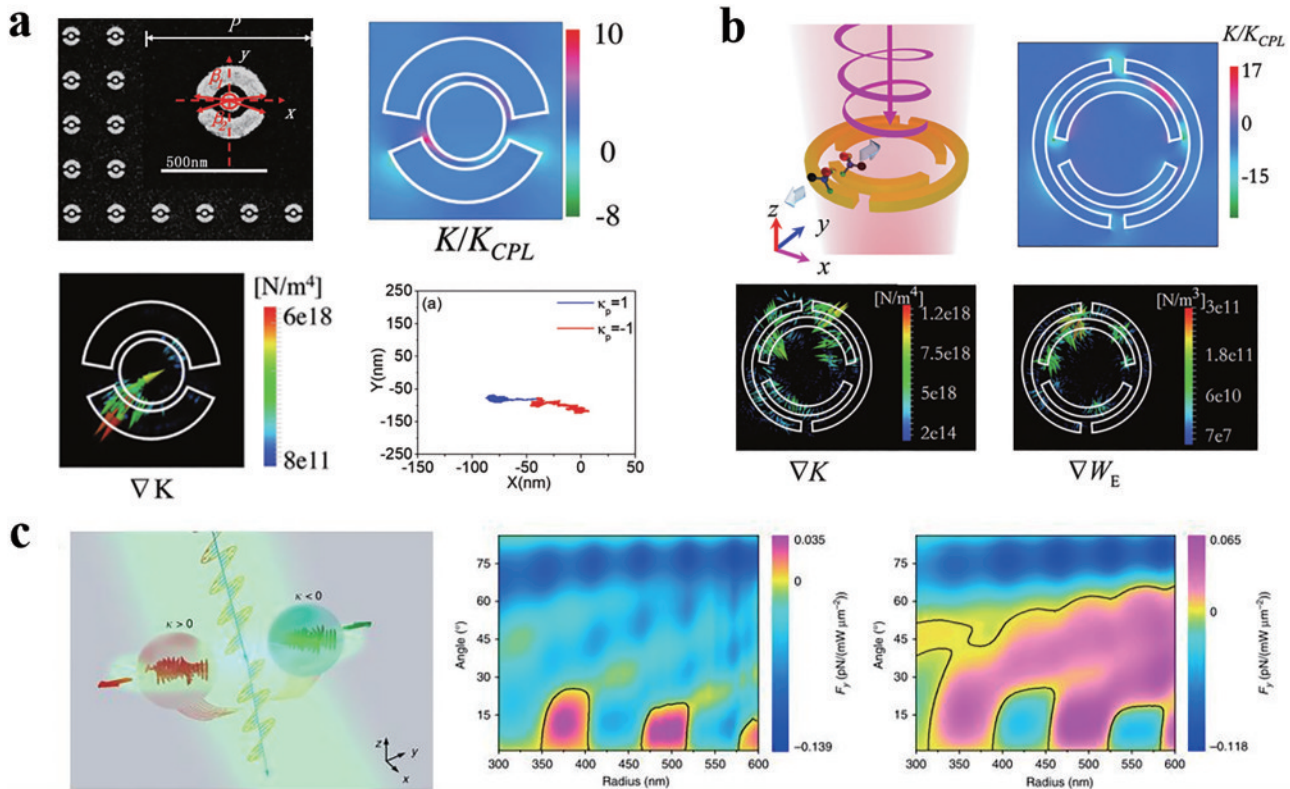


图 12 超构表面在手性粒子分离中的应用。(a) DDSR 结构^[13]。左上图:SEM 图像;右上图:手性场分布 K/K_{CPL} ;左下图:手性场梯度 ∇K 分布;右下图:手性对映体分子的运动轨迹;(b) DSRR 结构^[14]。左上图:结构示意图,手性粒子置于上方 10 nm 处;右上图:结构手性场分布 K/K_{CPL} ;下图:DSRR 结构手性场梯度 ∇K 和电场能量密度 ∇W_E ;(c) 不同手性粒子在空气-水界面的光学横向力示意图(左图);s 偏振光(中图)和 p 偏振(右图)光入射下光学横向力随粒径和入射角的变化^[101]

Fig. 12 Metasurfaces for separating chiral particles. (a) DDSR nanostructure^[13]. Top left panel: SEM images; top right panel: distribution of chirality density enhancement K/K_{CPL} ; bottom left panel: distribution of chirality density gradient ∇K ; bottom right panel: stability of enantiomeric pair; (b) DSRR nanostructure^[14]. Top left panel: schematic diagram, where chiral particles are placed 10 nm above plasmonic metasurface. Top right panel: distribution of chirality density enhancement K/K_{CPL} . Bottom panel: gradients of chiral intensity ∇K and electric energy density ∇W_E ; (c) schematic diagram of sorting of chiral particles with different handedness by optical lateral force at an air - water interface (left panel). Variation of optical lateral force with particle size and incident angle under illumination of s-polarized (middle panel) and p-polarized (right panel) beams^[101]

极 Fano 共振,使裂环间隙近场处具有较强的手性场和手性梯度力,同时保证较低的电磁能量密度梯度,横向手性梯度力足以克服非手性梯度力,可将间隙上方不同手性纳米粒子分离。

2020 年 Shi 等^[101]在空气-水界面上利用线偏振激光束诱导的光学横向力,分离了不同手性的米氏手性粒子(尺寸与光波长相当),如图 12(c)所示。该横向力是由偏振光、横向动量和折射光之间的复杂相互作用产生的。通过改变粒子尺寸、入射角和偏振态,可以控制横向力的方向。

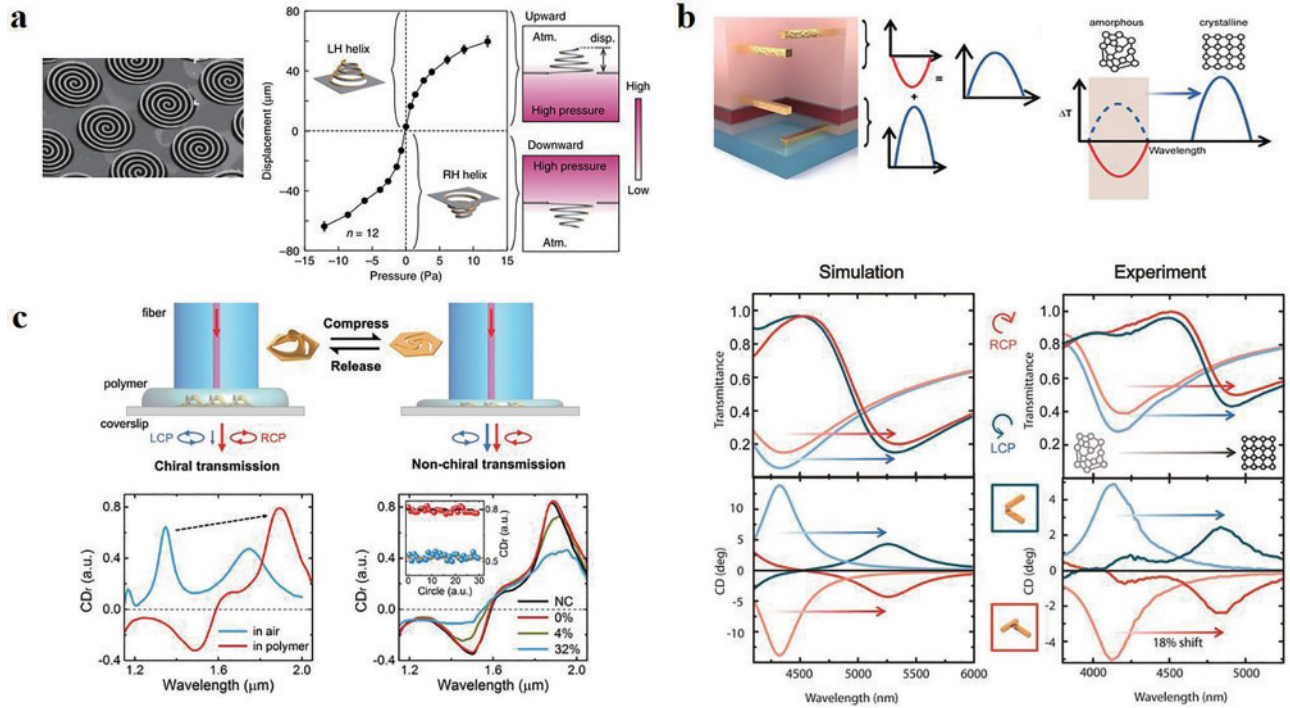


图 13 超构表面在手性调控中的应用。(a) 左图:螺旋超构表面的 SEM 图像。右图:螺旋结构相对于 N_2 气体施加压力的位移。当压力施加于结构下方时,压力值为正,结构变为左手螺旋,反之亦然^[102]; (b) 上图:可调手性等离激元二聚体:由 GST-326 和两层 ZnS/SiO₂ 层组成,上下两层金纳米棒嵌入在 PC403 之间。GST-326 从非晶态变化到晶态时 CD 光谱红移,原波长处 CD 变为相反符号。下图:数值计算(左图)和实验(右图)得到的 LCP 和 RCP 入射时非晶态和晶态 GST-326 对应的透射谱和 CD 光谱^[30]; (c) 上图:使用光纤尖端调节 C₃ kirigami 结构 CD 谱的示意图。左下图:空气和聚合物中该超构表面的 CD 光谱。右下图:实验测量不同压缩程度下超构表面的 CD 光谱^[103]

Fig. 13 Applications of metasurfaces in chirality regulation. (a) Left panel: SEM images of spiral metasurface. Right panel: displacement of spiral structure with respect to applied pressure of N_2 gas. Sign of pressure is positive when pressure is applied from bottom chamber, resulting in left-handed spirals, and vice versa^[102]; (b) top panel: active chiral plasmonic dimer stack consisting of GST-326 with two ZnS/SiO₂ layers sandwiched between gold nanorods embedded in PC403. CD signal shifts when amorphous-to-crystalline phase transition occurs. The CD signal at original wavelength region switches its sign. Bottom panel: simulated (left panel) and measured (right panel) transmittance of active chiral dimer under left- and right-handed circularly polarized light and corresponding CD spectra for amorphous and crystalline state of the phase-change-material layer^[30]; (c) top panel: schematic of reversible tuning of CD of C₃ nano-kirigami metasurface by using a fiber tip. Bottom left panel: measured CD spectra of metasurface in air and in polymer, respectively. Bottom right panel: measured CD spectra of metasurfaces at different compression stages^[103]

利用相变材料调节超构表面手性也是重要的方法。相变材料折射率可由温度、电压或光脉冲调控,与超构表面结合可以实现多种复杂功能。2015 年 Yin 等^[30]利用相变材料 Ge₂Sb₂Te₆ (GST-326) 实现了可调谐、可切换的中红外等离激元手性超构表面,如

5.3 手性调控

主动调控超构表面手性是重要的研究和应用方向,有望成为未来光学系统的关键技术^[36-40]。2015 年 Kan 等^[102]用微米级螺旋结构实现手性转换,平面螺旋结构在施加气压时会拉伸为三维结构,如图 13(a)所示。气体压力源为 N_2 ,受压力喷射器调节,拉伸方向可变因此结构手性可以转换。实验中偏振旋转角达到 28°,为太赫兹波段应用提供了一种小型高效的偏振调制器。

图 13(b)所示。通过控制温度改变 GST-326 的相态(非晶态/晶态)从而改变折射率,实验结果表明相变可在中红外波段引起 18% 的光谱位移,与解析结果基本一致。利用该性质可实现 CD 符号反转,将含 GST-326 的手性结构和不含 GST-326 的相反手性结构组

合, 4200 nm 波长下正常温度时 CD 值为正, 整体表现为右手性, 提高温度后光谱发生红移, 4200 nm 波长下 CD 值变为负。该工作为高度集成的中红外偏振调制器件开拓了新途径, 并有望在热成像和探测中得到应用。

2020 年 Liu 等^[103]利用 Kirigami 工艺制备的 C₃ 纳米结构也实现了动态调节 CD 的功能, 如图 13(c) 所示。金纳米结构嵌在一种弹性很高的聚合物中, 当上方光纤压迫聚合物时纳米结构高度减小, CD 值随之迅速变小。实验结果表明, 当压缩深度从 0 增加到 32% 时, CD 峰值下降约 50%, 而当光纤移开后结构恢复到原来的高度。该结构 CD 值可以在 0.52 和 0.8 之间动态切换。

6 结 语

手性超构表面作为超构表面的重要分支, 因其结合了较新的物理光学原理和前沿纳米制备技术, 能产生极强的手性, 其将光限制在纳米级别电磁热点中的能力在光学传感、手性粒子分离和手性调控等领域具有重要的应用前景和价值。目前有关手性超构表面的理论研究和应用已经越来越丰富。

本文分别从金属材料、介电材料、三维结构和二维结构的角, 综述了手性超构表面的研究进展, 并详细列举了典型的研究工作。从时间轴来看, 基于表面等离子共振机制的金属结构较早应用于手性超构表面的研究中, 其通常可以产生较大的 CD 值。然而, 由于金属材料的损耗较大, 因此效率通常较低; 此外, 金属结构很难实现同号的手性近场, 在手性粒子传感和分离应用中有较多的限制。

介电结构是较新的研究方向^[104], 相较于金属结构具有高折射率、低损耗和支持磁共振模式的特点。高折射率和低损耗的特性可以有效提高光学器件效率, 同时介电结构支持更复杂的共振模式, 包括电偶极共振、磁偶极共振以及多极共振, 对光场有很强的调控能力。例如通过 Kerker 效应可以有效提高品质因子^[46, 92], 可极大增强近场手性。此外, 介电结构可以较容易产生同号的手性近场, 适合于手性传感和对映体分离的应用。介电结构的磁共振响应在线性和非线性研究中都发挥重要的作用^[50], 例如光学传感^[46, 92]、对映体分离和超快光学器件^[89]。随着材料科学的快速发展, 极大地拓宽了超构表面器件的应用领域, 如利用高带隙材料可以将超构表面的工作波段拓展至紫外区域。如利用金刚石、氧化铝等材料设计的结构将在生物手性分子传感等应用中显示出其独特魅力。

目前先进的纳米制备加工技术使得各种复杂的纳米结构成为可能^[105], 使得超构表面成为基础和应用研究的理想平台。为实现超构表面从实验室走向实际应用, 还需要低成本、可规模化制备、高精度和可制备高深宽比器件的加工工艺。这就需要系统地研究加工误

差和结构性能之间的定量关系, 建立加工误差评价体系和标准来指导产业化生产; 另一方面需要进一步优化工艺控制来实现高质量的纳米结构加工; 随着超构表面的不断发展, 各种新的原理和新结构会不断涌现, 加工制备工艺也需要与时俱进, 促使超构表面真正走向产业应用。

参 考 文 献

- [1] Kelvin W T. Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light[M]. London: C. J. Clay and Sons, 1904.
- [2] Moshe A B, Szwarcman D, Markovich G. Size dependence of chiroptical activity in colloidal quantum dots[J]. ACS Nano, 2011, 5(11): 9034-9043.
- [3] Berova N, Polavarapu P L, Nakanishi K, et al. Comprehensive chiroptical spectroscopy: applications in stereochemical analysis of synthetic compounds, natural products, and biomolecules[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [4] Tsukube H, Shinoda S. Lanthanide complexes in molecular recognition and chirality sensing of biological substrates[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(6): 2389-2404.
- [5] Chela-Flores J. Comments on a novel approach to the role of chirality in the origin of life[J]. Chirality, 1991, 3(5): 389-392.
- [6] Hentschel M, Schäferling M, Duan X Y, et al. Chiral plasmonics[J]. Science Advances, 2017, 3(5): e1602735.
- [7] Asano N, Ikeda K, Yu L, et al. The L-enantiomers of D-sugar-mimicking iminosugars are noncompetitive inhibitors of D-glycohydrolase? [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2005, 16(1): 223-229.
- [8] Schnell M, Sarriugarte P, Neuman T, et al. Real-space mapping of the chiral near-field distributions in spiral antennas and planar metasurfaces[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 663-670.
- [9] Fedotov V A, Mladyonov P L, Prosvirnin S L, et al. Asymmetric propagation of electromagnetic waves through a planar chiral structure[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(16): 167401.
- [10] Yannopapas V. Circular dichroism in planar nonchiral plasmonic metamaterials[J]. Optics Letters, 2009, 34(5): 632-634.
- [11] Konishi K, Sugimoto T, Bai B, et al. Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings[J]. Optics Express, 2007, 15(15): 9575-9583.
- [12] Okamoto H. Local optical activity of nano- to microscale materials and plasmons[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(47): 14771-14787.
- [13] Cao T, Mao L B, Qiu Y M, et al. Fano resonance in asymmetric plasmonic nanostructure: separation of sub-10 nm enantiomers[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(3): 1801172.
- [14] Cao T, Qiu Y M. Lateral sorting of chiral nanoparticles

- using Fano-enhanced chiral force in visible region[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(2): 566-574.
- [15] Haesler J, Schindelholz I, Riguet E, et al. Absolute configuration of chirally deuterated neopentane[J]. *Nature*, 2007, 446(7135): 526-529.
- [16] Schreiber R, Luong N, Fan Z Y, et al. Chiral plasmonic DNA nanostructures with switchable circular dichroism [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2948.
- [17] Selinger R L B, Selinger J V, Malanoski A P, et al. Shape selection in chiral self-assembly[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(15): 158103.
- [18] Lee S J, Lin W B. A chiral molecular square with metallo-corners for enantioselective sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(17): 4554-4555.
- [19] McBride W G. Thalidomide and congenital abnormalities [J]. *The Lancet*, 1961, 278(7216): 1358.
- [20] Wang Z J, Cheng F, Winsor T, et al. Optical chiral metamaterials: a review of the fundamentals, fabrication methods and applications[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(41): 412001.
- [21] Tseng M L, Jahani Y, Leitis A, et al. Dielectric metasurfaces enabling advanced optical biosensors[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(1): 47-60.
- [22] Meinzer N, Barnes W L, Hooper I R. Plasmonic meta-atoms and metasurfaces[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12): 889-898.
- [23] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K. Metamaterials and negative refractive index[J]. *Science*, 2004, 305(5685): 788-792.
- [24] Soukoulis C M, Wegener M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 523-530.
- [25] Luo Y, Chi C, Jiang M L, et al. Plasmonic chiral nanostructures: chiroptical effects and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(16): 1700040.
- [26] 张浩驰, 何沛航, 牛凌云, 等. 人工表面等离子体超材料[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0124001.
- Zhang H C, He P H, Niu L Y, et al. Spoof plasmonic metamaterials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0124001.
- [27] Tang Y Q, Cohen A E. Enhanced enantioselectivity in excitation of chiral molecules by superchiral light[J]. *Science*, 2011, 332(6027): 333-336.
- [28] Jack C, Karimullah A S, Leyman R, et al. Biomacromolecular stereostructure mediates mode hybridization in chiral plasmonic nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5806-5814.
- [29] Zhao Y, Askarpour A N, Sun L Y, et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14180.
- [30] Yin X H, Schäferling M, Michel A K U, et al. Active chiral plasmonics[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4255-4260.
- [31] Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3913-3961.
- [32] Wang P, Nasir M E, Krasavin A V, et al. Plasmonic metamaterials for nanochemistry and sensing[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(11): 3018-3028.
- [33] McKendry R, Theoclitou M E, Rayment T, et al. Chiral discrimination by chemical force microscopy[J]. *Nature*, 1998, 391(6667): 566-568.
- [34] Alizadeh M H, Reinhard B M. Plasmonically enhanced chiral optical fields and forces in achiral split ring resonators[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(3): 361-368.
- [35] Zhao Y, Saleh A A E, Dionne J A. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles with plasmonic tweezers[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(3): 304-309.
- [36] Rodrigues S P, Cui Y H, Lan S F, et al. Metamaterials enable chiral-selective enhancement of two-photon luminescence from quantum emitters[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(6): 1124-1130.
- [37] Li Z W, Li Y, Han T Y, et al. Tailoring MoS₂ exciton-plasmon interaction by optical spin-orbit coupling[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1165-1171.
- [38] Bliokh K Y, Niv A, Kleiner V, et al. Geometrodynamics of spinning light[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(12): 748-753.
- [39] O'Connor D, Ginzburg P, Rodríguez-Fortuño F J, et al. Spin-orbit coupling in surface plasmon scattering by nanostructures[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5327.
- [40] Karimullah A S, Jack C, Tullius R, et al. Disposable plasmonics: plastic templated plasmonic metamaterials with tunable chirality[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(37): 5610-5616.
- [41] Yoo S, Park Q H. Metamaterials and chiral sensing: a review of fundamentals and applications[J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(2): 249-261.
- [42] Du W, Wen X L, Gérard D, et al. Chiral plasmonics and enhanced chiral light-matter interactions[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2020, 63(4): 244201.
- [43] Fasman G D. Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules[M]. Boston: Springer US, 1996.
- [44] Tang Y Q, Cohen A E. Optical chirality and its interaction with matter[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(16): 163901.
- [45] García-Etxarri A, Dionne J A. Surface-enhanced circular dichroism spectroscopy mediated by nonchiral nanoantennas [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(23): 235409.
- [46] Solomon M L, Hu J, Lawrence M, et al. Enantiospecific optical enhancement of chiral sensing and separation with dielectric metasurfaces[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(1): 43-49.
- [47] Maier S A. Plasmonics: fundamentals and applications [M]. New York: Springer, 2007.
- [48] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [49] Yin X H, Schäferling M, Metzger B, et al. Interpreting chiral nanophotonic spectra: the plasmonic born-Kuhn

- model[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 6238-6243.
- [50] Kruk S, Kivshar Y. Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances[J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(11): 2638-2649.
- [51] Jahani S, Jacob Z. All-dielectric metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(1): 23-36.
- [52] Bohren C F, Huffman D R. *Absorption and scattering of light by small particles*[M]. New Jersey: Wiley, 1998.
- [53] Jahani S, Jacob Z. All-dielectric metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(1): 23-36.
- [54] Liu Z G, Du H F, Li J F, et al. Nano-kirigami with giant optical chirality[J]. *Science Advances*, 2018, 4(7): eaat4436.
- [55] Hentschel M, Schäferling M, Weiss T, et al. Three-dimensional chiral plasmonic oligomers[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5): 2542-2547.
- [56] Walsh G F, Dal Negro L. Enhanced second harmonic generation by photonic-plasmonic Fano-type coupling in nanoplasmonic arrays[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3111-3117.
- [57] Belardini A, Larciprete M C, Centini M, et al. Circular dichroism in the optical second-harmonic emission of curved gold metal nanowires[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(25): 257401.
- [58] Valev V K, Baumberg J J, De Clercq B, et al. Nonlinear superchiral meta-surfaces: tuning chirality and disentangling non-reciprocity at the nanoscale[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4074-4081.
- [59] Gui L L, Hentschel M, Defrance J, et al. Nonlinear born-Kuhn analog for chiral plasmonics[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(12): 3306-3314.
- [60] Kang L, Rodrigues S P, Taghinejad M, et al. Preserving spin states upon reflection: linear and nonlinear responses of a chiral meta-mirror[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 7102-7109.
- [61] Collins G P. Science and Culture: Kirigami and technology cut a fine figure, together[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(2): 240-241.
- [62] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, et al. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index[J]. *Nature*, 2008, 455(7211): 376-379.
- [63] Esposito M, Tasco V, Todisco F, et al. Three dimensional chiral metamaterial nanospirals in the visible range by vertically compensated focused ion beam induced -deposition[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(2): 154-161.
- [64] Alivisatos A P, Johnsson K P, Peng X G, et al. Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA[J]. *Nature*, 1996, 382(6592): 609-611.
- [65] Jasti R, Bertozzi C R. Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 494(1/2/3): 1-7.
- [66] Lu X X, Wu J, Zhu Q N, et al. Circular dichroism from single plasmonic nanostructures with extrinsic chirality[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(23): 14244-14253.
- [67] Shen X B, Asenjo-Garcia A, Liu Q, et al. Three-dimensional plasmonic chiral tetramers assembled by DNA origami[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2128-2133.
- [68] Song C Y, Blaber M G, Zhao G P, et al. Tailorable plasmonic circular dichroism properties of helical nanoparticle superstructures[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3256-3261.
- [69] Kuzyk A, Schreiber R, Fan Z Y, et al. DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response[J]. *Nature*, 2012, 483(7389): 311-314.
- [70] Lee H E, Ahn H Y, Mun J, et al. Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles[J]. *Nature*, 2018, 556(7701): 360-365.
- [71] Lin L H, Lepeshov S, Krasnok A, et al. All-optical reconfigurable chiral meta-molecules[J]. *Materials Today*, 2019, 25: 10-20.
- [72] Sersic I, van de Haar M A, Arango F B, et al. Ubiquity of optical activity in planar metamaterial scatterers[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(22): 223903.
- [73] Schäferling M, Dregely D, Hentschel M, et al. Tailoring enhanced optical chirality: design principles for chiral plasmonic nanostructures[J]. *Physical Review X*, 2012, 2(3): 031010.
- [74] Narushima T, Okamoto H. Strong nanoscale optical activity localized in two-dimensional chiral metal nanostructures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(45): 23964-23969.
- [75] Yan C, Wang X L, Raziman T V, et al. Twisting fluorescence through extrinsic chiral antennas[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(4): 2265-2272.
- [76] Ye W M, Yuan X D, Guo C C, et al. Large chiroptical effects in planar chiral metamaterials[J]. *Physical Review Applied*, 2017, 7(5): 054003.
- [77] Zhou Z K, Peng X N, Yang Z J, et al. Tuning gold nanorod-nanoparticle hybrids into plasmonic Fano resonance for dramatically enhanced light emission and transmission[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 49-55.
- [78] Hentschel M, Saliba M, Vogelgesang R, et al. Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2721-2726.
- [79] Hao F, Sonnefraud Y, van Dorpe P, et al. Symmetry breaking in plasmonic nanocavities: subradiant LSPR sensing and a tunable Fano resonance[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 3983-3988.
- [80] Zu S, Bao Y J, Fang Z Y. Planar plasmonic chiral nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7): 3900-3905.
- [81] Valev V K, Smisdom N, Silhanek A V, et al. Plasmonic ratchet wheels: switching circular dichroism by arranging chiral nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3945-3948.
- [82] Aieta F, Genevet P, Kats M A, et al. Aberration-free ultrathin flat lenses and axicons at telecom wavelengths based on plasmonic metasurfaces[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4932-4936.
- [83] Fu Y H, Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, et al. Directional visible light scattering by silicon nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1527.

- [84] Moitra P, Slovick B A, Li W, et al. Large-scale all-dielectric metamaterial perfect reflectors[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(6): 692-698.
- [85] Moitra P, Slovick B A, Yu Z G, et al. Experimental demonstration of a broadband all-dielectric metamaterial perfect reflector[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(17): 171102.
- [86] Yu N F, Capasso F. Flat optics with designer metasurfaces[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(2): 139-150.
- [87] Staude I, Miroshnichenko A E, Decker M, et al. Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(9): 7824-7832.
- [88] Bakker R M, Permyakov D, Yu Y F, et al. Magnetic and electric hotspots with silicon nanodimers[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2137-2142.
- [89] Kang L, Wang C Y, Guo X X, et al. Nonlinear chiral meta-mirrors: enabling technology for ultrafast switching of light polarization[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(3): 2047-2055.
- [90] Tanaka K, Arslan D, Fasold S, et al. Chiral bilayer all-dielectric metasurfaces[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15926-15935.
- [91] Mohammadi E, Tavakoli A, Dehkhoda P, et al. Accessible superchiral near-fields driven by tailored electric and magnetic resonances in all-dielectric nanostructures[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8): 1939-1946.
- [92] Hu J, Lawrence M, Dionne J A. High quality factor dielectric metasurfaces for ultraviolet circular dichroism spectroscopy[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(1): 36-42.
- [93] Yao K, Zheng Y B. Near-ultraviolet dielectric metasurfaces: from surface-enhanced circular dichroism spectroscopy to polarization-preserving mirrors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(18): 11814-11822.
- [94] Qin J, Huang F, Li X Y, et al. Enhanced second harmonic generation from ferroelectric HfO₂-based hybrid metasurfaces[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1213-1222.
- [95] Zhang C, Divitt S, Fan Q B, et al. All-dielectric deep ultraviolet metasurfaces[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, May 5-10, 2019, San Jose, California. Washington, D.C.: OSA, 2019: FM3C.3.
- [96] Hemmatyar O, Abdollahramezani S, Kiarashinejad Y, et al. Structural colors by fano-resonances supported in all-dielectric metasurfaces made of HfO₂[C]//Frontiers in Optics, September 15-19, 2019, Washington, D. C., USA. Washington, D.C.: OSA, 2019: FM5C.4.
- [97] Yoo S, Park Q H. Chiral light-matter interaction in optical resonators[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(20): 203003.
- [98] Bonner W A. The origin and amplification of biomolecular chirality[J]. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1991, 21(2): 59-111.
- [99] Hendry E, Carpy T, Johnston J, et al. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(11): 783-787.
- [100] García-Guirado J, Svedendahl M, Puigdollers J, et al. Enhanced chiral sensing with dielectric nanoresonators[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(1): 585-591.
- [101] Shi Y Z, Zhu T T, Zhang T H, et al. Chirality-assisted lateral momentum transfer for bidirectional enantioselective separation[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 62.
- [102] Kan T, Isozaki A, Kanda N, et al. Enantiomeric switching of chiral metamaterial for terahertz polarization modulation employing vertically deformable MEMS spirals[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8422.
- [103] Liu Z G, Xu Y, Ji C Y, et al. Fano-enhanced circular dichroism in deformable stereo metasurfaces[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): e1907077.
- [104] 廖琨, 甘天奕, 胡小永, 等. 基于介质超表面的片上集成纳米光子器件[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823001. Liao K, Gan T Y, Hu X Y, et al. On-chip nanophotonic devices based on dielectric metasurfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823001.
- [105] 肖姗, 许秀来. 基于半导体量子点的片上手性纳米光子器件[J]. *光学学报*, 2022, 42(3): 0327009. Xiao S, Xu X L. On-chip chiral nanophotonic devices based on semiconductor quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(3): 0327009.