

引用格式: RUI Guanghao, ZHAN Qiwen. Nanophotonic Methods for Chiral Sensing and Characterization (Invited) [J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(5):0551301

芮光浩, 詹其文. 基于纳米光子学的手性检测与表征技术(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(5):0551301

※封面论文※

# 基于纳米光子学的手性检测与表征技术(特邀)

芮光浩<sup>1,2</sup>, 詹其文<sup>1</sup>

(1 上海理工大学 光电信息与工程学院, 上海 200093)

(2 东南大学 电子科学与工程学院 先进光子学中心, 南京 210096)

**摘要:** 作为生物体的本质属性, 物质的手性表征在生理学和药理学领域有着重要的意义。当电磁波与手性材料作用时, 会出现旋光效应、圆二色性和手性光力等特殊的光学活性现象, 并成为材料手性检测的强大工具。由于手性分子的结构远小于激发光的波长, 因此分子自身的手性光学效应通常很弱, 极大限制了检测技术的精度。近年来, 纳米光子技术的进步有望增强纳米尺度下光与物质之间原本很弱的手性光学效应, 使得手性的高灵敏度、高分辨率检测成为可能。回顾了手性光学的发展及其在生物分子检测等方面的应用, 讨论了基于等离子耦合圆二色性和超手性近场在圆二色性增强方面的策略, 介绍了基于横向手性光力的物质构型分选和基于结构光场光力效应的手性结构表征方法, 并对该领域未来进一步的发展进行了展望。

**关键词:** 应用光学; 纳米光子学; 手性传感; 圆二色性增强; 光镊

中图分类号: O439

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225105.0551301

## 0 引言

手性描述的是一种物质与其镜像之间无法通过旋转和平移等对称性操作而重合的结构特性<sup>[1]</sup>。拥有此种特性的一组结构互称为对映体, 它们通常有着不同的构型, 例如有机化合物甘油醛有着 L 型左旋和 D 型右旋两种构型。相比于维持物质分子的对称性, 这种特殊的几何性质更容易被破坏, 因此手性体普遍地存在于各种宏观和微观结构中, 例如所有的蛋白质、核酸、酶、核苷和大量的生物碱都为手性化合物, 而 DNA 双螺旋、石英和胆甾相液晶等也都存在手性结构。虽然不同构型的手性分子有着相同的化学式, 却往往表现出不同的化学特性。若生物分子的原始手性发生变化, 它可能会转变为非活性甚至产生细胞毒性, 从而导致许多疾病的产生, 如短肢畸形、帕金森氏综合症、阿尔茨海默病、II 型糖尿病和亨廷顿病等<sup>[2]</sup>。上世纪五十年代的“沙利度胺”事件就给人们敲响了警钟, 该药物以镇静效果在孕妇人群中广为使用, 而由于缺乏认知以及技术的不成熟, 其间混合的异构体却存在着致畸的隐患, 最终导致了大规模海豹肢畸形患儿的诞生。因此, 物质手性的高灵敏度检测与表征在药理学、毒理学和生命科学等诸多领域都具有非常重要的意义。

除了物质之外, 光场同样也拥有手性特征。作为最常见的一种手性光场, 圆偏振光的电矢量在垂直于传播方向的平面内以逆时针或顺时针旋转, 从而产生左手性或右手性的光学自旋角动量。当手性分子与光场相互作用时, 分子的光学响应表现出明显的光场手性依赖性, 因此光学的分析技术非常适合于物质的手性传感。手性物质通常都具有光学活性, 即对映体对于偏振光的响应不同, 而手性传感则通常利用了二色性和双折射等光学活性现象。本质上来说, 光学活性现象的出现是由于手性物质折射率的修正是与圆偏振手性相关的, 即  $n^{\pm} = n_r \pm \kappa$ , 其中  $n_r$  和  $\kappa$  分别为物质的折射率和手性参数,  $\pm$  分别代表左旋和右旋圆偏振光<sup>[3]</sup>。早在 1848 年, PASTEUR L<sup>[5]</sup> 观察到一束线偏振光穿过酒石酸晶体后光场的振动面会发生旋转, 这种

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.92050202, 12134013)

第一作者: 芮光浩(1985—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光场调控及其应用。Email: ghui@seu.edu.cn

通讯作者: 詹其文(1974—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为纳米光子学及光场调控。Email: qwzhan@usst.edu.cn

收稿日期: 2022-01-15; 录用日期: 2022-03-03

<http://www.photon.ac.cn>

现象被称为旋光效应。由于线偏振光等价于相同振幅左旋和右旋圆偏振光的叠加,当穿过手性物质时光场的左旋和右旋分量有着不同的传播速度,因此透射光场的左旋和右旋分量的相位变化不同(称为圆双折射, Circular Birefringence, CB),从而造成线偏振态的旋转。由于圆双折射效应与材料折射率的实部有关,即  $CB \propto \text{Re}(n^+ - n^-) \propto \text{Re}(\kappa)$ ,因此通过旋光色散测量振动面的旋转角度即可实现对物质手性的检测。此外,手性分子对于不同手性的圆偏振光场还存在着吸收差异,这种效应被称为圆二色性(Circular Dichroism, CD)。圆二色谱仪是另一种常用的手性检测工具,在蛋白质识别、表征和构像测定等领域有着广泛应用<sup>[6-8]</sup>。该技术以圆二色性效应为基础,对光场与手性样品相互作用后的吸收差异进行测量,即  $\Delta A = A^+ - A^-$ 。圆二色信号也可用椭圆度来表示,单位为度或者毫度,即一个吸收单位换算为  $32.98^{\circ[9]}$ 。此外, Kuhn非对称因子(或  $g$  因子)  $g = 2(A^+ - A^-)/(A^+ + A^-)$  通常被用于表示归一化的圆二色信号,即手性分子在吸收率上的不对称性<sup>[10]</sup>。

不同于圆双折射,圆二色性与材料折射率虚部的差异有关,即  $CD \propto \text{Im}(n^+ - n^-) \propto \text{Im}(\kappa)$ 。对于纯吸收的物质来说,光场的衰减只与折射率的虚部有关<sup>[11]</sup>;而对于强散射媒介而言,测量到的CD信号将同时包含吸收差异和散射差异的贡献<sup>[12]</sup>,即光场的能量衰减与折射率的实部和虚部均有关联,因此此时应测量消光差异。商用的圆二色谱仪通常被设计用来测量通过手性溶液样品的透射光场,人们也设计了不同的光路以适应于不同应用场景的圆二色性测量。例如,暗场光学装置能用于分离散射差异信号与吸收差异信号,而不透明的手性材料则需要用反射圆二色信号进行表征<sup>[13]</sup>。

由于手性分子的结构远小于激发光的波长,因此分子自身的圆二色信号通常很弱,实验中往往需要大量的手性分子才能获得足够的信噪比<sup>[14]</sup>。此外,多数手性分子的吸收峰位于紫外波段,这也给光学元件提出了更高的要求<sup>[16]</sup>。近十几年来,飞速发展的纳米制造工艺极大推动了人们对纳米光子学的研究,也为基于微纳结构的手性检测技术提供了新的思路。例如,在外界光场的激发下,金属纳米颗粒上的自由电子会发生相干振荡,从而在可见或近红外波段产生局域表面等离子共振<sup>[17]</sup>。当手性分子处于颗粒附近时,由于分子和颗粒之间的库仑相互作用,会在局域表面等离子共振波长诱导产生比分子自身更强的圆二色信号,这种增强机制被称为等离子耦合圆二色性(Plasmon-coupled Circular Dichroism, PCCD)<sup>[18]</sup>。此外,偏振光场与金属或介质纳米结构之间的相互作用可能会在结构的近场区域产生手性比圆偏振光更强的超手性场,处于超手性近场中的手性分子会产生比圆偏振光激发时更强的圆二色信号<sup>[20]</sup>。

相较于普通的电磁材料,手性材料的重要性质之一是能够引起电场与磁场之间的交叉极化。具体而言,手性材料拥有着不同于传统材料的本构关系,手性参数  $\kappa$  的引入使得电场(磁场)不平行于电位移场(磁感应强度)<sup>[21]</sup>,而这种特殊的电磁响应特性在光力效应中也有所体现。光力效应源自于微粒与聚焦光场相互作用时因激光传播方向改变而传递给物体的动量,自1986年ASHKIN A首次利用光场梯度力捕获微粒以来,这种被形象的称为“光镊”的技术因其非接触和无损伤等优点已成为生物、化学和物理等领域的重要研究工具,可用于微纳颗粒的操控和塑形、标定光阱中颗粒的受力和纳米尺度位移等应用<sup>[21]</sup>。不同于非手性的介质或金属颗粒,手性颗粒的光学响应不仅取决于电极化率,与材料的手性参数也存在密切的联系,这将导致对映选择性光力的产生(也称为手性光力),即力的方向取决于材料的构型<sup>[24]</sup>。因此,光镊技术非常适合于发展微纳尺度材料的手性检测技术,除了手性物质的全光分选之外,还能实现对物质手性结构的探测。本文将对近年来基于微纳结构增强圆二色性和基于光力效应的手性检测技术的发展进行回顾,并对它们的应用展开讨论。首先介绍了表面增强圆二色性的微观起源,回顾了基于等离子体纳米颗粒和等离子体热点的PCCD效应,以及基于手性/非手性金属和介质纳米结构中超手性近场的圆二色性增强技术;然后,介绍了手性纳米颗粒的光力模型,回顾了基于复杂光场横向光力的手性物质分选技术、基于等离子体纳米结构的增强型手性光力以及基于光力的手性结构表征技术;最后对该领域的发展趋势和应用展开讨论并进行了简要总结。

## 1 基于增强圆二色信号的手性传感

### 1.1 表面增强圆二色性的微观起源

在基于纳米结构和超材料的圆二色性增强技术的背后通常有着复杂的增强机制,例如分子-等离子体

库伦相互作用<sup>[25]</sup>,近场局域光学手性密度<sup>[27-30]</sup>,分子和纳米结构之间的辐射耦合等<sup>[18]</sup>。然而,分子-等离子体库伦相互作用的模型只适用于静电近似条件,因此无法解释吸附在共振纳米结构上的手性分子的圆二色信号。此外,光学手性理论能够严格解释局域增强电场和磁场对圆二色信号的贡献,却无法预测具有损耗的纳米结构所产生的诱导圆二色信号。为了解决这一问题,LEE S等<sup>[32]</sup>基于坡印廷定理对分子/纳米结构耦合系统中表面增强圆二色信号的微观起源进行了分析研究。对于损耗媒介中的复位移场 $D$ 和磁场 $B$ 与时谐电场 $E$ 和磁化场 $H$ ,体积 $V$ 内的能量耗散可表示为

$$P_{\text{abs}} = (\omega/2) \int_V (E \cdot D^* - B \cdot H^*) dV \quad (1)$$

式中, $\omega$ 为角频率。能量耗散可以分解为三部分,即

$$\begin{cases} P_{\text{abs,E}}(E) = \frac{\omega}{2} \int_V \text{Im}(\epsilon) |E|^2 dV \\ P_{\text{abs,M}}(H) = \frac{\omega}{2} \int_V \text{Im}(\mu) |H|^2 dV \\ P_{\text{abs,C}}(E, H) = \omega \int_V \text{Im}(\kappa) \text{Im}(E \cdot H^*) dV \end{cases} \quad (2)$$

式中, $P_{\text{abs,E}}$ 、 $P_{\text{abs,M}}$ 和 $P_{\text{abs,C}}$ 分别表示能量的电损耗、磁损耗和手性损耗。当圆偏振光场激发耦合系统时,材料内的局域电场和磁场均取决于入射光的手性,因此耦合系统的圆二色性也可以分解为三部分,即

$$\begin{cases} \Delta P_{\text{abs,E}} = P_{\text{abs,E}}(E^+) - P_{\text{abs,E}}(E^-) \\ \Delta P_{\text{abs,M}} = P_{\text{abs,M}}(H^+) - P_{\text{abs,M}}(H^-) \\ \Delta P_{\text{abs,C}} = P_{\text{abs,C}}(E^+, H^+) - P_{\text{abs,C}}(E^-, H^-) \end{cases} \quad (3)$$

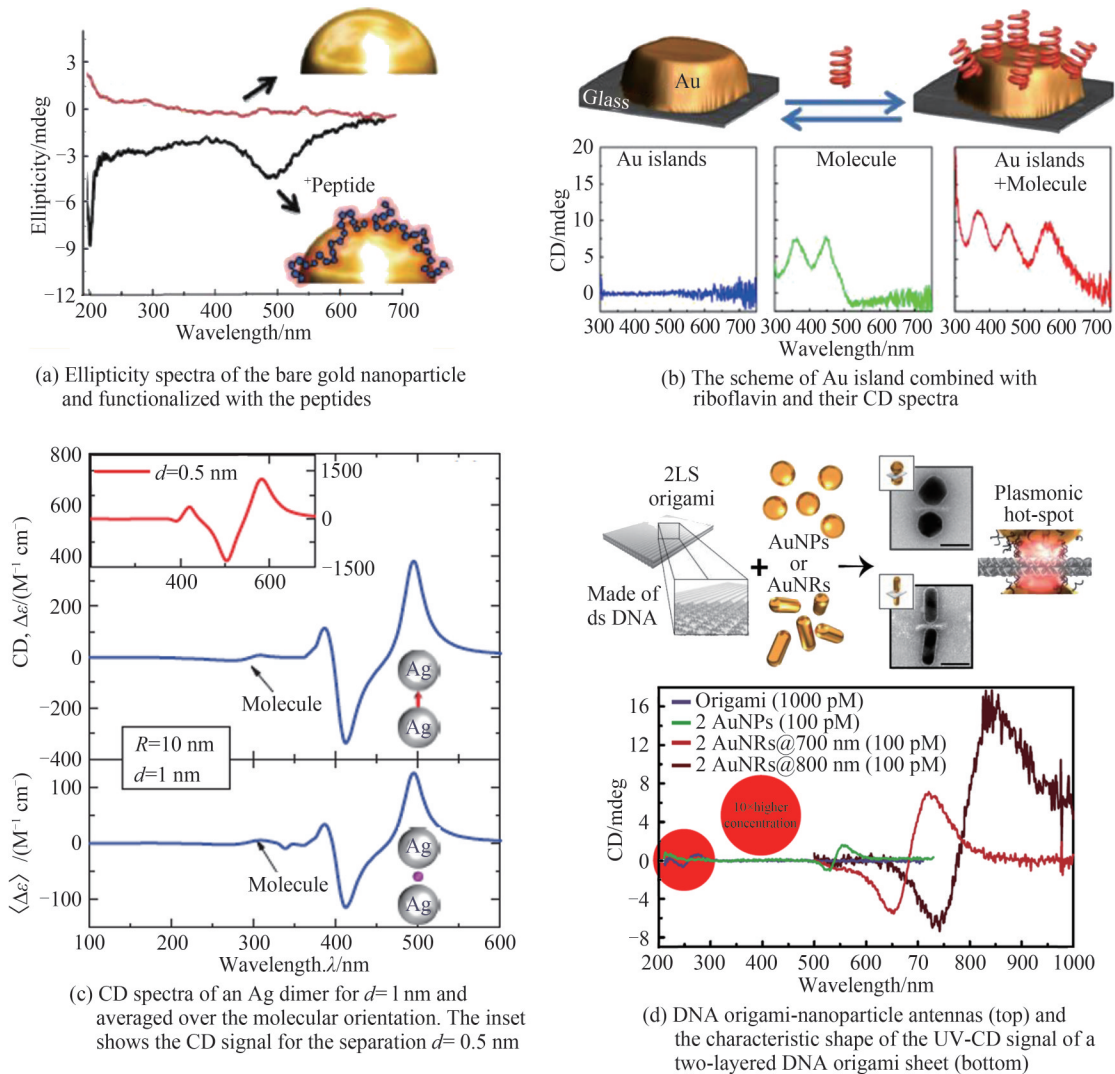
式中, $\Delta P_{\text{abs,E}}$ 、 $\Delta P_{\text{abs,M}}$ 和 $\Delta P_{\text{abs,C}}$ 分别为电诱导圆二色性,磁诱导圆二色性和固有圆二色性。对于分子/纳米结构的耦合系统来说,圆二色信号同时来自吸收型的手性分子和有损耗的纳米结构。由上述公式可知,固有圆二色性与光学手性密度的差异有关。此外,耦合系统中的总圆二色信号不能只用固有圆二色性去解释,某些条件中诱导圆二色性会有着非常显著的贡献。

## 1.2 等离子体耦合圆二色性

作为手性增强的机制之一,PCCD源于手性分子与非手性等离子体颗粒之间的库伦相互作用。对于由手性分子和非手性金属颗粒所构成的耦合系统,可以使用偶极子间的相互作用模型去描述准静态近似下的PCCD效应。耦合系统的总圆二色信号可视为分子圆二色性和纳米颗粒圆二色性的叠加,其共振峰分别位于手性过渡波长和局域等离子体共振波长。利用该方法,GOVOROV A O等<sup>[25]</sup>给出了手性分子/金属纳米颗粒耦合系统圆二色谱的方程,并给出了PCCD的三种产生机制:近场偶极相互作用、轨道杂化和远场电磁耦合。值得注意的是,当吸附在等离子体颗粒上的手性分子浓度较低时,PCCD的产生机制主要依赖于近场相互作用。此时,分子的手性偶极子将在纳米颗粒内诱导形成手性电荷运动,从而使耦合结构在局域等离子体共振波长处产生诱导圆二色信号。

在非手性等离子体颗粒和手性分子所构成的耦合系统中,PCCD现象已经得到实验证实,包括蛋白质、多肽、DNA、染料和超分子结构等<sup>[26]</sup>。通过多肽与纳米粒子之间的相互作用,SLOCIK J M等<sup>[19]</sup>利用不同二级结构的多肽制备了具有光学活性现象的手性金纳米颗粒(图1(a)),并在金颗粒的局域表面等离子体共振波长处测量到了圆二色信号。MAOZ B M等<sup>[18]</sup>发现当玻璃衬底上蒸镀的金颗粒阵列与手性核黄素分子结合时会在可见光波段产生明显的圆二色响应(图1(b))。由于该诱导圆二色性的起因主要是近场(偶极或多极)机制,因此信号会在距离金颗粒表面10 nm的范围内迅速衰减,这也为少量手性分子的检测提供了一种简便且可重复使用的方案。然而,该等离子体结构所诱导的圆二色信号强度与天然手性分子的响应相比并未获得较高的提升。为增大基于PCCD的手性传感灵敏度,LU Fang等<sup>[37]</sup>将DNA分子吸附在非手性的金/银核壳的纳米立方体,在可见光波段获得了2个数量级的圆二色性增强。

当多个等离子体纳米颗粒之间的距离很近时,会在颗粒间隙之间形成具有强烈近场增强效应的等离子体热点,有助于进一步增强PCCD的检测灵敏度。ZHANG Hui和GOVOROV A O<sup>[38]</sup>理论研究了金属球形颗粒二聚体系统中的等离子体热点对PCCD的增强效应,并对分子取向于圆二色信号的影响进行了系统研

图1 PCCD在手性传感领域的应用<sup>[18, 19, 38, 40]</sup>Fig. 1 The applications of PCCD in chiral sensing<sup>[18, 19, 38, 40]</sup>

究。当手性分子放置于热点中时,会因分子与热点中等离子体模式之间的库伦相互作用而在可见光波段产生诱导圆二色性。由于分子/纳米颗粒耦合系统中的库伦相互作用表现出高度的各向异性,因此只有当分子取向与二聚体的中轴平行时才能获得最大的等离子体增强。对于间隙仅为0.5 nm的银二聚体,最大的圆二色性增强因子可达150(图1(c))。NESTEROV M L等<sup>[39]</sup>利用有限元算法研究了金纳米线二聚体结构对PCCD的影响,发现入射电场与热点电矢量之间的相对取向起到了关键的作用。当这些场分量彼此平行时,可获得最高3个量级的圆二色性增强。因此,标准的平面间隙型二聚体要优于单根纳米线或手性的Born-Kuhn型二聚体。KNEER L M等<sup>[40]</sup>利用DNA折纸术组装的金纳米颗粒二聚体对热点增强的PCCD进行了实验验证(图1(d))。DNA折纸术有助于将手性待测物精确放置在等离子体热点的位置。当手性分子在与等离子体颗粒吸收相重合的可见光波段有着非零旋光色散时,分子在紫外光谱区域的圆二色信号将被转移至等离子体共振的频率(图1(d))。金纳米球二聚体结构可将圆二色信号放大30倍,而金纳米棒二聚体则能实现300倍的信号增强,实现浓度低于100 pmol/L的手性样品检测。

需要注意的是,PCCD的机理是手性分子在纳米结构的等离子体共振峰附近产生诱导圆二色性,特别是在热点增强的情况下,能够表现出比分子圆二色性更强的信号。然而,PCCD所产生的信号并不会反映分子在紫外波段中的全部信息。诱导圆二色性的大小和符号往往取决于一些与分子固有手性无关的因素,例如手性分子偶极子的取向和激发电场的取向等。因此,需要进一步发展相关理论去对PCCD信号进行更好的解释。

### 1.3 超手性近场

#### 1.3.1 光学手性与超手性

LIPKIN D M<sup>[41]</sup>于1964年首次提出光学手性(也称为手性密度)的概念,其物理意义被TANG Yiqiao和COHEN A E<sup>[27]</sup>进行了补充完善。光学手性(Optical Chirality Density,  $C$ )被定义为<sup>[41]</sup>

$$C \equiv \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E} \cdot \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\omega\epsilon_0}{2} \text{Im}(\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{B}) \quad (4)$$

式中, $\epsilon_0$ 和 $\mu_0$ 分别为真空中的介电常数和磁导率。不难看出,获得光场手性的提升需要满足三个必要条件:增强的电场和磁场、平行的电场和磁场分量、电场和磁场分量之间非零的相位差。此外,可见相位差为 $\pi/2$ 时可最大限度地提升光场手性。因此,光场的手性是一种可由光学手性密度描述的高阶矢量特性。更为重要的是,麦克斯韦方程组预言了超手性光场的存在(即光学手性密度大于自由空间中圆偏振光场的光学手性密度 $C_{\text{CPL}} = \pm \epsilon_0 \omega |\mathbf{E}|^2 / (2c)$ )。

当手性分子被光场激发时,它所对应吸收能量的大小可以表示为<sup>[42]</sup>

$$A^\pm = \frac{\omega}{2} (\alpha'' |\mathbf{E}|^2 + \chi'' |\mathbf{B}|^2) \mp \frac{2}{\epsilon_0} G'' |C| \quad (5)$$

式中, $\alpha$ 、 $\chi$ 和 $G$ 分别表示电极化率、磁极化率和手性极化率,上标''表示取对应量的虚部。由于圆二色性可以理解为左旋和右旋圆偏振光激发下分子的吸收差异,因此有 $\text{CD} \propto -4CG''/\epsilon_0$ 。因此,光场手性密度的提升是增强圆二色信号的一种直接手段。相应的, $g$ 因子可以改写为 $g = 8CG''/(\epsilon_0 \omega \alpha'' |\mathbf{E}|^2)$ 。

TANG Yiqiao和COHEN A E<sup>[27]</sup>利用两束手性相反、频率相同、强度稍有不同的圆偏振平面光相向传播,在光学驻波场的节点处获得了局域的超手性光场(图2(a))。通过调节光束之间的相对振幅和相位,van KRUINING K C等<sup>[43]</sup>消除了相干平面光波叠加时的电场干涉现象,获得了各向同性的电场强度分布,并在螺旋密度的分布中发现了具有超手性的光场区域。此外,借助复杂光场所具有的独特焦场特性,HU Haifeng等<sup>[44]</sup>设计了一种超手性光针场的生成装置(图2(b))。将径向偏振涡旋光场聚焦在玻璃表面上时,在入射角趋近于临界角的条件下 $g$ 因子的增强因子能够得到大幅提升(图2(c))。在聚焦透镜焦点位置处可以实现11.9倍于圆偏振光的光场手性增强效应,超手性光针的直径达到 $\lambda/25$ (图2(d))。由于在光瞳平面对

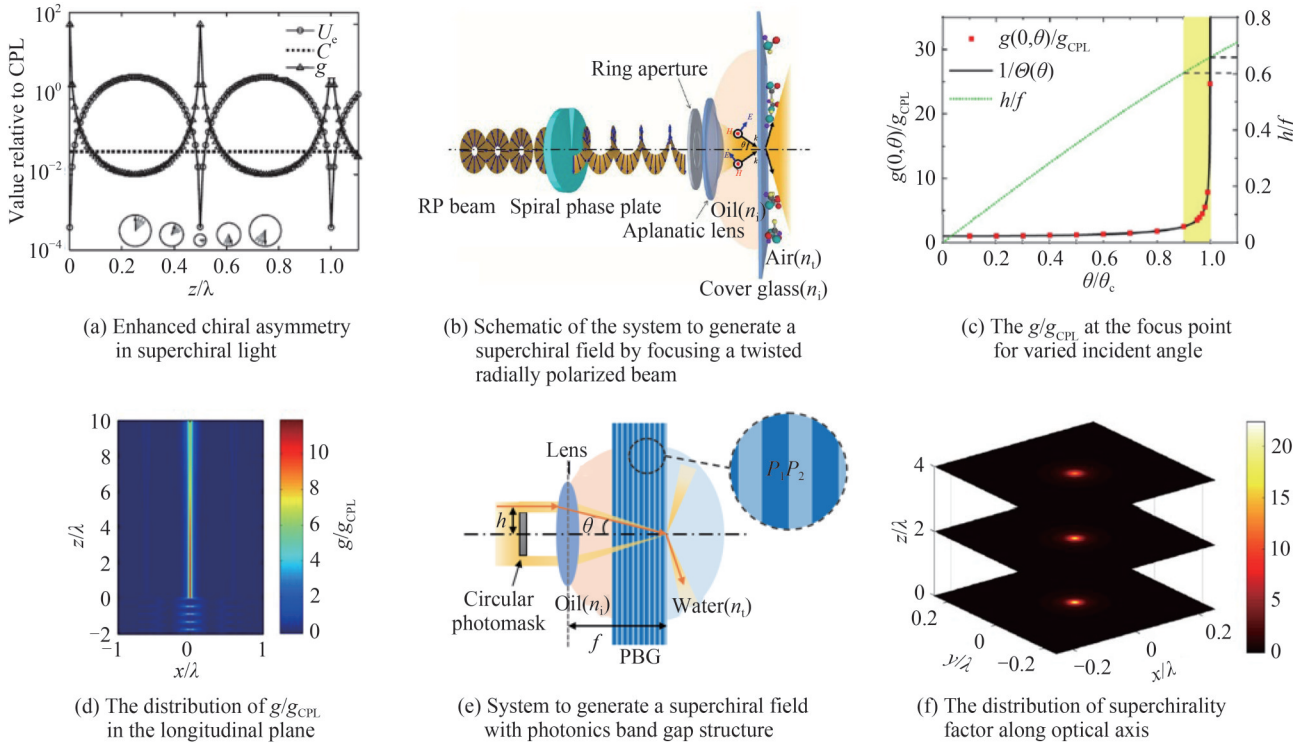


图2 超手性场的生成<sup>[27, 44, 45]</sup>

Fig. 2 The generation of superchiral field<sup>[27, 44, 45]</sup>

入射光进行了环形空间滤波,极大地压缩了聚焦光束的角谱分布,使得产生的超手性光束具有近似于无衍射贝塞尔光束的特性。通过对高度局域的超手性光场的成因进行进一步分析,可将手性分子对超手性光场的吸收分为纯电偶极吸收和电偶-磁偶混合吸收两部分,其中纯电偶极吸收与入射光手性无关(主要与电场纵向分量有关),而电偶-磁偶混合吸收贡献依赖于入射光手性(与电场和磁场的切向分量有关)。由于电场纵向分量在光束中心存在相位奇点,抑制了光束中心的非手性吸收,最终形成了深亚波长超手性光场。在此基础上,RUI Guanghao等<sup>[45]</sup>将原有装置中的玻璃替换为具有光子带隙结构的一维光子晶体(图2(e)),利用光子晶体的空间滤波特性及带边共振效应,产生了具有22.4倍超手性因子增强的深亚波长超手性光场(图2(f))。该领域的发展将为无标记分子成像技术提供新的技术路线,在生物、医药等领域具有广阔的应用前景。

### 1.3.2 基于等离子体纳米结构的超手性近场生成

#### 1.3.2.1 手性结构

由于局域表面等离子体效应,等离子体结构的局域场通常有着较强的电场强度<sup>[46]</sup>。然而,其较低的磁极化率限制了磁场的增强,也制约了手性密度的提升<sup>[47]</sup>。因此,在设计等离子体结构时,需充分考虑环流电荷的影响,以在结构近场区域产生诱导的增强磁场,从而实现超手性场的激发<sup>[48]</sup>。对于手性等离子体结构来说,由于其结构自身带有固有手性,因此通常有着较强的光学手性密度。SCHÄFERLING DE M等<sup>[48]</sup>对平面和三维的等离子体纳米结构的手性光学近场响应进行了研究。对于不同的等离子体结构,其光学手性增强的特点也存在差异,因此需要根据具体的应用需求去设计合适的纳米结构。例如,三维的金属螺旋线支持手性的本征模式。针对不同尺寸的螺旋结构,需要合理地选择螺距才能实现激发场与螺旋偶极矩之间的高效耦合。如图3(a),四螺旋的近场区域获得了2个数量级的手性增强光学近场<sup>[49]</sup>。相较而言,平面型纳米螺旋结构能够提供更大的超手性区域,而由金纳米盘所构成的手性低聚体则有着更大的光学手性差异。HENDRY E等<sup>[28]</sup>利用万字型的等离子体平面手性超材料激发了超手性光场,并证明了其在手性超分子结构的高灵敏度探测中的应用。在圆偏振光场的激发下,金万字型结构的近场区域有着较强的局域电场和光学手性密度(图3(b))。当手性样品吸附在结构表面时,所产生的有效折射率差是旋光法测量的 $10^6$ 倍(图3(c)),这使得皮克量级的分子表征成为可能。此外,电偶极子-磁偶极子(双级)和电偶极子-电四极子(四级)之间的相互作用都被证实对圆二色信号的非对称性有贡献。该项技术能够实现蛋白质在纳米流体中的动态检测,也能对分子结构(如 $\alpha$ 螺旋和 $\beta$ 折叠)等进行测定。这项工作的主要机理是通过测量手性分

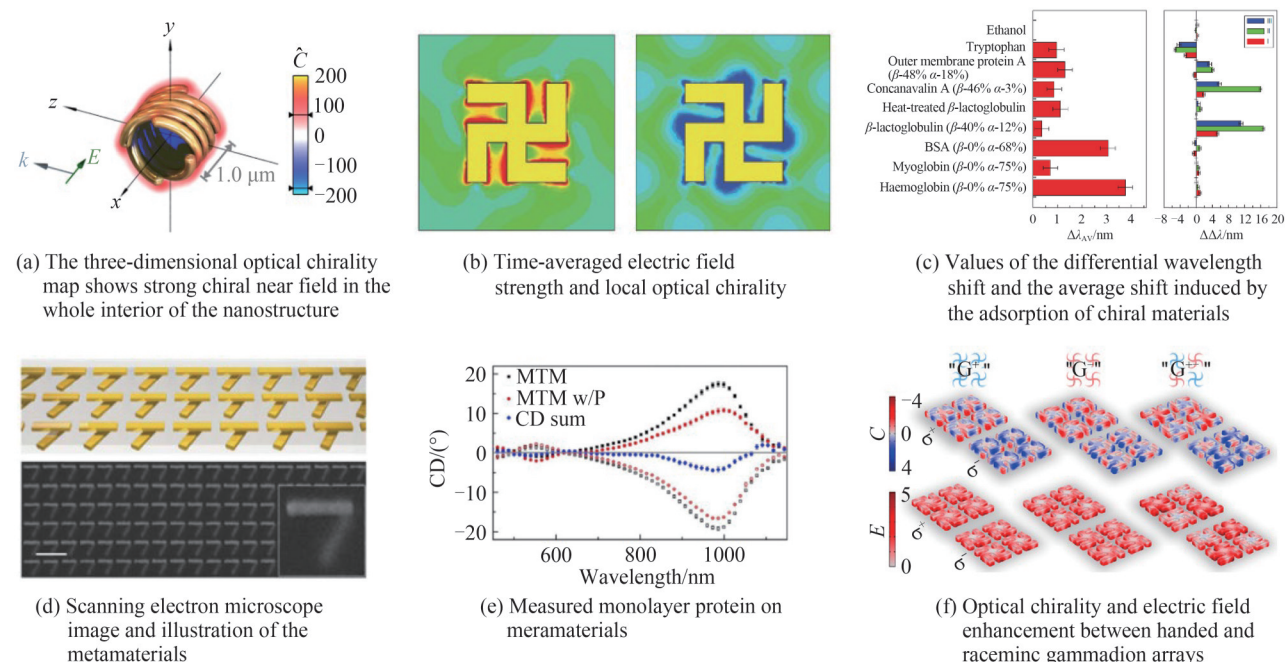


图3 手性金属结构中的手性传感<sup>[28, 49, 53, 54]</sup>  
Fig. 3 Chiral sensing in chiral metal nanostructure<sup>[28, 49, 53, 54]</sup>

子和超表面相互作用而导致的远场光谱位移,同样的机制也被扩展至其他手性分子<sup>[50-52]</sup>。然而,由于最终测量的光谱通常也结合了超表面的背景圆二色谱,因此这种基于光谱位移的检测技术的灵敏度很难得到进一步的提升。此外,将分子引入等离子体结构的近场中时,也会由于折射率的变化而产生与分子手性无关的光谱位移,这使得从低浓度分子的微弱信号中难以直接检测到分子的手性。

为了克服上述探测机制所造成的限制,ZHAO Yang等<sup>[53]</sup>提出了一种可用于高精度手性检测的扭曲型超材料结构,如图3(d)。该结构由两层非手性的金纳米棒阵列组成,层与层之间的纳米棒彼此错开一定角度,从而破坏了超材料的整体对称性并为其赋予手性。在圆偏振光场的激发下,纳米棒会显著增强光与分子的局域相互作用,而超材料则会表现出巨大的手性响应,有助于增强手性分子的圆二色信号。在实际应用中,通过将待测分子置于相反手性的超材料基底上,即可通过数据后处理的方式抵消结构所产生的背景圆二色信号,实现分子光学手性响应的有效分离和低浓度手性分子的高精度测量。该研究对丙二醇分子、刀豆蛋白A以及手性抗癌药物盐酸伊立替康进行了实验验证,实现了低至仄摩尔( $10^{-21}$  mol)级分子的有效测量(图3(e))。GARCÍA-GUIRADO J等<sup>[54]</sup>提出了另一种消除背景圆二色信号的方法,他们将超表面设计为由不同手性的万字型金纳米结构所组成的外消旋混合阵列(图3(f)),超表面中的每个单元结构都具有较强的近场增强效应和光学手性密度,而器件自身的圆二色信号则被大幅抑制。当手性分子位于超表面上时,能够获得最大2个数量级的圆二色性增强。该方案的工作机理是一种构型的分子会与超表面中的特定构型的单元结构发生更强的相互作用,因此整体系统的圆二色性平衡将被打破,从而产生可探测的信号。由于实验中所用到的苯基丙氨酸的吸收峰和圆二色共振峰都处于紫外波段,因此系统的圆二色信号主要源自于超表面中单元结构的圆二色性和手性光学密度等因素。

### 1.3.2.2 非手性结构

手性等离子体结构虽然能够提供显著的手性密度增强,但由于其结构的复杂性通常需要二步光刻法、激光直写或掠射角沉积等特殊的沉积技术<sup>[55-57]</sup>。此外,由于结构本身就有着较强的圆二色信号,可能会对待测样品较弱的圆二色信号产生干扰,因此需要额外的控制实验去从系统的总信号中提取出分子的圆二色信号<sup>[54]</sup>,然而这只适用于简单的分子,对于大多数的蛋白质都是无效的。相较之下,非手性的等离子体纳米结构不存在几何手性所产生的背景圆二色性,并且也能够缺少显著磁场增强的条件下产生超手性近场,因此在近年来引发了人们的关注。

HORRER A等<sup>[58]</sup>证实了高度对称的等离子体低聚物所具有的光学手性。当三个相同尺寸的金纳米圆柱按照等边三角形排列时,圆偏振光场激发下三聚体的成键模式和反成键模式之间会发生近场干涉,并在结构中心获得3倍的局域光学手性密度增强(图4(a))。由于杂化模式之间的干涉效应,三聚体在可见光波段的近场光学响应表现出强烈的手性依赖特性。与之相反的是,由于系统为非手性结构,因此三聚体的远场光谱与激发光场的手性无关。为了在更大的空间区域内产生超手性近场,PETRONIJEVIC E等<sup>[59]</sup>提出了一种铝纳米锥阵列的非手性等离子体结构(图4(b))。利用周期结构中的多极表面晶格共振,能够在可见光谱的短波波段获得复杂的近场分布,并产生增强且异相的电场与磁场分量,从而不需要结构几何手性即可产生各向同性且均匀的增强近场手性光学响应。由于表面晶格共振非局域的特点,超手性近场的分布将遍布整个单元结构,波长520 nm圆偏振光场激发能获得2.2倍的平均光学手性密度增强。RUI Guanghao等<sup>[60]</sup>研究了非手性纳米结构阵列的周期对于手性光学效应的影响(图4(c))。利用金薄膜/氟化镁层/金纳米圆盘阵列的三层结构,窄波段的人射光场在阻抗匹配机制的作用下能够被高效耦合入周期超表面结构中的磁共振模式,形成模式的完美吸收。由于这种圆形纳米结构阵列存在对称性,因此该超材料系统中没有任何圆二色性响应,且入射圆偏振光中的电场和磁场能够被耦合并局域在纳米结构中的不同位置,而这种电场和磁场的空间分离效应是产生超手性电磁场的关键。若缩小周期超表面单元之间的横向距离,磁共振模式的共振波长将发生红移,且局域手性场的光学手性密度将进一步增大。当单元间隙从248 nm缩减为10 nm时,结构的共振峰从1550 nm移动至2040 nm,在满足相位匹配的条件下局域热点的体平均光学手性密度增强因子将从12倍提升至80倍。当共振手性分子处于结构中的超手性局域场时,该耦合系统的圆二色信号能够被显著增强1300倍,且圆二色信号的提升主要是由金圆盘的诱导圆二色性响应和手性材料层的固有圆二色响应造成(图4(d))。实验方面,ABDULRAHMAN N A等<sup>[31]</sup>制备了金十字架阵列与黄素单

核苷酸复合的非手性等离子体结构(图4(e)),并证实诱导圆二色信号的强度在等离子体共振波长处得到了3个数量级的提升。由于金十字架在可见光波段表现出强烈的等离子体共振,而黄素单核苷酸是一种在近紫外释放手性光学信号的生物分子,该系统中的圆二色增强机制并不源自手性分子偶极矩与结构等离子体模式之间的近场耦合,而是由于非吸收型各向同性手性材料与强吸收金属等离子体共振之间的辐射电磁相互作用,使得手性分子与周围几百纳米范围内的金属纳米结构发生远场耦合。

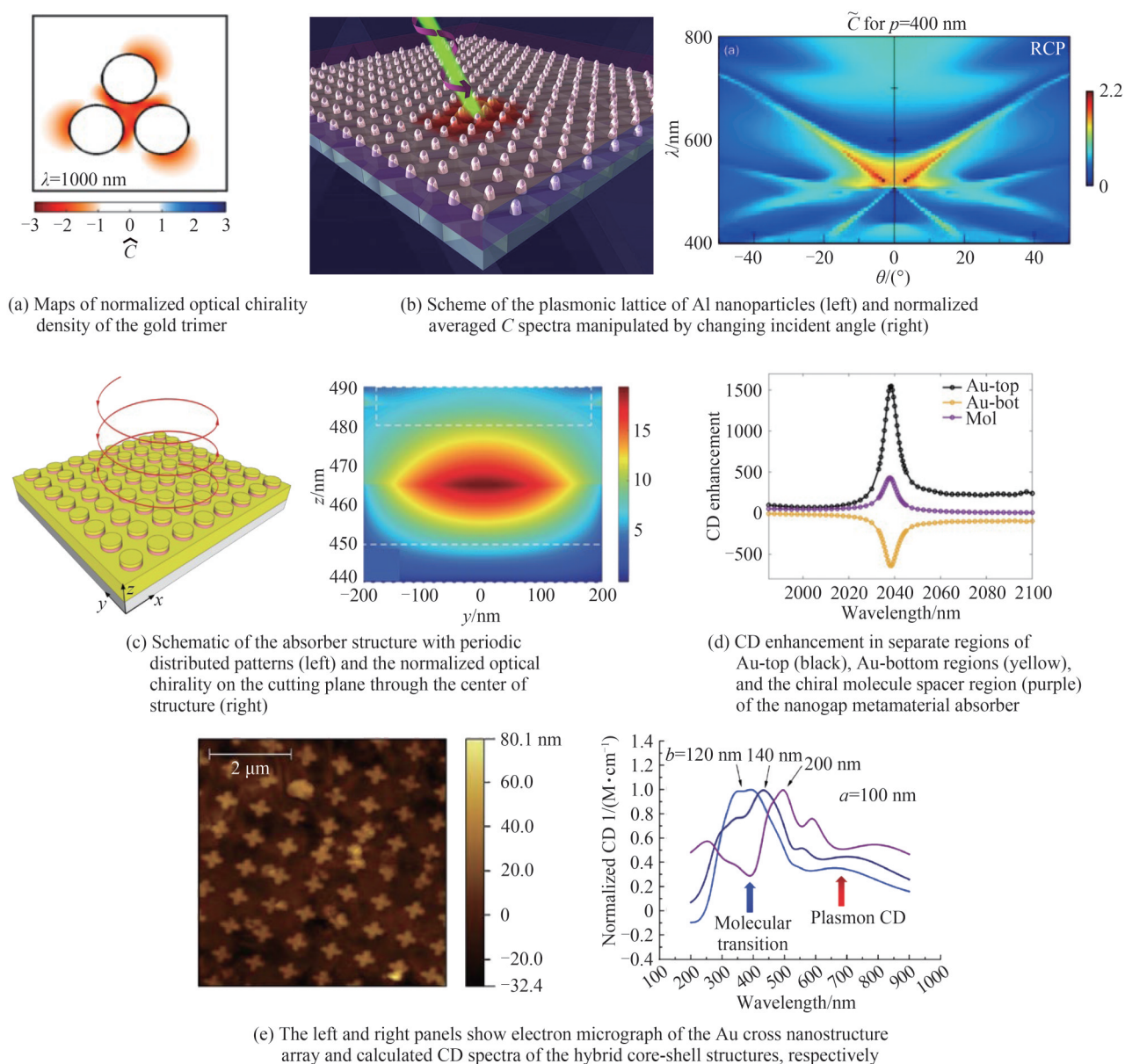


图4 非手性金属结构中的手性传感<sup>[31, 58-60]</sup>

Fig. 4 Chiral sensing in achiral metal nanostructure<sup>[31, 58-60]</sup>

### 1.3.3 基于介电纳米结构的超手性近场

不同于等离子体结构,高折射率的介电材料(如硅、二氧化钛、硒等)具有弱吸收和强散射等特点,会显著降低由吸收和热效应所带来的光学损耗<sup>[61]</sup>。此外,介电纳米结构支持电和磁的米氏共振在相近频率的同时激发,因此在手性检测平台领域具有极大的吸引力<sup>[14]</sup>。为了提升手性检测的灵敏度,人们常依靠降低电场强度的方式去增大电磁场的非对称因子,然而这种手段会限制手性分子的总吸收,从而限制了此类技术的实用性。通过激发同相且频率相近的电和磁的高阶米氏共振,HOCS等<sup>[62]</sup>在硅纳米球表面的近场区域实现了光学手性密度的均匀增强,获得了7倍的非对称因子和170倍的圆二色信号增强。通过改变纳米球



的尺寸,米氏共振的波长可以覆盖红外到紫外波段。由于非对称因子的峰值在磁共振峰附近,因此在获得光学手性增强的同时电场依然能够保持与入射场相近的强度,从而确保了分子的吸收和光分离过程的效率。VESTLER D等<sup>[63]</sup>利用硒纳米球也观察到手性硫化汞纳米晶的增强圆二色信号。基于可见光波段的米氏共振,获得了 $4.7 \pm 1.5$ 倍的平均圆二性增强因子和峰值超过10倍的局域增强(图5(a))。除了球形介电颗粒之外,介电纳米柱也同样支持磁偶极子共振下的磁场增强效应。MUN J等<sup>[64]</sup>研究了手性材料包裹硅纳米柱的复合结构,在可见光波段同时获得了电/磁偶极子模式的共振峰。此时,纳米柱和手性材料之间的高阶多级辐射耦合导致了表面增强手性响应,最终获得15倍的手性密度局域增强和5倍的全局增强。

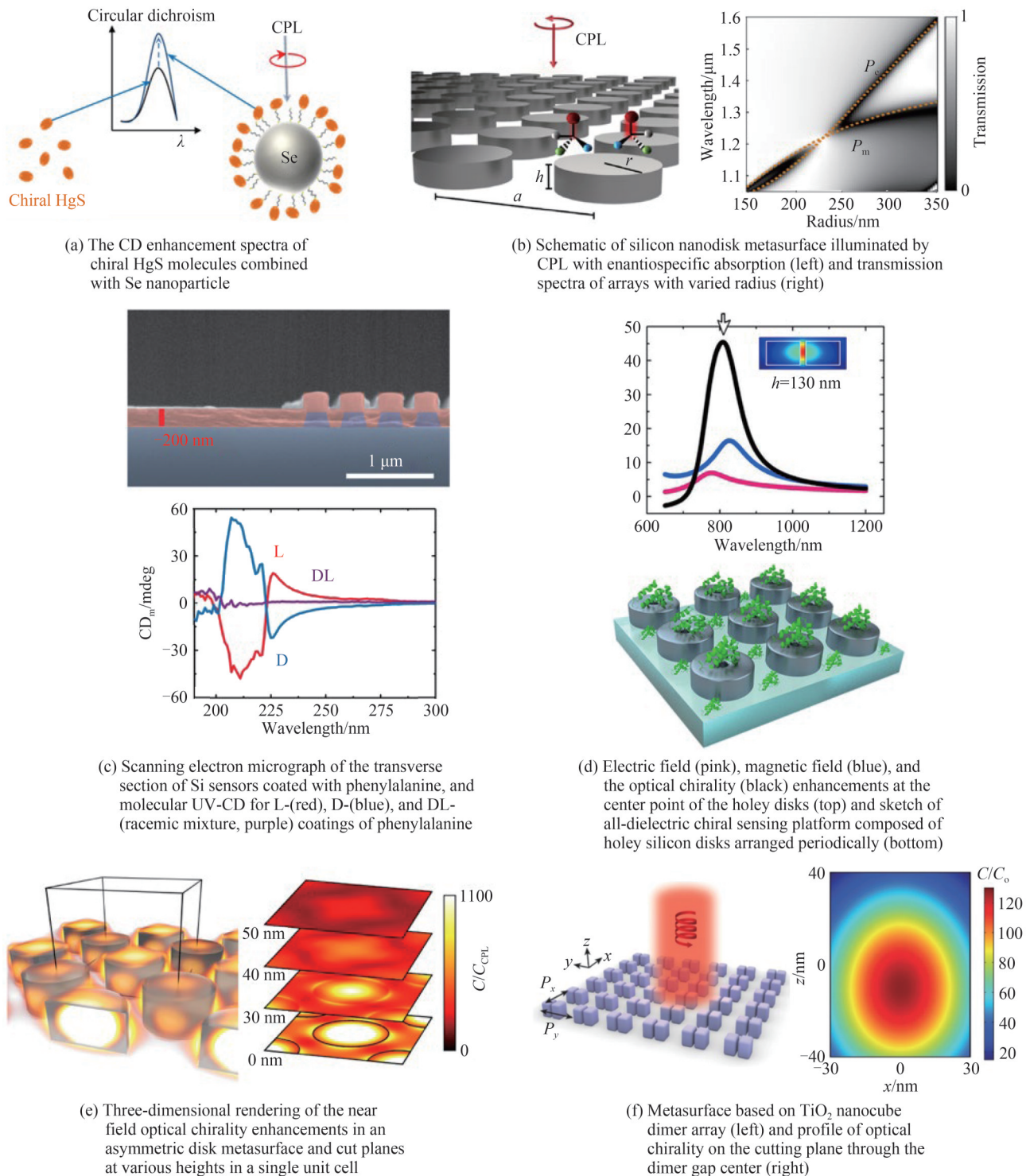


图5 超手性热点在介电结构中的应用研究<sup>[63, 65, 66, 69-71]</sup>

Fig. 5 The application of superchiral hotspot in dielectric nanostructure<sup>[63, 65, 66, 69-71]</sup>

对于单介电颗粒而言,手性增强只会发生在某些局域空间区域,且颗粒表面的不同位置存在着手性的正增强和负增强,这会显著降低平均的圆二色信号。对于手性传感的实际应用来说,需要产生大面积且符号均匀的手性密度增强。为此,SOLOMON M L等<sup>[65]</sup>设计了一种由硅圆柱阵列所构成的超表面(图5(b))。通过改变圆柱的半径与高度之间的比例,能够对圆柱电模式和磁模式进行独立调节。当波长1 219 nm的圆偏振光激发时,圆柱半径为230 nm的超表面满足第一Kerker条件(即透射率趋于100%,无光场被散射回激发光一侧),此时入射光的手性将被保留。因此,光谱重叠的电模式和磁模式有着最大的场强且彼此之间具有 $\pi/2$ 相位差,从而实现了光学手性密度(局域138倍,体平均30倍)和非对称因子(局域15倍,体平均4.2倍)在较大空间内的均匀增强。实验上,GARCIA-GUIRADO J等<sup>[66]</sup>利用非手性硅纳米柱所构成的探测器阵列实现了手性敏感分子的检测(图5(c))。苯丙氨酸在紫外波段有着手性响应,当将一层致密的苯丙氨酸薄膜作为待分析物涂在超表面上时,硅阵列在可见-近红外光谱表现出强烈的圆二色信号,这归因于苯丙氨酸分子的超手性增强。此外,硅圆柱的尺寸会影响超材料的电/磁偶极子模式,从而造成圆二色谱的移动。

为了克服介电纳米结构电场增强效应较弱的缺点,YAO Kan和LIU Yongmin<sup>[67]</sup>设计了一种具有均匀手性热点的二聚体结构。该二聚体由一对边长100 nm的硅纳米立方体组成,当入射的电场(磁场)平行于二聚体轴时,能够激发电(磁)偶极子并在二聚体10 nm的间隙中生成电(磁)热点。因此,在圆偏振光场的激发下,间隙中局域磁场和电场强度呈互补分布,且平行分量之间的相位差为 $\pi/2$ ,从而产生分布均匀的手性热点,平均手性密度增强可达15倍。当热点中含有手性分子时,圆二色信号在可见光波段可获得8倍的增强。与之类似,ZHAO Xin和REINHARD B M<sup>[68]</sup>证实了硅纳米柱二聚体同样支持可见光波段的超手性热点。当入射电场的偏振方向与二聚体的中轴呈 $45^\circ$ 角时,环绕在纳米柱周围的诱导磁场有着平行于二聚体中轴的分量,因此两个纳米柱上的偶极子共振能够耦合并在间隙处产生增强的磁场。此外,入射的电场同样有着平行于二聚体中轴的分量,导致间隙中也将同时存在增强的局域电场。由于电场和磁场的平行分量之间存在非零的相位差,因此在二聚体间隙中生成了峰值手性密度增强20倍的热点,且手性可通过入射场的偏振方向( $\pm 45^\circ$ )进行调节。此外,MOHAMMADI E等<sup>[69]</sup>提出了一种开孔硅圆柱的超表面设计(图5(d)),基于Kerker效应实现了电偶极子和磁偶极子在开孔纳米柱中的共存,从而实现了超手性热点的生成。当手性待测物位于热点处时,其透射信号的差异能够被增强1个数量级。

虽然人们提出了很多在可见波段和红外波段实现光学手性密度增强的方法,然而许多小分子的手性吸收特性都位于紫外波段。由于硅在紫外的损耗过大,因此必须选用其他高折射率的介电材料去增强紫外波段手性分子的圆二色性。HU J等<sup>[70]</sup>设计了一种由金刚石纳米柱阵列所构成的超表面。借助于金刚石纳米结构在紫外波段的米氏共振,能够使得电偶极子和磁偶极子模式在光谱上重叠并满足Kerker条件,从而近场在保持入射圆偏振极化的同时也获得了共振增强。通过在超表面的晶格中引入两个直径不同的纳米柱,利用相邻圆柱中偶极子模式的异相振荡,实现了几何不对称性对共振与自由空间相互作用的抑制,从而获得了更长的共振寿命和更高的模式品质因子。当超表面晶格中相邻圆盘的直径差为10%时,紫外波段光场手性密度的局部增强可超过1 000倍(图5(e))。YAO Kan和ZHENG Yuebing<sup>[71]</sup>研究了基于二氧化钛纳米立方体二聚体阵列的近紫外波长手性分子圆二色性增强技术(图5(f))。由于单个非晶态二氧化钛纳米立方体二聚体可以在磁偶极共振波长处产生手性热点,通过相邻晶格结构之间的集体相互作用,手性热点的强度得到了进一步提升,于紫外波段可在二聚体间隙中获得2个数量级的局域手性增强。当手性分子吸附在纳米立方体上时,其圆二色信号将被增强50倍。由于超表面自身没有损耗且不具有手性,因此完全消除了背景信号和衬底吸收,使得增强的圆二色谱完全反映了手性分子的信息。

#### 1.3.4 等离子体-介电材料混合系统

近年来,基于等离子体和介电材料的混合纳米光子结构引起了人们的关注,由于混合系统融合了等离子体结构和介电材料所分别具有的强电场和强磁场等特点,因此将表现出更强的手性光学现象。PETRONIJEVIC E等<sup>[72]</sup>设计了侧壁部分镀金的垂直六边形砷化镓自组装纳米线,利用介质波导中的泄露导膜和对称性破缺金膜所支持的局域表面等离子激元模式,在纳米线侧壁产生了增强的手性近场。WANG Yongkai等<sup>[73]</sup>设计了由非手性硅纳米棒阵列和铜衬底构成的复合型超表面,并在纳米棒结构的下方放置了石墨烯带。由于衬底的表面等离子激元和硅纳米棒周围石墨烯带的局域等离子激元效应,器件

在太赫兹波段表现出 3 500 倍增强的诱导圆二色信号。MOHAMMADI E 等<sup>[74]</sup>设计了由硅圆柱和环绕在其外侧的金纳米棒所组成的低聚合体结构,该复合结构同时支持较强的电共振与磁共振。共振之间的解耦合为结构的设计提供了极大的灵活性,使得能够在同一波长下实现金属结构的电共振和介电结构的磁共振,因此在金属-介质的纳米间隙内将产生局域手性密度增强 300 倍的超手性场,并获得 20 倍的圆二色信号增强。

### 1.3.5 小结

作为手性增强的机制之一,纳米材料所具有的超手性近场能使得与其相互作用的手性分子产生比圆偏振光激发时更强的手性响应。虽然等离子体超材料有着很强的局域电场增强效应,但其对磁场的增强却十分有限。因此,实验中更倾向于使用存在几何手性的等离子体纳米结构。虽然手性超材料所引入的背景信号强度有时会与待测物的固有信号相当,但可以通过外消旋的结构设计将其消除。不同于等离子体材料,介电超材料能够在相近的共振频率下表现出电场与磁场的同时增强,且具有低损耗和弱热效应等优势,因此介电超材料和等离子体/介电混合超材料将是该领域未来的发展方向。值得注意的是,PCCD 中等离子体激元处所观察到的圆二色信号是由手性分子诱导的,而超手性近场的作用则是增强分子的固有圆二色性。然而,在实际应用中这两种效应可能同时出现,因此如何区分这两种机制依然面临着挑战。

## 2 基于光力效应的手性传感

光镊技术可用于生物样品的非接触性和无损活体的操作,在早期的研究中,光镊主要被应用于两大尺度:亚纳米(原子、离子和分子的冷却)和微米(细胞)尺度。近年来,研究者们致力于发展出新颖技术来实现对介观物体诸如金属纳米粒子、碳纳米管和量子点等的稳固捕获<sup>[75]</sup>。例如,通过两束平面波的干涉或是聚焦的贝塞尔光场,能够产生所谓的“牵引光场”,在负散射力的作用下迫使微纳介质粒子沿着光轴向光源处移动<sup>[78]</sup>。通过改变光场的偏振态,可以控制粒子反方向运动,或是停止运动<sup>[80]</sup>。通过改变激发光源的波长或偏振,还可以使得介质粒子沿着预设的由金属微纳结构构成的传输带运动<sup>[81]</sup>。由于非接触性和无损活体等优点,光镊领域的持续发展使得对于微小粒子的实验研究获得了革命性的进展,并且已经成为生物、物理化学和软物质物理研究中必不可少的工具。当微粒尺寸远小于捕获激光的波长时,决定颗粒运动趋势的光力主要来自于两方面的贡献<sup>[83]</sup>:梯度力趋于把颗粒推向平衡位置,它源自于光学焦场的剧烈强度变化;散射力倾向于推着颗粒沿着光传播方向运动,它正比于颗粒的消光截面。当微粒所受的梯度力大于散射力时,光力的势阱足以克服颗粒的布朗运动,从而实现颗粒的稳定捕获。近年来,人们发现了许多由手性材料的电磁交叉极化特性所导致的新颖光力效应,例如方向取决于材料手性的横向光力、光学牵引力和力矩等,且颗粒所受光力及其动力学行为也被证实与材料的手性参数存在密切联系,这些发现使得手性颗粒的全光分选和表征成为可能。

### 2.1 手性纳米颗粒的光力模型

考虑一置于光场中的各向同性球形手性颗粒(半径为  $r$ , 相对介电常数为  $\epsilon_r$ , 相对磁导率为  $\mu_r$ ), 其复位移场  $D$  和磁场  $B$  与电场  $E$  和磁化场  $H$  的本构关系可描述为<sup>[84]</sup>

$$\begin{bmatrix} D \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_r \epsilon_0 & i\kappa/c \\ -i\kappa/c & \mu_r \mu_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ H \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中,  $c$  为真空中的光速, 手性参数  $\kappa$  需满足不等式  $\kappa^2 < \epsilon_r \mu_r$ <sup>[85]</sup>。

当光被颗粒散射时, 光场的动量将转移至颗粒, 从而产生光力效应。若颗粒的尺寸远小于光的波长, 可以得到偶极近似条件下的光力<sup>[86]</sup>

$$\langle F \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[ \mathbf{p} \cdot (\nabla E^*) + \mathbf{m} \cdot (\nabla H^*) - \frac{ck^4}{6\pi n_1} (\mathbf{p} \times \mathbf{m}^*) \right] \quad (7)$$

式中,  $k = n_1 \omega / c$  为波数,  $\omega$  为光场的角频率,  $n_1 = (\epsilon_m \mu_m)^{1/2}$  为环境媒介的折射率,  $\epsilon_m$  和  $\mu_m$  分别为环境媒介的介电常数和磁导率;  $\mathbf{p}$  和  $\mathbf{m}$  为感应电、磁偶极矩, 可表示为<sup>[84]</sup>

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{ee} & i\alpha_{em} \\ -i\alpha_{em} & \alpha_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ H \end{bmatrix} \quad (8)$$

式中,  $\alpha_{ee}$ 、 $\alpha_{mm}$  和  $\alpha_{em}$  分别为手性颗粒的电极化率、磁极化率和手性极化率, 偶极近似下, 手性颗粒的极化率为

$$\begin{cases} \alpha_{ee} = \frac{i6\pi\epsilon_0\epsilon_m}{k^3} a_1 \\ \alpha_{mm} = \frac{i6\pi\mu_m}{\mu_0 k^3} b_1 \\ \alpha_{em} = -\frac{6\pi n_1}{Z_0 k^3} c_1 \end{cases} \quad (9)$$

式中,  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$  为  $n=1$  时的 Mie 散射系数<sup>[11]</sup>, 可用 BOPHREN C F 和 HUFFMAN D R 提出的矢量球波函数描述为

$$\begin{cases} a_n = [A_n^{(2)} V_n^{(1)} + A_n^{(1)} V_n^{(2)}] Q_n \\ b_n = [B_n^{(1)} W_n^{(2)} + B_n^{(2)} W_n^{(1)}] Q_n \\ c_n = [A_n^{(1)} W_n^{(2)} - A_n^{(2)} W_n^{(1)}] Q_n \end{cases} \quad (10)$$

式中,

$$\begin{cases} A_n^{(j)} = Z_s D_n^{(1)}(x_j) - D_n^{(1)}(x_0) \\ B_n^{(j)} = D_n^{(1)}(x_j) - Z_s D_n^{(1)}(x_0) \\ W_n^{(j)} = Z_s D_n^{(1)}(x_j) - D_n^{(3)}(x_0) \\ V_n^{(j)} = D_n^{(1)}(x_j) - Z_s D_n^{(3)}(x_0) \\ Q_n = \frac{\psi_n(x_0)/\xi_n(x_0)}{V_n^{(1)} W_n^{(2)} + V_n^{(2)} W_n^{(1)}} \end{cases} \quad (11)$$

式中,  $x_0 = k_0 r$ ,  $x_1 = k_1 r$ ,  $x_2 = k_2 r$ ,  $k_1 = k_0 (\sqrt{\epsilon_r \mu_r} + \kappa) / \sqrt{\epsilon_m \mu_m}$  和  $k_2 = k_0 (\sqrt{\epsilon_r \mu_r} - \kappa) / \sqrt{\epsilon_m \mu_m}$  为手性介质中的波数,  $Z_s = (\mu_r \epsilon_m / \epsilon_r)^{1/2}$  为纳米颗粒的波阻抗,  $\xi_n(x)$  和  $\psi_n(x)$  分别是第一类和第三类黎卡提-贝塞尔函数,  $D_n^{(1)}(x) = \psi_n'(x)/\psi_n(x)$  和  $D_n^{(3)}(x) = \xi_n'(x)/\xi_n(x)$  是相应的对数导数。

由此, 施加在手性纳米颗粒上的时间平均光力可表示为<sup>[88]</sup>

$$\langle F \rangle = F_{\text{chiral}} + F_{\text{achiral}} = (F_{\text{grad}}^c + F_{\text{rad}}^c + F_{\text{vor}} + F_{\text{spin}}) + (F_{\text{grad}}^a + F_{\text{rad}}^a + F_{\text{curl}} + F_{\text{flow}}) \quad (12)$$

根据光力是否会随颗粒手性的改变而变化, 可将总光力分为手性力 ( $F_{\text{chiral}}$ ) 和非手性力 ( $F_{\text{achiral}}$ ) 两大类, 其中手性力包含了手性梯度力 ( $F_{\text{grad}}^c$ )、手性辐射力 ( $F_{\text{rad}}^c$ )、由能量流涡旋和纳米颗粒手性<sup>[24]</sup> 决定的涡旋力 ( $F_{\text{vor}}$ ) 和描述纳米颗粒与入射场自旋角动量密度直接耦合的自旋密度力 ( $F_{\text{spin}}$ ), 而非手性力则包含了非手性梯度力 ( $F_{\text{grad}}^a$ )、非手性辐射力 ( $F_{\text{rad}}^a$ )、与自旋角动量密度旋度相关的自旋力 ( $F_{\text{curl}}$ )<sup>[90]</sup> 和与颗粒中储存能量的交替流动有关的能流力 ( $F_{\text{flow}}$ )<sup>[91]</sup>。光力各分量的表达式如表 1 所示, 其中  $\langle S \rangle = 1/2 \text{Re}[E \times H^*]$  表示时间平均坡印廷矢量,  $\langle L_e \rangle = \text{Re}[\epsilon_0 \epsilon_m / (4i\omega) E \times E^*]$  和  $\langle L_m \rangle = \text{Re}[\mu_0 \mu_m / (4i\omega) H \times H^*]$  分别代表时间平均自旋角动量密度的电和磁部分,  $C_{\text{ext}} = C_e + C_m$  是电偶极子通道和磁偶极子通道贡献的总和 ( $C_e = k \text{Im}[\alpha_{ee}] / \epsilon_0 \epsilon_m$ ,  $C_m = k \mu_0 \text{Im}[\alpha_{em}] / \mu_m$ ),  $C_{\text{recoil}} = -k^4 \mu_0 / (6\pi \epsilon_0 n_1^2) (\text{Re}[\alpha_{ee} \alpha_{mm}^*] + |\alpha_{em}|^2)$  描述了与非对称参数相关的反冲力。由于手性力的方向会随着物质的手性而改变, 当施加在颗粒上的非手性力远小于手性力时, 就有可能实现对映体的分离。

除线动量之外, 光场也能够携带角动量, 并在与颗粒的相互作用中提供额外的力矩作用, 从而影响颗粒的运动状态。施加在任意物体上的时间平均光力矩可以表示为<sup>[92]</sup>

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{p} \times \mathbf{E}^* + \mathbf{m} \times \mathbf{B}^*) + \frac{k^3}{12\pi} \left[ \frac{1}{\epsilon_0} \text{Im}(\mathbf{p}^* \times \mathbf{p}) + \mu_0 \text{Im}(\mathbf{m}^* \times \mathbf{m}) \right] \quad (13)$$

表1 光力的具体表达式  
 Table 1 Concrete expression of the optical force

$\langle F \rangle$	Component	Expression
	$F_{\text{grad}}^c$	$-\nabla \frac{1}{2} \text{Im}(\alpha_{\text{em}}) \text{Im}(B \cdot E^*)$
$F_{\text{chiral}}$	$F_{\text{rad}}^c$	$\frac{n_1}{c} C_{\text{recoil}} \langle S \rangle$
	$F_{\text{vor}}$	$\mu_0 \text{Re}(\alpha_{\text{em}}) \nabla \times \langle S \rangle$
	$F_{\text{spin}}$	$\left[ 2\omega^2 \mu_0 \text{Re}(\alpha_{\text{em}}) - \frac{k^5}{3\pi \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} \text{Im}(\alpha_{\text{ee}} \alpha_{\text{em}}^*) \right] \langle L_e \rangle + \left[ 2\omega^2 \mu_0 \text{Re}(\alpha_{\text{em}}) - \frac{k^5 \mu_0}{3\pi \epsilon_0 \epsilon_m \mu_m} \text{Im}(\alpha_{\text{mm}} \alpha_{\text{em}}^*) \right] \langle L_m \rangle$
	$F_{\text{grad}}^a$	$\nabla \left[ \frac{1}{4} \text{Re}(\alpha_{\text{ee}})  E ^2 + \frac{1}{4} \text{Re}(\alpha_{\text{mm}})  B ^2 \right]$
$F_{\text{achiral}}$	$F_{\text{rad}}^a$	$\frac{n_1}{c} C_{\text{ext}} \langle S \rangle$
	$F_{\text{curl}}$	$\frac{C_e c}{n_1} \nabla \times \langle L_e \rangle + \frac{C_m c}{n_1} \nabla \times \langle L_m \rangle$
	$F_{\text{flow}}$	$\frac{ck^4 \mu_0^2}{12\pi n_1} \text{Im}(\alpha_{\text{ee}} \alpha_{\text{mm}}^*) \text{Im}(E \times H^*)$

将式(9)代入式(14),可得偶极近似条件下的力矩表达式,即

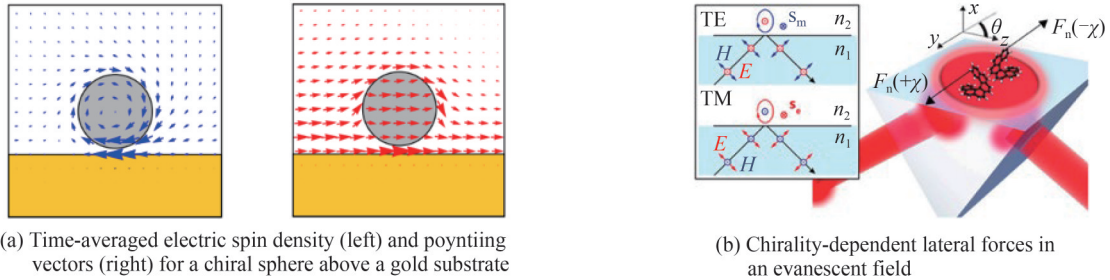
$$\begin{aligned}
 \langle T \rangle = & \left[ -2\mu_0 \text{Re}(\alpha_{\text{em}}) + \frac{\mu_0 k^3}{3\pi \epsilon_0 \epsilon_m} \text{Im}(\alpha_{\text{ee}} \alpha_{\text{em}}^*) + \frac{\mu_0^2 k^3}{3\pi} \text{Im}(\alpha_{\text{mm}} \alpha_{\text{em}}^*) \right] \langle S \rangle + \\
 & \left[ \frac{\mu_0 k^3}{6\pi \epsilon_0 \epsilon_m} \text{Re}(\alpha_{\text{ee}} \alpha_{\text{em}}^*) - \frac{\mu_0^2 k^3}{6\pi} \text{Re}(\alpha_{\text{mm}} \alpha_{\text{em}}^*) \right] \text{Im}(E \times H^*) - \\
 & \left[ \frac{2\omega}{\epsilon_0 \epsilon_m} \text{Im}(\alpha_{\text{ee}}) - \frac{\omega k^3}{3\pi \epsilon_0^2 \epsilon_m^2} \alpha_{\text{ee}} \alpha_{\text{em}}^* - \frac{\omega \mu_0 k^3}{3\pi \epsilon_0 \epsilon_m} \alpha_{\text{em}} \alpha_{\text{em}}^* \right] \langle L_e \rangle - \\
 & \left[ \frac{2\omega \mu_0}{\mu_m} \text{Im}(\alpha_{\text{mm}}) - \frac{\omega \mu_0^2 k^3}{3\pi \mu_m} \alpha_{\text{mm}} \alpha_{\text{mm}}^* - \frac{\omega \mu_0 k^3}{3\pi \epsilon_0 \epsilon_m \mu_m} \alpha_{\text{em}} \alpha_{\text{em}}^* \right] \langle L_m \rangle
 \end{aligned} \quad (14)$$

其中第一项是由手性物体与坡印廷矢量耦合所决定的辐射力矩,第二项与存储能量的交替流动有关,后两项分别对应自旋密度通量对自旋力矩的电贡献和磁贡献。

## 2.2 横向手性光力的生成及在手性分选中的应用

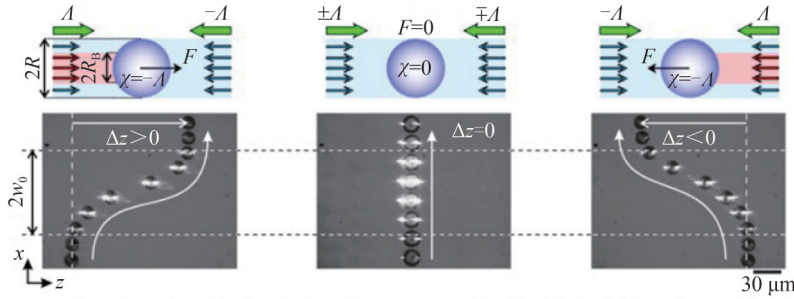
当光场被颗粒散射或吸收时,作用在颗粒上的非保守力会始终沿着光束的传播方向。近年来,研究者们发现复杂光场能够给颗粒施加与光传播方向垂直甚至相反的保守力,其中横向手性光力的出现为手性物质的分选提供了一种无损的方法,即手性相反的颗粒会在横向手性光力的作用下朝着相反的横向方向运动。通常情况下,光场会通过辐射压力将物体向前推动。例如,当一束平面波照射手性颗粒时,由于光场的振幅和时间平均坡印廷矢量均为常数且不具有横向自旋角动量(自旋取向垂直于光场传播方向)分量,因此颗粒将在前向散射力的作用下沿着光传播的方向运动。为了产生方向取决于颗粒手性的横向光力,需要构造复杂的光场以实现坡印廷矢量在颗粒近场区域的非对称分布,这可以通过入射场与反射场/散射场的干涉、倏逝场、双光束干涉及定制化光场等方式实现。此外,为了确保能够依靠横向光力对不同手性的颗粒进行有效分选,需要消除或降低非手性光力的作用。

如图6(a)所示,当手性颗粒放置于金属衬底上时,颗粒的散射场被衬底反射后会与入射的线偏振平面波进一步叠加,此时颗粒-衬底之间的耦合将导致粒子的横向近场区域内存在非对称分布的自旋密度和坡印廷矢量,这将导致横向自旋密度力和横向辐射力的出现,从而手性物体将在横向光力的作用下向着垂直于入射光场的传播方向运动。由于自旋密度和坡印廷矢量的分布存在手性特征,因此当颗粒的手性增大时,横向光力也会随之增强。借助于金衬底和金螺旋线,WANG S B和CHAN C T<sup>[24]</sup>在490 THz实现了最高0.4倍前向散射光力的横向光力。对于一束传播的圆偏振光场而言,它自身就包含了动量和纵向自旋。BLIOKH K Y等<sup>[92]</sup>证实,倏逝光场中能够携带传播场所不具备的与波矢正交的自旋分量(Belinfante自旋动

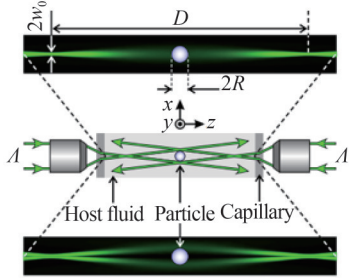


(a) Time-averaged electric spin density (left) and Poynting vectors (right) for a chiral sphere above a gold substrate

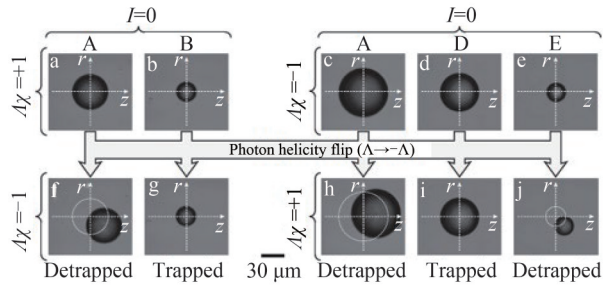
(b) Chirality-dependent lateral forces in an evanescent field



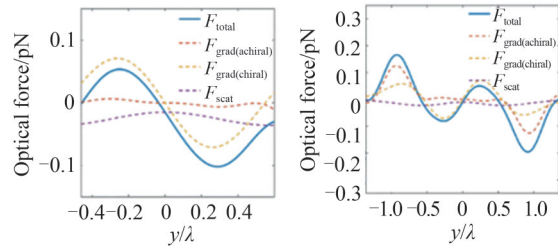
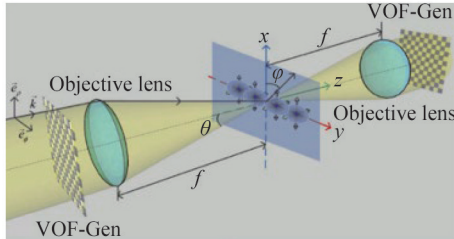
(c) Demonstration of passive chiral optical sorting concept with chiral (left, right) and non-chiral (middle) droplets that pass perpendicularly through the beams at a constant velocity along the x axis



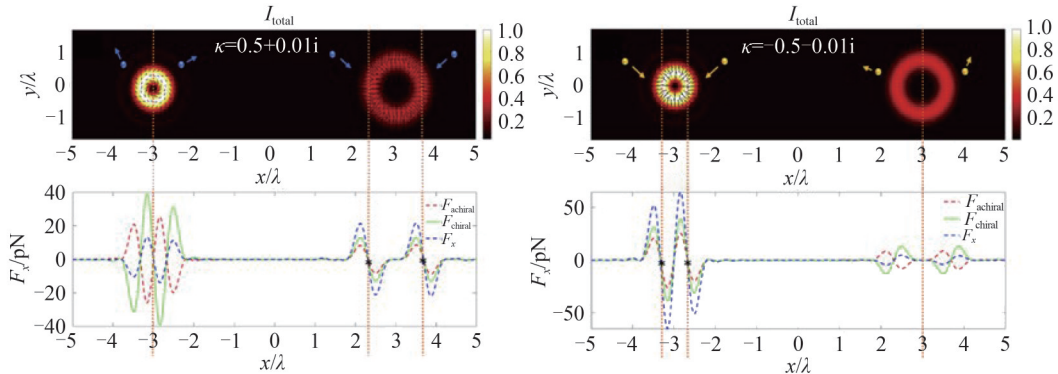
(d) Device for helicity-driven selective 3D optical trapping of transparent chiral particles exploiting a two-beam technique



(e) Helicity-dependent 3D optical trapping with Gaussian beams (left) and first-order Laguerre Gaussian beams (right)



(f) Device diagram of the transverse optical needle field with a transverse spin (left) and the distribution of the components of the optical force exerted on the chiral nanoparticle with opposite handedness (right)



(g) Chiral detection with the use of dual longitudinal polarization vortex structure. For chiral nanoparticles with  $\kappa = 0.5 + 0.01i$  (left) and  $\kappa = -0.5 - 0.01i$  (right), intensity pattern superimposed with the distribution of the optical force (top), line-scan of the total, chiral and achiral force along x-axis (bottom)

图6 横向光力在手性分选中的应用 [1, 24, 96, 97, 101, 104]

Fig. 6 The application of Lateral Optical Force (LOF) in chirality sorting [1, 24, 96, 97, 101, 104]

量),并对非手性的吸收型颗粒产生横向力的作用。在此基础上,HAYAT A等<sup>[1]</sup>提出了横向光力的另一种产生机制,如图6(b),当一束平面波在光密/光疏媒介界面发生全反射时,TE或TM偏振的光场会分别产生椭圆偏振的倏逝磁场和倏逝电场,其中后者的偏振椭圆在入射面内,也就意味着光学自旋角动量的取向将垂直于光场传播的方向,即存在横向的自旋角动量分量。当携带横向自旋的倏逝场与手性颗粒发生相互作用时,横向自旋会引发横向自旋密度力的产生,从而该横向光力会将不同手性的颗粒推向相反的方向。

由于上述横向光力的生成归结于衬底表面的局域场,因此不适用于大尺寸手性物质的分选。为此,RUKHLENKO I等<sup>[94]</sup>研究了手性颗粒在自由光束中的力学效应。为了实现宏观体积内的分选,需要避免光场强度在空间中的剧烈变化,并且确保施加在颗粒上的只有手性力。为此,他们采用了强度、频率和手性均不同的两束圆偏振平面波相向传播,避免了干涉场的形成且确保了均匀光力的形成。当不同手性的纳米颗粒处于叠加场中时,会沿着不同手性入射光场的传播方向运动。TKACHENKO G和BRASSELET E<sup>[95]</sup>发展了微米级径向胆甾型手性微粒的制备方法,并深入研究了如何利用光子自旋去控制微粒所受到的光学辐射力。在一束圆偏振光场的激发下,若光场的波长位于微粒的偏振光子带隙中时,不同的光子自旋态分别对应着布拉格条件和反布拉格条件,即微粒分别表现出完美反射镜和普通透明介质的性质。由于微粒支持光场线性自由度和角自由度的耦合,因此颗粒所受到的光力大小可通过光子自旋进行调控。实验中<sup>[96]</sup>,采用了相向传播、手性相反的两束波长532 nm的平面圆偏振光分别从两侧照射微粒时,且光束的功率(170 mW)和束腰半径(50  $\mu\text{m}$ )保持一致,当手性微粒以固定的速度(12  $\mu\text{m}/\text{s}$ )垂直于双光束运动时,非手性颗粒在垂直方向所受的净光力分量为零,因此其依然维持直线运动;若颗粒存在手性,由于其左右两侧入射的光子自旋分别满足布拉格条件和反布拉格条件,因此在横向方向上颗粒所受的光力不再平衡,非零的净光力会导致颗粒的运动轨迹发生弯曲,且弯曲的方向与颗粒的手性密切相关(图6(c))。需要注意的是,即便颗粒自身不满足布拉格条件,此种基于微流控的手性分选依然能够实现。此外,基于双光束干涉的手性颗粒三维俘获也被证实。TKACHENKO G和BRASSELET E<sup>[97]</sup>采用了两束弱聚焦且相向传播的同手性圆偏振高斯光场和一阶拉盖尔-高斯光场,且手性微粒位于两个物镜的焦平面(间距为500  $\mu\text{m}$ )中间,实验装置如图6(d)。由于微粒的圆布拉格反射现象对于光场的入射角度具有选择性,因此微粒的尺寸和光场的空间分布都会对光力效应产生影响。研究表明,在50 mW的功率激发下焦场在微粒平面的束腰尺寸为20  $\mu\text{m}$ ,高斯光场会对大尺寸(25  $\mu\text{m}$ )的手性微粒进行选择性的俘获,与其自旋手性相同的微粒会被俘获,而不同手性的微粒则会从焦场中逃脱;拉盖尔-高斯光场则有着不同的光力效应,它会选择性地俘获与其手性相反的大尺寸(34  $\mu\text{m}$ )和小尺寸(14  $\mu\text{m}$ )的微粒(图6(e))。

横向光力也能在双光束的干涉场中产生。利用两束45°夹角的TM偏振平面波的干涉,CHEN Huajin等<sup>[98]</sup>证实了处于干涉场中的手性纳米颗粒会受到横向光力的作用,并在偶极近似条件下研究了横向光力产生的物理机制。不同于金属衬底(源于自旋角动量密度和辐射力)和倏逝场(源于横向自旋角动量密度)的情况,该条件下横向光力的产生归因于光学涡旋度(坡印廷矢量的旋度)与颗粒手性的相互作用。该技术方案的缺点在于只能够在干涉场中的某些位置获得横向光力,而在光力的平衡位置处横向力为零,因此手性颗粒最终会被干涉场俘获并推开。为了解决这一问题,ZHANG Tianhang等<sup>[99]</sup>详细分析了干涉场的偏振态对于横向光力的影响。当参与干涉的两束光为不同取向的线偏振态或圆偏振态时,都能在平衡位置处产生非零的横向光力。然而,颗粒的手性并不会改变该横向光力的方向,仅会影响光力的大小,因此不适用于手性物质的分选。若采用线偏振和圆偏振的两束光场进行干涉,利用俘获力(不敏感)和横向力(敏感)的相移对手性的敏感度不同,合成后横向光力的取向会随颗粒手性而变化。从另一方面来说,当两束光为同向的线偏振态时,俘获位置附近的自旋角动量呈对称分布,因此横向光力为零。假设一束TE偏振的光场斜入射到置于空气/水界面上的手性微球,由于界面的存在会破坏整体结构的上下对称性,因此横向自旋角动量只会存在于上部媒介,从而造成横向光力的产生。此外,界面的反射也完美模拟了双光束干涉的条件。由于不同媒介中的光子动量不同,这也为横向光力的增强提供了条件。横向光力随着颗粒的手性呈线性增长趋势,这使得手性物质的分选成为可能。在竖直方向上,水/空气界面的表面势阱能够在垂直方向对粒子实现稳定俘获。由于界面的存在使得近场能量的分布在横向方向失去了对称性,因此只要粒子处于界面上,横向光力就会存在。实验中<sup>[100]</sup>,当TE或TM偏振的线偏振光以45°入射角照射置于空气/水界面上的胆甾聚

合物米氏手性微粒时,相反手性的粒子在同种偏振光照射下都将受到相反的横向光力。

随着光场调控技术的发展,焦场的定制化生成成为可能,这也为基于自由光束的纳米尺度手性物质分选提供了条件。如图6(f)所示,LI Ying等<sup>[101]</sup>提出了一种基于横向自旋横向光针型焦场的手性纳米颗粒分选方案,其中横向自旋分量用于产生横向手性光力,而横向光针场则为了消除该方向上非手性梯度力的不利影响。基于此想法,可以将焦场等效为在沿着焦平面横向方向排列的正交偶极子对阵列,其中每一对偶极子由分别沿着纵向和横向振动、振幅相等且相位差为 $\pi/2$ 的电偶极子组成。利用时间反演理论,可计算出偶极子阵列在物镜光瞳面所对应的入射场分布。通过调节偶极子对之间的振幅和相对相位,即可获得一定范围内横向强度几乎不变的光针型焦场,且光针上的每一位置都为横向自旋态。当5 nm的手性颗粒处于该焦场中时,颗粒在横向方向上所受到的非手性光力很弱,这是由于光场在此方向的强度梯度很小所导致。然而,光子的横向自旋与材料手性之间的电磁交叉极化将导致非零的电磁极化率,使得手性颗粒在横向方向受到较强的手性光力的作用。因此,颗粒在横向方向的运动主要由这种存在对映选择性的手性光力所决定,使得不同构型的手性颗粒受到方向相反的手性光力作用,最终被捕获在光针型焦场的不同位置。此外,KRAVETS N等<sup>[102]</sup>设计生成了一种具有一维光学手性密度梯度的光场。当一束波长532 nm的线偏振光垂直照射楔形消偏振镜时,由于两束正交线偏振态光场会发生非共线干涉,最终将在样品平面生成具有椭圆高斯形状强度分布,并且光场的手性密度在横向方向以200  $\mu\text{m}$ 为周期发生振荡。当30  $\mu\text{m}$ 的手性微粒与该光场发生相互作用时,不同手性的粒子会在横向手性梯度力的作用下向两侧移动。在400 mW的激光照射20 min后,颗粒会最终停在光场中手性密度为零的位置。

一般情况下,手性光力的量级和方向都取决于手性物质的手性极化率。为了进一步提升手性光力的大小,PELLEGRINI G等<sup>[103]</sup>设计了一种能够产生超手性电磁场的一维光子晶体。该光子晶体由五氧化二钽和二氧化硅的交替型薄膜构成,并采用两束不同手性的波长为380 nm的椭圆偏振光激发。利用一维光子晶体同时支持TE和TM布洛赫波的特点,通过在光子晶体出射端引入短晶格常数的周期性多层膜,能够使得TE和TM的色散关系发生叠加,从而同时激发TE和TM表面波。这种方法能够在大面积和宽谱下产生各向同性、增强的超手性场,手性光力也能够被增强2个数量级。需要注意的是,为了消除非手性散射力在面内的贡献,这种方案也需要类似平面波装置的相向传播的两束表面波。除了依赖于横向光力的分选之外,还可以从粒子的动力学行为对其手性进行检测。当携带轨道角动量的光场与物质发生相互作用时,由于系统内的总角动量守恒,轨道角动量会传递给物体并使其绕着光轴发生旋转,且旋转的方向和半径由拓扑荷的正负和绝对值决定。YING Xinyuan等<sup>[104]</sup>提出了一种生成双纵向偏振涡旋结构光学焦场的方法,通过对线偏振拉盖尔-高斯光场施加相位调控,即可在物镜的焦平面生成一对携带相反自旋角动量和任意轨道角动量的焦场。当不同手性的混合颗粒处于焦场区域时,能够被拥有不同自旋态的焦场分别俘获,并在轨道角动量的作用下沿着特定的方向旋转(图6(g))。

### 2.3 基于等离子体纳米结构的增强型手性光力

受限于衍射效应的存在,传统的光镊技术在操控尺度远小于波长的单一颗粒时依然面临相当大的挑战。当颗粒的尺寸从微米量级缩小至纳米量级,由于光镊系统中聚焦光斑的尺寸被限制在衍射极限,因此势阱的范围将远大于纳米颗粒的物理尺度,造成俘获刚度的迅速下降。除此之外,由于光力与瑞利颗粒半径的三次方成正比关系<sup>[105]</sup>,因此光力效应也可能被样品溶液中存在的布朗运动或其他热效应所压制。由于衍射效应限制了光场强度梯度的进一步提升,因此通常需要通过增加激光功率的方式去克服颗粒尺寸缩小所带来的光力衰减。例如,捕获直径为9 nm和14 nm的颗粒需要1.5 W的激光<sup>[22]</sup>,然而在如此高功率下生物样品往往会遭受巨大的光学损伤。作为传统光镊技术的一种补充,近年来等离子体光镊在亚波长尺度内的光学微操控引起了人们的极大关注。表面等离子体波的倏逝特性所带来的更大的光场梯度有助于增强光力,且表面等离子体波的电磁模式能够在突破衍射极限的尺度内限制光场,从而带来更小的俘获体积和俘获刚度。迄今为止,人们已经设计了等离子体纳米柱、纳米腔、波导等结构实现了对几百纳米至10 nm以下的非手性颗粒的稳定俘获<sup>[106]</sup>。

等离子体光镊也为纳米尺度手性对映体的分选提供了新的工具<sup>[111]</sup>。作为倏逝场的一种,表面等离子体波也被证实能用于手性近场的产生。当一圆偏振偶极子置于金属衬底上时,由于TM偏振的表面等离子体平



面波不同模式之间的叠加和近场干涉,由该近场源所激发的表面等离子激元会表现出局域增强的光学手性效应。ALIZADEH M H和REINHARD B M<sup>[117]</sup>对该现象进行了理论研究,并发现此时表面等离子激元将携带横向轨道角动量,与手性颗粒相互作用时所产生的横向手性光力与非手性力量级相当,如图7(a)所示,可用于颗粒的手性分选<sup>[118]</sup>。针对处于金属/介质界面上传播的表面等离子体场中的手性颗粒,CANAGUIER-DURAND A和GENET C<sup>[119]</sup>对横向光力的产生机制进行了理论研究。当等离子激元模式具有方向垂直于等离子激元线动量的分量时,表面等离子体横向自旋角动量会在颗粒手性的诱导下转移至横向线动量,从而颗粒将受到方向取决于材料手性的横向力作用。随着颗粒尺寸的增大,非耗散型手性颗粒所受横向手性力会发生准线性的增加,而施加在耗散型手性颗粒上的光力则会由于多极效应而产生符号的变化。通过在银膜里嵌入一个宽度仅为25 nm的深亚波长二氧化硅通道,如图7(b)所示,ZHAO Yang等<sup>[120]</sup>利用这种同轴等离

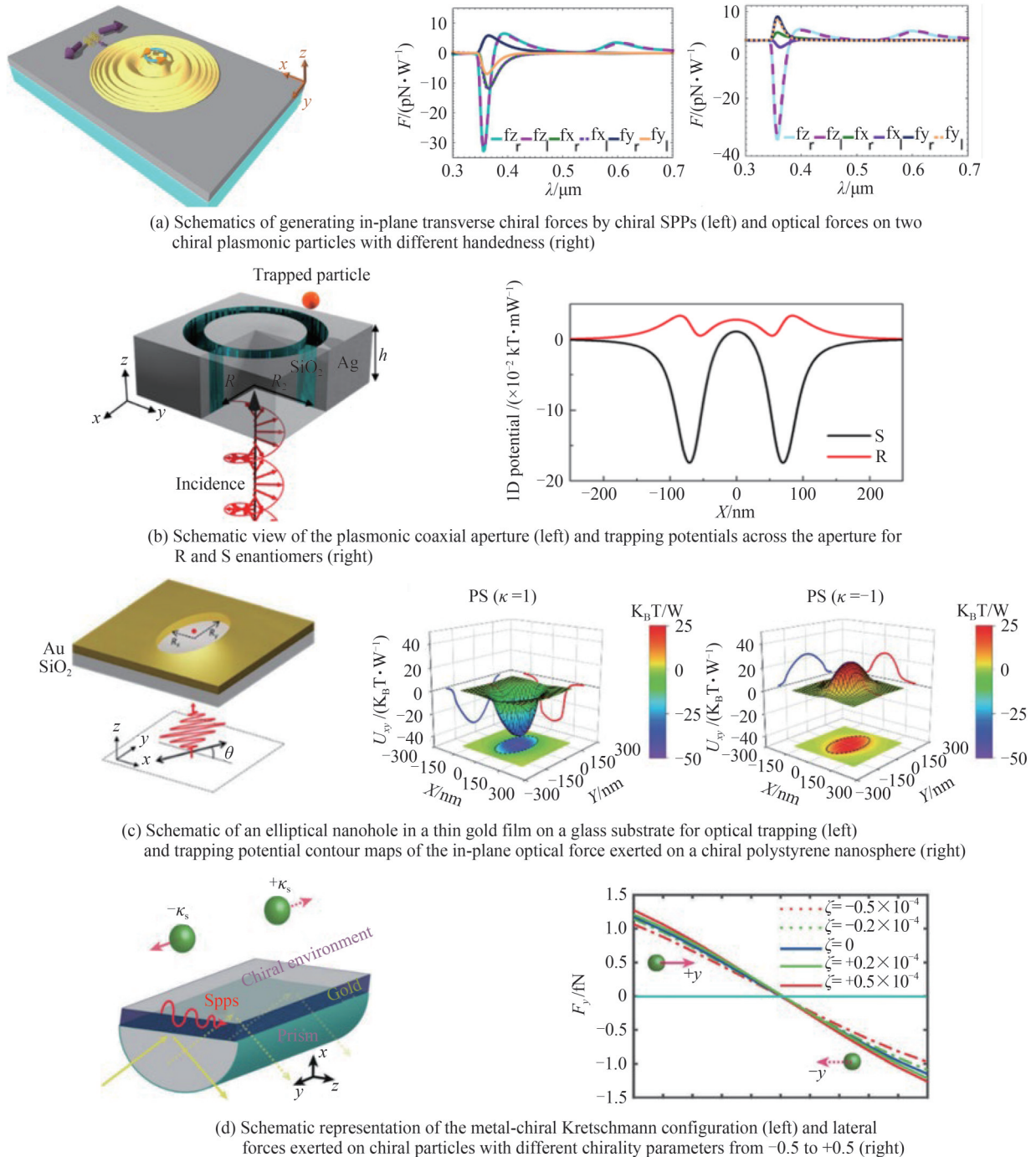


图7 等离子体光镊在手性分选中的应用<sup>[118, 120-122]</sup>

Fig. 7 The application of plasmonic tweezers in chirality sorting<sup>[118, 120-122]</sup>

子体孔径结构实现了纳米手性颗粒的有效分选。在圆偏振光场的激发下,环形介质波导中的等离子体基模将在纳米槽表面产生高度局域的超手性近场,使得手性梯度力得到极大的提升。在功率 100 mW 的光场的作用下,该等离子体光镊能稳定俘获直径 20 nm 的 S 构型的对映异构体。LIN Zhanhong 等<sup>[121]</sup>也提出了一种类似的椭球形纳米孔的手性等离子体光镊,如图 7(c)所示,该装置在线偏振光的激发下即可在孔的表面产生均匀的超手性光场。当线偏振的取向旋转 90°时,超手性光场的符号也会随之发生改变。由于在百纳米空间尺度内激发超手性光场将引发光学手性密度梯度的显著增大,由此引发的增强手性梯度力使得该装置能够实现对 20 nm 手性颗粒的有效分选。通常手性物质的分选都在非手性环境中进行,ZHANG Qiang 等<sup>[122]</sup>则研究了手性环境对光力效应的影响。如图 7(d)所示,当 Kretschmann 装置中的金膜上方的环境存在手性时,在界面上能够激发具有手性的表面等离子体模式,且结构的反射谱会随环境的手性参数发生移动。当不同手性的颗粒处于手性表面等离子体波中时,会在横向光力的作用下向两侧运动。相较于非手性的介质环境,手性光力能够在手性环境中得到增强,而这是由于颗粒的有效手性参数增大所造成的。

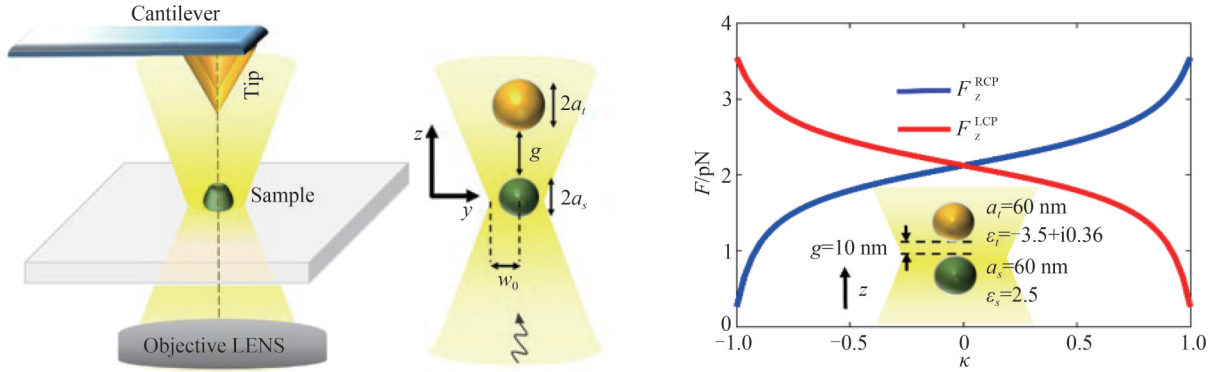
等离子体法诺共振<sup>[123]</sup>源自于超辐射和亚辐射模式之间的相互作用,能够在有效减少光散射的同时产生强烈的局域场。由于其所具有的高灵敏度和尖锐的共振峰,法诺共振在生物传感等领域也有着广泛的应用前景。为了进一步提升手性分选的灵敏度,人们设计了许多支持法诺共振的结构以增强手性梯度力。ALIZADEH M H 和 REINHARD B M<sup>[125]</sup>提出了工作在近红外波段的双分裂环谐振结构。在圆偏振光场的垂直照射下,环周围的循环电荷将诱导磁四极子的生成,电模式和磁模式的同时激发会在谐振结构内部产生大面积且均匀的手性增强区域。当手性分子位于该区域时,会更高效地耦合至谐振结构的磁模式,而非手性梯度力将被削弱,而手性梯度力则会因手性密度梯度的提升而显著增大,实现手性分子在结构横截面内的分选。在此基础上,CAO Tun 和 QIU Yimei<sup>[126]</sup>研究了非对称双分裂纳米环谐振结构的法诺共振效应。他们发现内外环所支持的对称谐振模式之间的相互作用会导致模态的能量分裂,从而激发多极干涉法诺共振。相比于对称结构,非对称的设计能显著增强模式相互作用并诱导产生更强的法诺共振,并在内外环之间的局部区域形成相当大的光学手性梯度和相对较低的电磁能量密度梯度。当对映体处于该区域附近时,10 nm 手性纳米颗粒所受的手性梯度力比非手性力大一个数量级以上。基于类似的概念,CAO Tun 等<sup>[127]</sup>也提出了支持偶极-八极法诺共振的圆盘-双分裂环谐振结构,并研究了该装置在分离亚 10 nm 对映体分离中的应用。

#### 2.4 基于光力效应的手性结构表征

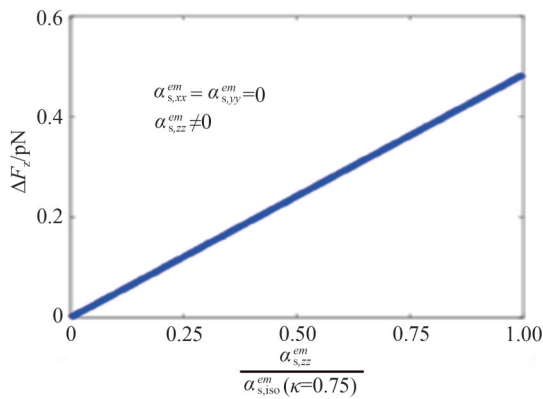
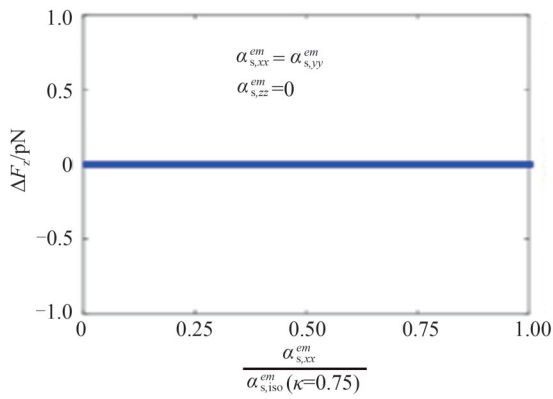
圆偏振光场对于左旋和右旋对映异构体的力学效应不同,使得基于光力的化学混合物的手性探测及手性纳米结构的可控组装成为可能。然而,随着颗粒尺寸的减小,手性光力也将逐渐被非手性光力所压制,因此纳米尺度颗粒的手性鉴别依然存在挑战。由于基于光力的手性分选只能分辨材料的构型,而传统的圆二色谱技术无法提供高分辨率的结构细节,促使研究者们探索可用于纳米尺度手性结构信息测量的潜在技术。

借助于原子力显微镜的高空间分辨率,人们发展了通过光场激发尖端-样品交互系统以实现样品光学特性测量的光诱导力显微术。在探针尖端与样品所构成的耦合系统中,通过测量光场激发下探针尖端在样品附近所受的力,就可以通过线性<sup>[128]</sup>和非线性<sup>[129]</sup>光谱分析的方法获得样品在纳米尺度下的光学特性。区别于传统的光谱技术,光诱导力显微术利用了探针尖端-样品交互系统与光场之间相互作用的近场中携带的信息,因此不受衍射的限制,从而具有较高的信噪比和更高的精度。基于该技术,KAMANDIM 等<sup>[130]</sup>采用非手性探针测量了不同旋向圆偏振光场激发下手性材料所受的诱导光力差,如图 8(a)。对于不同手性的样品,诱导光力差的正负存在区别,最终实现了尺寸小于 100 nm 且手性参数为 0.04 的手性对映体检测。由于诱导光力差与手性极化率及手性参数存在对应关系,因此该方案还可以用于纳米尺度的手性结构分析<sup>[131]</sup>。例如,圆偏振光场激发下的光力差与样品的横向手性极化率存在准线性关系。然而,由于缺乏纵向的电磁场分量,圆偏振场无法与样品的纵向电磁偶极子发生相互作用。若入射场为包含径向偏振态和角向偏振态的叠加场,通过为二者之间施加合适的相位差,能够在聚焦的条件下生成具有纯纵向电场和磁场分量的结构光场,最终可根据所测得的诱导光力差实现对纵向手性极化率分量的有效检测(图 8(b))。此外,等离子体手性探针为进一步提升手性结构检测的灵敏度提供了可能。如图 8(c),通过将带有螺旋结构的手

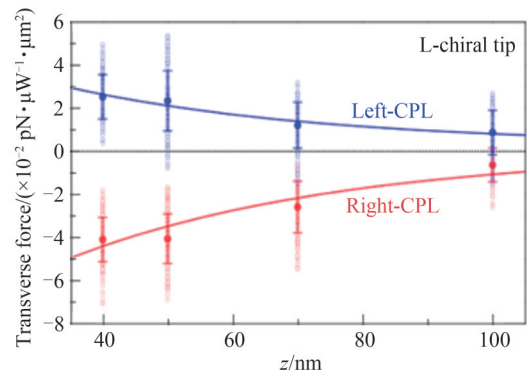
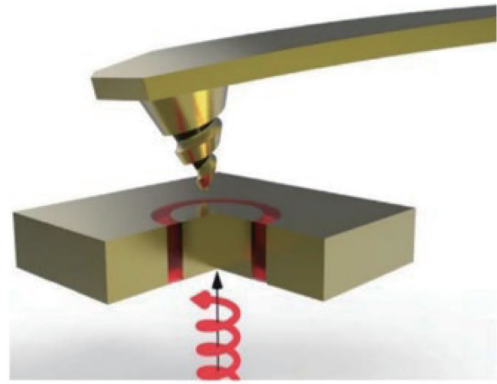
性原子力显微镜金探针与等离子体光镊相结合,ZHAO Yang等<sup>[132]</sup>证实该装置能够显著增强手性光力,不同手性圆偏振光场激发下实现了10 pN的光力差,并且达到了2 nm的横向分辨率。通过在探针上吸附手性分子,就可以通过测量光力差的方式实现高精度高分辨率的手性结构信息探测。



(a) Schematic of photoinduced force microscopy capable of detecting the chirality of a sample based on differential force measurement (left) and the effect of sample chirality on the induced force on the tip for two incident scenarios of RCP and LCP light (right)



(b) Differential force exerted on the tip-apex versus the nonvanishing component of the magnetoelectric polarizability normalized to  $\alpha_{s,iso}^{em}$  ( $\kappa = 0.75$ ) for two different cases



(c) Schematic illustration of enantioselective force mapping, where CPL illuminates a coaxial nano-aperture made of gold (top) and measured transverse forces with the L-chiral tip, with left-handed and right-handed CPL illumination (bottom)

图8 基于光力效应的手性结构探测<sup>[130-132]</sup>

Fig. 8 The application of optical force effects in unscrambling structured chirality<sup>[130-132]</sup>

## 2.5 小结

由手性材料与光场相互作用中的电磁交叉极化现象所产生的特殊光力效应为物质手性的全光分选及表征提供了一种高分辨率和无损的强大工具,而光场调控技术的飞速发展则为该领域插上了新的翅膀。利用精巧设计的复杂光场,人们在削弱非手性光力的同时为颗粒施加了方向取决于物质构型的手性光力,不

同手性的颗粒由此将表现出不同的运动轨迹,使得手性分选得以实现。借助微纳结构所拥有的高度局域的电磁模式和高设计自由度的光学响应,人们得以在亚波长空间内进一步增大手性光力的贡献,以实现对纳米尺度颗粒的有效分选。除此之外,光力在手性结构探测中的应用也受到越来越多的关注,然而依然缺乏有效的理论去厘清光场分布特性、光力效应与物质手性结构三者之间的关系,依旧缺乏手性物质高阶结构信息的高精度表征方法。

### 3 展望

尽管现有的圆二色谱技术和手性光力分选技术都无法直接反映真实分子在紫外波段的光学活性现象,这个领域的研究依然具有巨大的前景。通过进一步的理论和实验工作,有望完成从分析物检测到分子结构表征的蜕变。因此,纳米光子学的手性研究所获得的成果无疑会加深人们对生物分子结构的理解。除了手性对映体的检测之外,如何从圆二色光谱的线形或光力效应中推测出分析物的结构信息将是这一领域未来的任务之一。借助平面手性超材料中超手性机制对于圆二色谱线形的改变<sup>[133]</sup>和特殊结构光场激发下光力效应<sup>[131]</sup>,人们已经发展了高阶蛋白质结构信息和各向异性手性参数的表征手段,而这些都是传统手性传感技术所无法实现的。虽然这些工作都只是概念性的验证,但非常有益于加深对于蛋白质和其他生物分子结构的理解。在纳米结构增强圆二色信号方面,已经基于结构手性<sup>[136]</sup>、超手性场<sup>[137]</sup>和PCCD<sup>[40]</sup>等效应发展出具有超低检测限的传感平台,能够对低至渺摩尔<sup>[136]</sup>和仄摩尔<sup>[137]</sup>浓度的分析物进行探测。此外,近十年来人工光学手性结构得到了迅猛的发展,发展了如双层交叉纳米线<sup>[139]</sup>、U型堆叠谐振器<sup>[140]</sup>、旋转开口环超表面<sup>[141]</sup>等微纳结构设计,对于产生负折射率、实现偏振转化以及显著的旋光性等愈发广泛的应用范围均在理论或者实验层面上得到了证实。这种设计方式、制备加工简易的人工手性结构在拓宽微纳结构应用等方面具有重要的意义,有望进一步推动基于纳米光子学的手性传感技术的发展。在复杂光场增强手性光力方面,这一新兴的研究领域还有许多未知有待探索,特别是手性光力的增强机制,以及光力效应与物质不同阶次结构信息之间的联系。由于光学焦场和纳米光子结构近场中包含丰富的偏振特性,在光场调控技术的帮助下,有望根据待测物的特征反向设计并生成探测所需的局域近场,充分提升依赖于光力效应的手性检测灵敏度和结构信息探测的分辨率。对于仍处于发展阶段的纳米光子手性研究而言,需要进一步发展单颗粒的理论分析手段,探索多种机制之间的相互作用及其所引发的光谱/光力特征,发展单分子的手性传感技术。

### 4 结论

本文回顾了基于光学手性现象的传感机制,概述了基于纳米光子学的手性检测的几种主要方法及最新进展。首先讨论了等离子体纳米颗粒的PCCD理论,并介绍了热点增强PCCD在生物传感中的应用;通过对纳米光子材料中超手性近场的生成理论的讨论,回顾了手性/非手性等等离子体结构、介电结构及等离子体-介电混合系统在增强生物分子圆二色信号中的应用;通过对手性物质的光力理论的简单总结,介绍了多种依靠复杂光场调控和纳米光子材料的手性光力生成技术,并回顾了光力效应在手性分选和表征中的应用。基于纳米光子学的手性传感技术的进一步发展加深了人们对生物分子结构的理解,并在开发大规模手性传感平台方面有着广阔的前景。

#### 参考文献

- [1] HAYAT A, MUELLER J P B, CAPASSO F. Lateral chirality-sorting optical forces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(43): 13190-13194.
- [2] LEKNER J. Optical properties of isotropic chiral media[J]. Pure and Applied Optics, 1996, 5(4): 417-443.
- [3] QIU Meng, ZHANG Lei, TANG Zhixiang, et al. 3D metaphotonic nanostructures with intrinsic chirality[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(45): 1803147.
- [4] MUN J, KIM M, YANG Y, et al. Electromagnetic chirality: from fundamentals to nontraditional chiroptical phenomena[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 139.
- [5] PASTEUR L. Research on the relationships between crystalline form, chemical composition, and the sense of rotatory polarization[J]. Annales de Chimie Et de Physique, 1848, 24: 442-459.
- [6] GREENFIELD N J. Using circular dichroism spectra to estimate protein secondary structure[J]. Nature Protocols, 2006, 1

- (6): 2876-2890.
- [7] PELTON J T, MCLEAN L R. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure [J]. *Analytical Biochemistry*, 2000, 277(2): 167-176.
- [8] KELLY S M, PRICE N C. The use of circular dichroism in the investigation of protein structure and function[J]. *Current Protein & Peptide Science*, 2000, 1(4): 349-384.
- [9] YANG J T, WU C S, MARTINEZ H M. Calculation of protein conformation from circular dichroism [J]. *Methods in Enzymology*, 1986, 130: 208-269.
- [10] FASMAN G D. Circular dichroism and the conformational analysis of biomolecules[M]. New York: Plenum Press, 1996.
- [11] BOPHREN C F, HUFFMAN D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [12] BUSTAMANTE C, TINOCO I, MAESTRE M F. Circular differential scattering can be an important part of the circular-dichroism of macromolecules [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1983, 80(12): 3568-3572.
- [13] PAO Y H, ONSTOTT J R. Reflection circular dichroism of naturally optically active substances[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1969, 3(III S): 119-128.
- [14] SOLOMON M L, SALEH A A E, POULIKAKOS L V, et al. Nanophotonic platforms for chiral sensing and separation [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(3): 588-598.
- [15] KUMAR J, LIZ-MARZAN L M. Recent advances in chiral plasmonics towards biomedical applications[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, 92(1): 30-37.
- [16] TANG P W, TAI C Y. Plasmonically enhanced enantioselective nanocolorimetry [J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(3): 637-644.
- [17] LINK S, EL-SAYED M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410-8426.
- [18] MAOZ B M, CHAIKIN Y, TESLER A B, et al. Amplification of chiroptical activity of chiral biomolecules by surface plasmons[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1203-1209.
- [19] SLOCIK J M, GOVOROV A O, NAIK R P. Plasmonic circular dichroism of peptide-functionalized gold nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 701-705.
- [20] TANG Y, COHEN A E. Enhanced enantioselectivity in excitation of chiral molecules by superchiral light[J]. *Science*, 2011, 332(6027): 333-336.
- [21] LINDELL I V, SIHVOLA A H, TRETAKOV S A, et al. Electromagnetic waves in chiral and bi-isotropic media [M]. Boston: Artech House, 1994.
- [22] ASHKIN A, DZIEDZIC J M, BJORKHOLM J E, et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles[J]. *Optical Letters*, 1986, 11(5): 288-290.
- [23] GRIER D G. A revolution in optical manipulation[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 810-816.
- [24] WANG S B, CHAN C T. Lateral optical force on chiral particles near a surface[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3307.
- [25] GOVOROV A O, FAN Zhiyuan, HERNANDEZ P, et al. Theory of circular dichroism of nanomaterials comprising chiral molecules and nanocrystals: plasmon enhancement, dipole interactions, and dielectric effects [J]. *Nano Letter*, 2010, 10(4): 1374-1382.
- [26] MAOZ B M, van der WEEGEN R V D, FAN Zhiyuan, et al. Plasmonic chiroptical response of silver nanoparticles interacting with chiral supramolecular assemblies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17807-17813.
- [27] TANG Yiqiao, COHEN A E. Optical chirality and its interaction with matter[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(16): 163901.
- [28] 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.
- [29] YOO S, PARK Q. Chiral light-matter interaction in optical resonators [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(20): 203003.
- [30] HENDRY E, MIKHAYLOVSKIY R V, BARRON L D, et al. Chiral electromagnetic fields generated by arrays of nanoslits[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3640-3644.
- [31] ABDULRAHMAN N A, FAN Zheng, TONOOKA T, et al. Induced chirality through electromagnetic coupling between chiral molecular layers and plasmonic nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 977-983.
- [32] LEE S, YOO S, PARK Q H. Microscopic origin of surface-enhanced circular dichroism [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(8): 2047-2052.
- [33] HOU Shuai, ZHANG Hui, YAN Jiao, et al. Plasmonic circular dichroism in side-by-side oligomers of gold nanorods:

- the influence of chiral molecule location and interparticle distance [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (12): 8187–8193.
- [34] GERARD V A, GUN'KO Y K, DEFRANCQ E, et al. Plasmon-induced response of oligonucleotide-conjugated metal nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(26): 7383–7385.
- [35] SHEN Xibo, ZHAN Pengfei, KUZYK A, et al. 3D plasmonic chiral colloids[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2077–2081.
- [36] LAN Xiang, ZHOU Xu, MCCARTHY L A, et al. DNA-enabled chiral gold nanoparticle-chromophore hybrid structure with resonant plasmon-exciton coupling gives unusual and strong circular dichroism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(49): 19336–19341.
- [37] LU Fang, TIAN Ye, LIU Mingzhao, et al. Discrete nanocubes as plasmonic reporters of molecular chirality[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3145–3151.
- [38] ZHANG Hui, GOVOROV A O. Giant circular dichroism of a molecule in a region of strong plasmon resonances between two neighboring gold nanocrystals[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(7): 075410.
- [39] NESTEROV M L, YIN Xinghui, SCHÄFERLING M, et al. The role of plasmon-generated near fields for enhanced circular dichroism spectroscopy[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(4): 578–583.
- [40] KNEER L M, ROLLER E M, BESTEIRO L V, et al. Circular dichroism of chiral molecules in DNA-assembled plasmonic hotspots[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9110–9115.
- [41] LIPKIN D M. Existence of a new conservation law in electromagnetic theory[J]. *Journal of Mathematical Physics*, 1964, 5 (5): 696–700.
- [42] GARCIA-ETXARRI A, DIONNE J A. Surface-enhanced circular dichroism spectroscopy mediated by nonchiral nanoantennas[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(23): 235409.
- [43] van KRUINING K C, CAMERON R P, GÖTTE J B. Superpositions of up to six plane waves without electric-field interference[J]. *Optica*, 2018, 5(9): 1091–1098.
- [44] HU Haifeng, GAN Qiaoqiang, ZHAN Qiwen. Nondiffracting superchiral optical needle for circular dichroism imaging of sparse subdiffraction objects[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(22): 223901.
- [45] RUI Guanghao, YING Xinyuan, ZOU Shuting, et al. Enhanced circular dichroism of sparse nanoobjects by localized superchiral optical field[J]. *Journal of Optics*, 2021, 23(6): 065002.
- [46] BIAGIONI P, HUANG J S, HECHT B. Nanoantennas for visible and infrared radiation [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(2): 024402.
- [47] AMENDOLA V, PILOT R, FRASCONI M, et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2017, 29(20): 203002.
- [48] 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.
- [49] SCHÄFERLING M, YIN Xinghui, ENGHETA N, et al. Helical plasmonic nanostructures as prototypical chiral near-field sources[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(6): 530–537.
- [50] TULLIUS R, KARIMULLAH A S, RODIER M, et al. “Superchiral” spectroscopy: detection of protein higher order hierarchical structure with chiral plasmonic nanostructures[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8380–8383.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] ZHAO Yang, ASKARPOUR A N, SUN Liuyang, et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14180.
- [54] GARCIA-GUIRADO J, SVEDENDAHL M, PUIGDOLLERS J, et al. Enantiomer-selective molecular sensing using racemic nanoplasmonic arrays[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10): 6279–6285.
- [55] GOERLITZER E S A, MOHAMMADI R, NECHAYEV S, et al. Chiral surface lattice resonances [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(22): 2001330.
- [56] GANSEL J K, THIEL M, RILL M S, et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer [J]. *Science*, 2009, 325(5947): 1513–1515.
- [57] HOU Y, LEUNG H M, CHAN C T, et al. Ultrabroadband optical superchirality in a 3D stacked-patch plasmonic metamaterial designed by two-step glancing angle deposition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(43): 7807–7816.
- [58] HERRER A, ZHANG Yinping, GERARD D, et al. Local optical chirality induced by near-field mode interference in achiral plasmonic metamolecules[J]. *Nano Letters*, 2019, 20(1): 509–516.
- [59] PETRONIJEVIC E, SANDOVAL E M, RAMEZANI M, et al. Extended chiro-optical near-field response of achiral

- plasmonic lattices[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(38): 23620–23627.
- [60] RUI Guanghao, HU Haifeng, SINGER M, et al. Symmetric meta-absorber-induced superchirality[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(21): 1901038.
- [61] TERAKAWA M, TAKEDA S, TANAKA Y, et al. Enhanced localized near field and scattered far field for surface nanophotonics applications[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2012, 36(1): 194–271.
- [62] HO C S, GARCIA-ETXARRI A, ZHAO Yang, et al. Enhancing enantioselective absorption using dielectric nanospheres [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(2): 197–203.
- [63] VESTLER D, ASSAF B M, MARKOVICH G. Enhancement of circular dichroism of a chiral material by dielectric nanospheres[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(8): 5017–5022.
- [64] MUN J, RHO J. Surface-enhanced circular dichroism by multipolar radiative coupling[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(12): 2856–2859.
- [65] 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.
- [66] GARCIA-GUIRADO J, SVEDENDAHL M, PUIGDOLLERS M, et al. Enhanced chiral sensing with dielectric nanoresonators[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(1): 585–591.
- [67] YAO Kan, LIU Yongmin. Enhancing circular dichroism by chiral hotspots in silicon nanocube dimers[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(18): 8779–8786.
- [68] ZHAO Xin, REINHARD B M. Switchable chiroptical hot-spots in silicon nanodisk dimers[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8): 1981–1989.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] YAO Kan, ZHENG Yuebing. 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.
- [72] PETRONIJEVIC E, CENTINI M, BELARDINI A, et al. Chiral near-field manipulation in Au-GaAs hybrid hexagonal nanowires[J]. *Optics Express*, 2017, 25(13): 14148–14157.
- [73] WANG Yongkai, WANG Qijing, WANG Qianying, et al. Dynamically adjustable-induced THz circular dichroism and biosensing application of symmetric silicon-graphene-metal composite nanostructures[J]. *Optical Express*, 2021, 29(6): 8087–8097.
- [74] MOHAMMADI E, TITTL A, TSAKMAKIDIS K L, et al. Dual nanoresonators for ultrasensitive chiral detection[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(6): 1754–1762.
- [75] SVOBODA K, BLOCK S M. Optical trapping of metallic Rayleigh particles[J]. *Optics Letters*, 1994, 19(13): 930–932.
- [76] RODGERS T, SHOJI S, SEKKAT Z, et al. Selective aggregation of single-walled carbon nanotubes using the large optical field gradient of a focused laser beam[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(12): 127402.
- [77] JAUFFRED L, RICHARDSON A C, ODDERSHEDE L B. Three-dimensional optical control of individual quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3376–3380.
- [78] BRZOBOHATÝ O, KARÁSEK V, ŠILER M, et al. Experimental demonstration of optical transport, sorting and self-arrangement using a “tractor beam” [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(3): 123–127.
- [79] CHEN Jun, NG J, LIN Zhifang, et al. Optical pulling force[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 531–534.
- [80] SHVEDOV V, DAVOYAN A R, HNATOVSKY C, et al. A long-range polarization-controlled optical tractor beam [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 846–850.
- [81] HANSEN P, ZHENG Yuxin, RYAN J, et al. Nano-optical conveyor belt, part I: theory[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 2965–2970.
- [82] KANG Zhiwei, LU Haifei, CHEN Jiajie, et al. Plasmonic graded nano-disks as nano-optical conveyor belt[J]. *Optics Express*, 2014, 22(16): 19567–19572.
- [83] CHAUMET P C, NIETO-VESPERINAS M. Time-averaged total force on a dipolar sphere in an electromagnetic field [J]. *Optics Letters*, 2000, 25(15): 1065–1067.
- [84] LAKHTAKIA A, VARADAN V K, VARADAN V V. Time-harmonic electromagnetic fields in chiral media [M]. Berlin: Springer, 1989.
- [85] YOKOTA M, HE S, TAKENAKA T. Scattering of a Hermite-Gaussian beam field by a chiral sphere[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, 18(7): 1681–1689.
- [86] CHAUMET P C, RAHMANI A. Electromagnetic force and torque on magnetic and negative-index scatterers[J]. *Optics Express*, 2009, 17(4): 2224–2234.
- [87] NIETO-VESPERINAS M, SÁENZ J J, GÓMEZ-MEDINA R, et al. Optical forces on small magnetodielectric particles

- [J]. *Optics Express*, 2010, 18(11): 11428–11443.
- [88] CHEN Huajin, WANG Neng, LU Wanli, et al. Tailoring azimuthal optical force on lossy chiral particles in Bessel beams [J]. *Physical Review A*, 2014, 90(4): 043850.
- [89] LI Manman, YAN Shaohui, ZHANG Yanan, et al. Optical sorting of small chiral particles by tightly focused vector beams [J]. *Physical Review A*, 2019, 99(3): 033825.
- [90] LIBERAL I, EDERRA I, GONZALO R, et al. Near-field electromagnetic trapping through curl-spin forces [J]. *Physical Review A*, 2013, 87(6): 063807.
- [91] JACKSON J D. *Classical electrodynamics* [M]. New Jersey: Wiley, 2013.
- [92] CHEN Huajin, LU Wanli, YU Xinning, et al. Optical torque on small chiral particles in generic optical fields [J]. *Optics Express*, 2017, 25(26): 32867–32878.
- [93] BLIOKH K Y, BEKSHAEV A Y, NORI F. Extraordinary momentum and spin in evanescent waves [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3300.
- [94] RUKHLENKO I, TEPLIAKOV N, BAIMURATOV A, et al. Completely chiral optical force for enantioseparation [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36884.
- [95] TKACHENKO G, BRASSELET E. Spin controlled optical radiation pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(3): 033605.
- [96] TKACHENKO G, BRASSELET E. Optofluidic sorting of material chirality by chiral light [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3577.
- [97] TKACHENKO G, BRASSELET E. Helicity-dependent three-dimensional optical trapping of chiral microparticles [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4491.
- [98] CHEN Huajin, LIANG Chenghua, LIU Shiyang, et al. Chirality sorting using two-wave-interference-induced lateral optical force [J]. *Physical Review A*, 2016, 93(5): 053833.
- [99] ZHANG Tianhang, MAHDY M R C, LIU Yongmin, et al. All-optical chirality-sensitive sorting via reversible lateral forces in interference fields [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4292–4300.
- [100] SHI Yuzhi, ZHU Tongtong, ZHANG Tianhang, et al. Chirality-assisted lateral momentum transfer for bidirectional enantioselective separation [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 2047–7538.
- [101] LI Ying, RUI Guanghao, ZHOU Sichao, et al. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles using a transverse optical needle field with a transverse spin [J]. *Optics Express*, 2020, 28(19): 27808–27822.
- [102] KRAVETS N, ALEKSANYAN A, BRASSELET E. Chiral optical Stern-Gerlach newtonian experiment [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(2): 024301.
- [103] PELLEGRINI G, FINAZZI M, CELEBRANO M, et al. Superchiral surface waves for all-optical enantiomer separation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(46): 28336–28342.
- [104] YING Xinyuan, RUI Guanghao, ZOU Shuting, et al. Synthesis of multiple longitudinal polarization vortex structures and its application in sorting chiral nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2021, 29(12): 19001–19014.
- [105] SMITH P W, ASHKIN A, TOMLINSON W J. Four-wave mixing in an artificial Kerr medium [J]. *Optics Letters*, 1981, 6(6): 284–286.
- [106] SALEH A A, DIONNE J A. Toward efficient optical trapping of sub-10-nm particles with coaxial plasmonic apertures [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5581–5586.
- [107] WANG K, SCHONBRUN E, STEINVURZEL P, et al. Trapping and rotating nanoparticles using a plasmonic nano-tweezer with an integrated heat sink [J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 469.
- [108] CHEN Chang, JUAN M L, LI Yi, et al. Enhanced optical trapping and arrangement of nano-objects in a plasmonic nanocavity [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 125–132.
- [109] PANG Yuanjie, Gordon R. Optical trapping of 12 nm dielectric spheres using double-nanoholes in a gold film [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9): 3763–3767.
- [110] YANG Xiaodong, LIU Yongmin, OULTON R F, et al. Optical forces in hybrid plasmonic waveguides [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 321–328.
- [111] JUAN M L, RIGHINI M, QUIDANT R. Plasmon nano-optical tweezers [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(6): 349–356.
- [112] ZHENG Zhigang, LU Yanqing, LI Quan. Photoprogrammable mesogenic soft helical architectures: a promising avenue toward future chiro-optics [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(41): 1905318.
- [113] 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.
- [114] SHOJI T, TSUBOI Y. Plasmonic optical tweezers toward molecular manipulation: tailoring plasmonic nanostructure, light source, and resonant trapping [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(17): 2957–2967.
- [115] KOTSIFAKI D G, CHORMAIC S N. Plasmonic optical tweezers based on nanostructures: fundamentals, advances and prospects [J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(7): 1227–1245.



- [116] SALEH A A E, SHEIKHOELISLAMI S, GASTELUM S, et al. Grating-flanked plasmonic coaxial apertures for efficient fiber optical tweezers[J]. *Optics Express*, 2016, 24(18): 20593-20603.
- [117] ALIZADEH M H, REINHARD B M. Enhanced optical chirality through locally excited surface plasmon polaritons[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(7): 942-949.
- [118] ALIZADEH M H, REINHARD B M. Transverse chiral optical forces by chiral surface plasmon polariton[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(12): 1780-1788.
- [119] CANAGUIER-DURAND A, GENET C. Plasmonic lateral forces on chiral spheres[J]. *Journal of Optics*, 2016, 18(1): 015007.
- [120] ZHAO Yang, SALEH A A, DIONNE J A. Enantioselective optical trapping of chiral nanoparticles with plasmonic tweezers[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(3): 304-309.
- [121] LIN Zhanhong, ZHANG Jiwei, HUANG J S. Plasmonic elliptical nanoholes for chiroptical analysis and enantioselective optical trapping[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(20): 9185-9192.
- [122] ZHANG Qiang, LI Junqing, LIU Xingguang. Optical lateral forces and torques induced by chiral surface-plasmon-polaritons and their potential applications in recognition and separation of chiral enantiomers [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(3): 1308-1314.
- [123] MIROSHNICHENKO A E, FLACH S, KIVSHAR Y S. Fano resonances in nanoscale structures [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(3): 2257-2298.
- [124] WU C, KHANIKAEV A B, ADATO R, et al. Fano-resonant asymmetric metamaterials for ultrasensitive spectroscopy and identification of molecular monolayers[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 69-75.
- [125] 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.
- [126] CAO Tun, QIU Yimei. Lateral sorting of chiral nanoparticles using Fano-enhanced chiral force in visible region [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(2): 566-574.
- [127] CAO Tun, MAO Libang, QIU Yimei, et al. Fano resonance in asymmetric plasmonic nanostructure: separation of sub-10 nm enantiomers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1801172.
- [128] JAHNG J, BROCIIOUS J, FISHMAN D A, et al. Gradient and scattering forces in photoinduced force microscopy[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(15): 155417.
- [129] JAHNG J, FISHMAN D A, PARK S, et al. Linear and nonlinear optical spectroscopy at the nanoscale with photoinduced force microscopy[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10): 2671-2679.
- [130] KAMANDI M, ALBOOYEH M, GUCLU C, et al. Enantiospecific detection of chiral nanosamples using photoinduced force[J]. *Physical Review A*, 2017, 8(6): 064010.
- [131] KAMANDI M, ALBOOYEH M, VEYSI M, et al. Unscrambling structured chirality with structured light at the nanoscale using photoinduced force[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(11): 4360-4370.
- [132] ZHAO Yang, SALEH A A, DE HAAR M AVAN, et al. Nanoscopic control and quantification of enantioselective optical forces[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(11): 1055-1059.
- [133] TULLIUS R, PLATT G W, KHORASHAD L K, et al. Superchiral plasmonic phase sensitivity for fingerprinting of protein interface structure[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12049-12056.
- [134] KELLY C, TULLIUS R, LAPTHORN A J, et al. Chiral plasmonic fields probe structural order of biointerfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*[J]. 2018, 140(27): 8509-8517.
- [135] RODIER M, KEIJZER C, MILNER J, et al. Probing specificity of protein-protein interactions with chiral plasmonic nanostructures[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(20): 6105-6111.
- [136] MA Wei, KUANG Hua, XU Liguang, et al. Attomolar DNA detection with chiral nanorod assemblies[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2689.
- [137] ZHAO Yang, ASKARPOUR A N, SUN Liuyang, et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14180.
- [138] RUI Guanghao, ZOU Shuting, GU Bing, et al. Surface-enhanced circular dichroism by localized superchiral hotspots in dielectric dimer array metasurface[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(4): 2199-2206.
- [139] ZHOU Jiangfeng, DONG Jianfeng, WANG Bingnan, et al. Negative refractive index due to chirality [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(12): 121104.
- [140] XIONG Xiang, SUN Weihua, BAO Yongjun, et al. Construction of a chiral metamaterial with a U-shaped resonator assembly[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(7): 075119.
- [141] JIANG Shangchi, XIONG Xiang, HU Yuansheng, et al. High-efficiency generation of circularly polarized light via symmetry-induced anomalous reflection[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(12): 125421.

## Nanophotonic Methods for Chiral Sensing and Characterization (Invited)

RUI Guanghao<sup>1,2</sup>, ZHAN Qiwen<sup>1</sup>

(1 School of Optical-electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2 Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Chirality is a geometrical property where an object can not be superposed onto its mirror image via either a translational or a rotational operation. Since this type of symmetry is much harder to be maintained than to be broken, chirality exists widely in various macroscopic and microscopic structures. For example, proteins and nucleic acids are built of chiral amino acids and chiral sugar. In addition, DNA double helix, sugar, quartz, cholesteric liquid crystals and biomolecules are also chiral structures. Although molecules with different handedness have the same chemical construction, usually they would possess distinct chemical behaviors. Consequently, as an essential attribute of organism, the chiral representation of matter is of great significance in the fields of pharmacology, toxicology and pharmacodynamics. When electromagnetic wave interacts with chiral materials, special optical activity phenomena will appear, such as optical rotation, circular dichroism, and chiral optical force, which become a powerful tool for material chirality detection. Since the size of chiral molecule is much smaller than the wavelength of excitation light, the chiroptical effect of molecule itself is usually very weak, which greatly limits the accuracy of detection scheme. In recent years, the progress of nanophotonic technology is expected to enhance the weak chiral optical effect between light and matter at nanoscale, making it possible to detect chirality with high sensitivity and resolution. In this paper, the developments of chiral detection technology in recent years are reviewed, which focus on the micro/nano structure based enhanced circular dichroism and optical force effect. Besides, the corresponding applications are discussed. The mechanisms of chirality sensing for various nanophotonic platforms and outlined recent advances and future opportunities of major approaches for biosensing applications are reviewed. Firstly, the microscopic origin of surface-enhanced circular dichroism, as well as the theory of superchiral near-field generation in dielectric and plasmonic substrates are discussed. Secondly, the theory and mechanistic concept of plasmon-coupled circular dichroism in plasmonic nanoparticles, as well as the examples of hotspot-enhanced plasmon-coupled circular dichroism for biosensing applications are reviewed. Thirdly, the use of chiral and achiral plasmonic and dielectric nanoantennas, as well as plasmonic – dielectric hybrid systems for enhancing the optical chirality of biomolecules are reviewed. Fourthly, the theory of the optical force exerted on chiral nanoparticle is introduced. The optical sorting of chiral material with the use of the lateral optical force of complex optical field, the enhanced chiral optical force of plasmonic nanostructure, as well as the characterization of structured chirality using photoinduced force microscopy are reviewed. Finally, the future perspective of this rapidly developing field is presented at the end of this paper.

**Key words:** Applied optics; Nanophotonics; Chirality sensing; Enhanced circular dichroism; Optical tweezers

**OCIS Codes:** 160.1585; 280.1415; 310.6628; 260.5430; 350.4855