表面增强的手性分子光谱研究进展

张慧珍, 张蔚暄, 侯赛赛, 王荣瑶, 张向东*

北京理工大学物理学院, 北京 100081

*联系人, E-mail: zhangxd@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-04-28; 接受日期: 2020-06-18; 网络出版日期: 2020-08-11

国家自然科学基金(编号: 91850205, 11574030, 11174033)资助项目

摘要 手性普遍存在于自然界中, 分子的手性直接决定了其物理和化学性质. 分子手性的有效探测和表征对制药、化工、生物工程等领域的发展至关重要. 现有的手性探测手段普遍具有信号小、抗噪声能力弱的缺点. 如何实现快速敏感的分子手性探测是一个重要的问题. 表面增强的光谱探测技术可以利用合理设计的微纳结构实现强的局域电磁场, 进而增强分子与光的手性相互作用, 从而有效提高手性分子检测灵敏度. 近些年, 人们在这方面进行了很多研究, 在圆二色谱(CD谱)、振动圆二色谱(VCD谱)以及拉曼光活性谱(ROA谱)增强方面取得了一系列研究成果. 本文主要从金属和介电微纳结构两方面介绍了表面增强的CD谱、VCD谱、ROA谱探测技术. 金属微纳结构可以产生局域等离子共振, 在其微纳结构附近诱导出超手征场, 从而增强手性分子与金属微纳结构表面近场的相互作用, 提高分子手性检测的灵敏度. 而介电材料不仅支持电多极共振, 同时还支持磁多极共振, 使得其结构表面可以产生符号均匀的超手征场, 十分有利于分子手性的探测. 此外, 介电结构在进行手性检测时产生的热量更小, 在手性增强方面有非常重要的应用. 表面增强的光谱探测技术在分子手性信号增强方面的优越表现, 有望实现手性分子的超敏检测, 从而解决现有手性检测方面的难题.

关键词 手性, 表面增强, 圆二色谱(CD谱), 振动圆二色谱(VCD谱), 拉曼光活性谱(ROA谱)

PACS: 11.30.Rd, 73.20.Mf, 33.55.Ad, 78.30.-j, 87.64.Je

1 引言

手性(Chirality), 源于希腊语($\chi\epsilon\lambda\rho$), 指物体的镜像与自身不重合的性质^[1]. 自然界中很多分子都具有手性, 分子的手性决定了它们的物理和化学性质^[2]. 因此, 手性对应物分子的有效探测和表征对制药、生物化学等领域的发展至关重要. 经过多年研究, 人们已发展出了许多手性分子的探测方法, 目前常用的手性

检测方法主要有圆二色谱(Circular Dichroism, CD)^[3]、振动圆二色谱(Vibrational Circular Dichroism, VCD)以及拉曼光活性谱(Raman Optical Activity, ROA)等^[4-7]. 它们都是基于近场电磁场与手性分子的相互作用来实现探测的. CD谱检测方法利用的是手性分子中电子在不同能级间跃迁时对左旋和右旋圆偏振光的吸收率不同, CD信号即定义为手性分子对等强度的左旋和右旋圆偏振光的吸收差. VCD谱测量的是在

引用格式: 张慧珍, 张蔚暄, 侯赛赛, 等. 表面增强的手性分子光谱研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 090004

Zhang H Z, Zhang W X, Hou S S, et al. Recent research progress on surface-enhanced spectra of chiral molecules (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 090004, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0154

圆偏振光照射下, 手性分子在振动或转动能级间跃迁时对左旋及右旋圆偏振光的吸收差. 而ROA谱是基于手性分子的拉曼散射, 测量的是入射光照射到分子上发生拉曼散射时散射光的能量差.

由于单个分子的几何尺寸与光波长比很小, 与入射光相互作用产生的信号很小, 以上测量方法都存在信号小、噪声大的缺点. 要得到较大的手性信号往往需要较高的样品浓度和纯度, 以及较长的测量时间. 而实际测量中人们经常需要对纳克甚至皮克量级的样品进行检测, 这就大大限制了现有检测方法的应用范围. 因此, 如何提高分子手性探测灵敏度成为近些年科学研究的前沿热点.

表面增强的光谱探测是一种提高分子手性检测灵敏度的有效方法. 通过合理设计的微纳结构, 使它们支持等离激元共振、米散射共振以及回音壁共振等光学共振, 增强微纳结构表面电磁场强度, 使手性分子与光的作用强度增加, 从而提高分子手性信号检测灵敏度, 有利于解决现有分子手性检测方面的难题. 近年来国际上多个课题组(包括北京理工大学课题组)在这方面做了大量研究, 取得了一系列研究成果. 本文综述了表面增强的光谱探测技术在CD, VCD以及ROA谱增强方面理论和实验研究进展, 并对相关方向进行了展望.

2 表面增强的手性分子CD谱

通过测量分子的CD信号随波长的变化即可得到分子的CD谱. CD谱的强度依赖于分子的构型(Conformation). 通过分析分子的CD谱, 不仅可以判定分子的手性, 还可以得到分子的结构和立体化学(Stereochemistry)信息. 目前, CD谱已被广泛地应用到蛋白质、核酸等分子的二级及三级结构分析. 最近, 研究显示利用合理设计的微纳结构可获得增强的手性分子CD谱. 下面我们从表面增强的手性分子CD谱理论、金属等离激元共振诱导的手性分子CD谱增强以及基于介电微纳结构的手性分子CD谱增强三个方面介绍最近的研究进展.

2.1 手性分子和纳米结构复合体系CD理论描述

2008年, Markovich课题组^[8]开展了一项研究, 将具有手性荧光发色团的分子附着于银纳米颗粒表面, 测量分子的CD信号, 并将测量结果与纯分子CD信号

进行比较, 发现该体系的CD信号得到了两个数量级的增强. 为了解释这一实验现象, Govorov等人^[9,10]给出了激子-等离激元相互作用理论. 根据他们的半经典-半量子理论, 可以预测, 对于由分子和金属纳米球组成的系统, 当分子的吸收频率与金属的表面等离激元共振频率重合时, 系统CD信号会有3倍的提升; 同时, 对于分子吸收频率与金属纳米球等离激元共振频率不重合的情况, 除了在分子原先的吸收峰附近存在CD信号峰, 在纳米颗粒等离激元共振峰附近, 也会出现一个诱导的CD信号峰. 这种诱导CD的出现对手性分子探测谱的发展意义重大, 它使我们在可见光波段也可以探测到分子的手性信息. 但是Govorov等人发展出的理论仅适用于单分子和一个或两个纳米球组成的复合系统, 对于多个纳米颗粒和手性分子组成的复合系统无能为力. 最近北京理工大学张向东课题组^[11,12]发展出了多重散射和T矩阵方法, 能准确计算多个纳米颗粒-手性分子复合系统的CD谱. 这些理论的基本思想是将手性分子视为点状二能级系统, 求解纳米颗粒散射场下分子量子态主方程. 如图1(a)所示的手性分子-纳米颗粒复合系统, 整个系统被圆偏振光 $\mathbf{E}_0(\omega)$ 照射. 对于这样的体系, 在不考虑振动能级情况下, 决定分子量子态的主方程可表示为

$$\hbar \frac{\partial \rho_{ij}^{\kappa}}{\partial t} = i[\hat{\rho}^{\kappa}, \hat{H}^{\kappa}]_{ij} - \Gamma_{ij}^{\kappa}(\rho), \quad (1)$$

这里, $\hat{H}^{\kappa} = \hat{H}_0^{\kappa} + \hat{H}_1^{\kappa}$ 为系统中第 κ 个分子的哈密顿量($\kappa = 1, 2, \dots$), $\hat{\rho}^{\kappa}$ 为密度算符, $\rho_{21}^{\kappa} = \sigma_{21}^{\kappa} e^{-i\omega t}$ 为密度算符的矩阵元. $\hat{H}_0^{\kappa}$ 决定了第 κ 个分子内部的能级结构, $\hat{H}_1^{\kappa} = -\hat{\mu}^{\kappa} \cdot \mathbf{E}_T - \hat{m}^{\kappa} \cdot \mathbf{B}_T$ 为光与物质之间的相互作用算符. $\mathbf{E}_T = \mathbf{E}_{\text{tot}} e^{-i\omega t} + \mathbf{E}_{\text{tot}}^* e^{i\omega t}$ 且 $\mathbf{B}_T = \mathbf{B}_{\text{tot}} e^{-i\omega t} + \mathbf{B}_{\text{tot}}^* e^{i\omega t}$, 分别为作用在分子所处位置处的电场和磁场. $\hat{\mu}^{\kappa} = e \mathbf{r}^{\kappa}$ 和 $\hat{m}^{\kappa} = e \mathbf{r}^{\kappa} \times \mathbf{p}^{\kappa} / 2m_e$ 为分子的电偶极算符和磁偶极算符. $\Gamma_{ij}^{\kappa}(\rho)$ 为弛豫算符, 描述了分子的唯象阻尼, 对于二能级体系, 它的表达式为 $\Gamma_{11}^{\kappa}(\rho^{\kappa}) = -\Gamma_{22}^{\kappa}(\rho^{\kappa}) = -\gamma_{22} \rho_{22}^{\kappa}$, $\Gamma_{12}^{\kappa}(\rho) = \gamma_{21} \rho_{12}^{\kappa}$ 和 $\Gamma_{21}^{\kappa}(\rho) = \gamma_{21} \rho_{21}^{\kappa}$. 特别的, 系统总的电场满足 $\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}' + \mathbf{E}_{ds}^{\kappa} + \mathbf{E}_{ds}^{\kappa'}$, 且 $\mathbf{E}' = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_s$. $\mathbf{E}_0$ 为入射电磁波的电场, $\mathbf{E}_s$ 为纳米颗粒对入射平面波的散射场, $\mathbf{E}_{ds}^{\kappa}$ 为纳米颗粒对第 κ 个分子辐射波的散射, 分子 κ 具有偶极矩 $d_{\text{mol}}^{\kappa} = \text{Tr}(\hat{\rho}^{\kappa} \hat{\mu}^{\kappa}) = d_{\kappa} e^{-i\omega t} + d_{\kappa}^* e^{i\omega t}$, 其中 $d_{\kappa} = \sigma_{21}^{\kappa} \mu_{12}^{\kappa}$.

图 1 (网络版彩图) (a) 手性分子-纳米颗粒混合系统示意图, 体系中包含两个手性分子和一些任意形状的纳米颗粒. 整个体系被圆偏振光照射; $\mathbf{r}_1$ 和 $\mathbf{r}_2$ 为分子的位置矢量; $\mathbf{R}_i$ 为第 i 个纳米球的位置矢量^[12]. (b) 手性分子-纳米颗粒混合系统量子跃迁示意图. 垂直(水平)实线箭头代表光(库仑相互作用)引起的跃迁. 垂直的虚线箭头代表弛豫过程

Figure 1 (Color online) (a) Geometry and coordinate of a hybrid system consisting of two molecules and a finite cluster with arbitrarily disposed objects. The system is scattered by an incident polarized light; $\mathbf{r}_1$ and $\mathbf{r}_2$ are position vectors of molecule 1 and 2, respectively; $\mathbf{R}_i$ represents the position of the i_{th} disposed object [12]. (b) Quantum transitions in the system. The solid vertical/horizontal arrows represent light/Coulomb-induced transitions. The dotted vertical arrows are the relaxation processes.

根据圆二色谱的定义, 上述系统的CD被定义为当光照射系统时, 系统对左旋和右旋圆偏振光的吸收差^[9,10]:

$$CD = \langle Q_+ - Q_- \rangle_\Omega, \quad (2)$$

其中, $\langle \dots \rangle_\Omega$ 表示对方向角求平均, 它不能被忽略, 因为所考虑的系统处于溶液中, 为随机取向. $\langle Q_+ \rangle$ 和 $\langle Q_- \rangle$ 分别代表系统对左旋偏振光和右旋偏振光的吸收. $Q_\pm = Q_{mol\pm} + Q_{NP\pm}$, 其中 $Q_{mol\pm}$ 和 $Q_{NP\pm}$ 分别为分子和纳米颗粒对圆偏振光的吸收. 由此, 分子的CD可被分为两部分:

$$CD_{total} = CD_{mol} + CD_{NP}, \quad (3)$$

其中, $CD_{mol} = \langle Q_{mol+} - Q_{mol-} \rangle_\Omega$ 为分子产生的CD信号, $CD_{NP} = \langle Q_{NP+} - Q_{NP-} \rangle_\Omega$ 为纳米颗粒产生的信号. 对于 CD_{mol} , 在旋波近似下通过求解量子态的主方程可以获得^[11,12]. 而 CD_{NP} 主要来自于三项: $CD_{NP} = CD_{NP-DF} + CD_{NP-DD} + CD_{NP-FF}$, 它们全部由纳米颗粒内部的手性电流决定. 实际上纯纳米颗粒内部是不存在手性极化的, 但有手性分子附着时, 手性分子和纳米颗粒内电子会产生库仑相互作用, 如图1(b)所示, 纳米颗粒内部会被诱导出极化手性. 其中 CD_{NP-DF} 和 CD_{NP-DD} 分别为由手性分子的电偶极子和磁偶极子导致的纳米颗粒手性信号, 而 CD_{NP-FF} 由在入射光照射下不同纳米颗粒之间的

多极相互作用导致. 通过对文献[9,10]中的公式进行扩展, 我们可以求出 CD_{NP-DF} 和 CD_{NP-DD} 的表达式^[10]. CD_{NP-FF} 与纳米颗粒的空间排布相关, 即结构手性. 在长波近似下, 这项产生的CD信号为0. 一般情况下, 对于这部分信号, 我们只能用全波模拟进行求解.

2.2 金属微纳结构等离激元共振诱导的手性分子CD谱增强

金属微纳结构支持的表面等离激元共振, 可以显著增强结构表面的电磁场强度, 使光与手性分子作用强度大大增加, 从而增强手性分子的CD谱. 近年来人们针对金属微纳结构等离激元共振对分子CD信号的增强进行了很多研究, 我们分别从理论以及实验两方面对近期的研究工作展开介绍.

2.2.1 金属纳米颗粒诱导的手性分子CD谱增强的理论结果

根据上述介绍的理论, 可以设计出金属纳米结构使得手性分子的CD信号得到极大增强. 比如, 当两个金属颗粒互相靠近时, 它们的本征模式会发生杂化^[13], 形成耦合等离激元共振, 对于其中一些耦合等离激元共振模式, 在纳米颗粒间隙处电磁场会显著增强, 形成热点(Hotspot). 在热点处放置手性分子, 系统CD信号通常会得到强烈的提升, 其CD增强效果远高于单个金属纳米颗粒^[14]. 图2显示的是北京理工大学张向东课题组Liu等人^[11]用多重散射方法计算的金属纳米球团簇与手性分子的相互作用以及体系的CD谱. 其中图2(a)所示为金纳米球二聚体与手性分子复合体系的CD谱, 该系统在分子的吸收峰(300 nm)和等离激元共振峰(520 nm)附近都出现了CD信号增强. 如果分别在 $d_2=2$ nm 以及 $d_2=1.5$ nm 处 (d_2 为小金球与分子的距离) 放置一个半径为4 nm的小金球, 如图2(b)和(c)所示, 金纳米团簇的CD信号(CD_{NP} , 图中红线所示)几乎没发生变化, 但手性分子的CD信号(CD_{mol} , 图中黑线所示)在300 nm处极大增强, 从而使总CD信号在300 nm处出现了极大增强. 当 $d_2=2$ nm 时, 体系CD信号增强了10倍, 而当 $d_2=1.5$ nm 时, 体系CD信号增强了40倍. 这种CD的增强现象与体系的对称性有关, 在与第三个小球对称的位置放入第四个小金球, 体系的CD增强效果将消失. 通过计算3个金纳米球以及4个金纳米球体系的电场分布可以发现, 对于4个金球的体系, 其分子所处位

图 2 (网络版彩图) (a) 金二聚体与分子组合形成的复合系统 CD 信号随波长的变化, 金球直径 17.5 nm, 间距 4 nm. (b) 在金二聚体系统基础上, 在与分子距离 $d_2=2$ nm 的位置加入第三个小球系统的 CD 信号随波长的变化. (c) 在与分子距离 $d_2=1.5$ nm 位置加入第三个小球系统的 CD 信号随波长的变化. 插图中 $\theta=\pi/3$ 代表分子偶极矩与 y 轴的夹角. (d) 金纳米球系统的消光截面分布^[11]

Figure 2 (Color online) (a) Calculated CD signals as a function of wavelengths for molecule-NP complexes with two spheres; (b) calculated CD signals as a function of wavelengths for two large spheres and one small sphere with $d_2=2$ nm; (c) calculated CD signals as a function of wavelengths for two large spheres and one small sphere with $d_2=1.5$ nm. Here d_2 represents the distance between the molecule and small sphere, and $d_1=4$ nm is the distance between two large spheres. The radii of two large Au spheres are taken as 17.5 nm, the radius for small Au sphere is 4 nm. In inset, $\theta=\pi/3$ represents the angle between the orientation of molecular dipole and y axis. (d) Calculated extinctions of Au NPs [11].

置的电场并不小于 3 个金球体系的电场, 但是两个系统有效偶极矩的 y 分量差别很大, 3 个金球的体系在 300 nm 波长处有效偶极矩 y 分量出现了极大的提高, 这是该体系 CD 信号产生较大增强的根本原因^[11].

金属纳米颗粒可以显著增强分子的手性信号, 但

是需要注意的是, 由于分子-金属纳米颗粒复合体系中纳米颗粒产生的手性信号 CD_{NP} 包含纳米颗粒空间手性排布的贡献 CD_{NP-FF} , 当 CD_{NP-FF} 远大于分子诱导所产生的信号时, 系统总的 CD 信号虽然得到增强, 但是很难反映手性分子的信息. 北京理工大学张向东课题组 Wu 等人^[12] 基于 T-矩阵方法研究了银纳米颗粒由于旋转和位移导致的结构 CD 信号 (CD_{NP-FF}). 如图 3 所示为银纳米椭球二聚体相对旋转产生的结构手性信号. 如图 3(a) 所示为长轴 $a=10$ nm, 短轴 $b=9$ nm 的两个银纳米椭球相对旋转产生的结构手性 CD_{NP-FF} 随波长的变化, 两个椭球之间的距离为 2 nm, 两个椭球长轴之间的夹角为 α_p , 黑色、红色、蓝色实线分别对应 $\alpha_p=0.01^\circ$, 0.02° 和 0.05° 时的情况. 随着 α_p 的增加, 系统的结构手性逐渐变大, CD_{NP-FF} 也随之变大. 当 $\alpha_p=0.05^\circ$ 时, CD_{NP-FF} 可以达到 $1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 远大于分子诱导的手性信号. 如图 3(b) 所示为固定 $\alpha_p=0.01^\circ$ 时, 具有不同长短轴比值的椭球体系的 CD 信号随波长的变化. 椭球短轴长度固定为 $b=9$ nm, 从图中可以看出, 随着长轴长度的增加, CD_{NP-FF} 逐渐变大, 同样远大于分子诱导的手性信号. 因此, 当结构手性的信号峰与分子诱导的手性信号峰重合时, 体系总的 CD 信号将不能反映分子的手性信息, 减小结构手性对总的 CD 信号的贡献是实现基于等离激元共振的手性分子超敏探测的关键^[15].

2.2.2 实验观察金属纳米团簇诱导的手性分子 CD 信号的增强

前面已提到实验上比较早的一个金属纳米团簇对手性分子 CD 信号增强的工作是 Markovich 课题组^[8] 于 2008 年完成的. 该实验中附着于银纳米颗粒表面的手性分子吸收峰频率与银纳米颗粒等离激元共振峰重合, 体系 CD 信号相比纯分子的 CD 信号得到了两个数量级的提升. 这种由金属纳米颗粒等离激元共振增强的 CD 信号强度与分子吸收峰频率和纳米颗粒等离激元共振频率差有关, 正比于 $1/(\omega_0 - \omega_{\text{plasmon}})$, ω_0 及 ω_{plasmon} 分别代表分子的吸收峰频率以及金属纳米颗粒的等离激元共振频率^[10]. 类似的实验很多, 一般来说, 当等离激元共振频率与分子吸收峰重合或接近时, 测得的分子 CD 信号强烈增强^[16-19], 但是对于更普遍存在的情况——分子吸收频率与等离激元共振频率不重合时, 实验上测得的分子 CD 信号增强效果普遍较弱^[20-25]. 北京理工大学张向东课题组 Wang 等人^[26,27] 在

图 3 (网络版彩图) (a) 银纳米椭球二聚体结构手性 CD_{NP-FF} 随波长的变化关系。其中纳米椭球长径为10 nm, 短径9 nm, 两个椭球长轴之间夹角为 α_p , 椭球之间距离2 nm。 (b) 不同长轴的银纳米椭球二聚体结构手性信号随波长的变化关系及其消光光谱。银纳米椭球的短轴固定为9 nm, 长轴之间的夹角 α_p 固定为 0.01° , 银纳米椭球之间的距离为2 nm^[12]

Figure 3 (Color online) (a) Calculated CD_{NP-FF} as a function of wavelength for a dimer of two silver spheroids with long axis $a=10$ nm and two short axis $b=9$ nm for various angles (α_p) of long axis orientation of one spheroid. (b) Corresponding CD_{NP-FF} for various lengths of long axes of spheroids with $\alpha_p=0.01^\circ$. Calculated extinctions for the corresponding dimer are shown. The separation between spheroids is 2 nm [12].

实验上以手性分子半胱氨酸(Cysteine)为媒介, 用自组装的方法制备了线型排列的金纳米颗粒团簇结构, 并在分子吸收频率与等离激元共振频率不重合的情况下, 使分子的CD信号得到了2个数量级的提升。

图4(a)为实验上制备的线型排列的金三聚体结构示意图, 半胱氨酸分子位于纳米团簇热点处, 以左手以及右手半胱氨酸为链接形成的金纳米团簇分别被称为L-GNSs以及D-GNSs。图4(b)和(c)为线型排列的金纳米团簇结构的扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)图像, 图4(d)为金纳米颗粒团簇的表面拉曼增强光谱, 从图中可以看到半胱氨酸被增强的Au-S键以及C-S键特征峰, 其增强因子为 10^5 , 与以往文献报道相同, 证明了在热点处以半胱氨酸为链接的线型金纳米团簇的成功制备。

图5(a)所示为L-GNSs及R-GNSs以及分立的金纳

图 4 (网络版彩图) (a) 以半胱氨酸为媒介的金线型三聚体纳米颗粒团簇结构示意图。 (b) D-GNSs团簇的SEM图像。 (c) D-GNSs团簇的TEM图像。 (d) L-GNSs以及D-GNSs溶液的表面拉曼增强光谱^[26]

Figure 4 (Color online) (a) Schematics showing Cys-mediated linear assembly of GNSs into a trimer. SEM (b) and TEM (c) images acquired from the D-GNSs clusters, respectively. (d) SERS spectra from the L-GNSs and D-GNSs clusters in solution phase [26].

米颗粒系统的消光光谱, 相比于分立的金纳米颗粒系统(图5(a)蓝线所示), 除了在520 nm处的等离激元共振峰外, L-GNSs及R-GNSs系统在750 nm处出现新的等离激元共振峰(如图5(a)中红线和黑线所示)。与此同时, L-GNSs及R-GNSs系统的CD谱得到了强烈增强(如图5(b)红线和黑线所示), 而分立的金纳米颗粒溶液没有CD信号(如图5(b)蓝线所示), 说明这种增强的CD信号与热点处的半胱氨酸分子有关。

如图6(a)所示, 线型金纳米颗粒团簇使半胱氨酸分子的CD信号得到了两个数量级的提升, 从而可以检测极低浓度($9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$)的半胱氨酸分子CD信号。此外, 如图6(b)所示, 体系的CD信号强度随手征异构体的比例线性变化, 说明与传统的CD测量类似, 等离子体增强的CD也可以用来测量手征异构体的组分含量。

2.2.3 热点(Hotspot)处超手征场及其与分子的相互作用

如前所述, 当分子被放置于金属纳米颗粒hotspot处时, 首先, 分子本身的手性信号会被放大, 同时, 分

图 5 (网络版彩图) 分立的金纳米颗粒(蓝线)以及半胱氨酸分子浓度为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 的 L-GNSs(黑线)和 R-GNSs(红线)的消光光谱(a)及 CD 谱(b)^[26]

Figure 5 (Color online) Vis/NIR extinction spectra (a) and corresponding CD spectra (b) from the isolated GNSs (blue solid line) without addition of Cys linkers and the L-GNSs (black solid line) and D-GNSs (red solid line) clusters formed with the addition of $\sim 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ L- and D-cyslinkers, respectively [26].

图 6 (网络版彩图) (a) 浓度为 $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的 L(黑线)以及 R(红线)半胱氨酸分子等离子体增强的互为镜像的 CD 信号. (b) 在 700 以及 790 nm 波长处 CD 信号与分子纯度的线性关系, 分子纯度定义为分子浓度固定为 $9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 时, 手征异构体的百分含量(L-半胱氨酸:R-半胱氨酸)^[26]

Figure 6 (Color online) (a) Mirror-image of the plasmonic CD responses in the probe of L-Cys (black solid line) and D-Cys (red solid line) molecules at the concentration of $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. (b) Linear correlation between the chiral purity of Cys molecules and the peak/valley intensities of the induced plasmonic CD bands measured at $\sim 700 \text{ nm}$ (black scatters) and $\sim 790 \text{ nm}$ (red scatters), respectively. The chiral purity is defined as the enantiomeric percentage (L-isomer:D-isomer) in the mixture of the Cys molecules with a fixed concentration at $9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ [26].

子会在金属纳米颗粒内部诱导出手性电流, 使得纳米颗粒也可以产生手性信号, 该诱导的手性信号会在等离激元共振峰附近被显著地放大. 这两方面同时作用从而使系统的手性信号得到增强. 开始人们一致认为这是由于hotspot处场强的增强引起的, 但实际上热点处分子手性信号的增强本质起源并不是场强的增强. 从图5(b)可以看出, 在黑线以及红线的交叉点处, CD信号为0, 然而此频率正处于系统等离激元共振峰位置处(图5(a)), 局域场很强, 因此, 分子手性信号的增强并不是由于场强的增强引起的. 实际上热点处分子手性信

号的增强与手征场大小直接相关. 手征场可以表示为 $C = \frac{\epsilon}{2} \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{2u} \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})$ ^[28], 其中 ϵ 和 μ 真空中的介电常数和磁导率, $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{B}$ 分别代表局域的电场和磁场, 它代表了场的手征特性.

北京理工大学张向东课题组Liu等人^[29]通过严格的多重散射方法证明了非手性的金纳米颗粒系统热点处存在巨大的超手征场, 并且发现系统CD谱的幅值和正负与手征场完全一一对应, 也就是系统CD信号增强大小是由手征场决定的. 如图7所示为金纳米球二聚体与分子组成的复合系统的CD谱、消光谱及超手征场随波长的变化, 以及热点处电场和光学手性密度分布. 对比图7(a)和(b), 可以看出, 体系CD光谱的峰/谷与其消光光谱并没有很好的对应关系. 例如, 波长520 nm (4点)处, 是体系的等离激元共振峰峰位, 但此波长处体系CD信号却接近于0. 而体系的手征场大小与CD信号总是一一对应. 图7中间以及右图为体系在A, B, C三点处的电场强度以及光学手性密度分布, 对比这三点处的电场以及光学手性密度可以看出, CD信号与场强大小没有必然的对应关系, 但是与超手征场的大小、正负一一对应. 因此, 等离子体热点场中近场光学手性密度, 而不是电场强度大小, 是体系CD信号的决定性因素.

这可以很好地解释图5中的实验结果^[26]. 对于以L型半胱氨酸为媒介的线型金纳米颗粒团簇, 如图8(a)所示为实验上分子浓度为 $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 时的CD谱, 图8(c)为相应的消光光谱. 对比图8(a)和(c)可以看出, 在等离激元共振峰位置, 系统的CD信号几乎为0. 由于实验中线型金属纳米团簇主要为三聚体, 图8(b)为理论计算的三聚体线型金纳米团簇理论的CD谱, 图8(d)为相应的超手征场. 对比图8(a)和(b)可以看出, 理论计算基本可以重复实验结果, 证明了理论计算结果的可靠性. 对比体系的超手征场(图8(b))与CD信号(图8(d)), 可以看到体系CD信号的大小和正负与手征场一一对应, 热点处的手征场增强是CD信号得到增强的本质原因.

2.2.4 分子电四极矩引起的巨手征光学效应

如前所述, 在对分子手性信号增强的理论研究中, 人们往往将手性分子视为电偶极子和磁偶极子的组合, 而忽略分子电四极矩与光的相互作用, 这在很多情

图 7 (网络版彩图)半径10 nm, 间距1 nm的金纳米球二聚体与分子复合体系的CD信号(a), 消光截面(b), 手征场(c)随波长变化关系. $A-E$, $B-E$, $C-E$ 代表体系在左旋圆偏振光入射时(入射方向沿 x 轴), (a)中 A , B , C 三点处在 yz 平面上的电场分布, $A-C_h$, $B-C_h$, $C-C_h$ 分别代表相应的光学手性分布. 插图是热点处分子偶极矩的位置以及取向^[29]

Figure 7 (Color online) (a) Calculated circular dichroism (CD) signals as a function of wavelengths for molecule-Au-dimer complexes with $d=1.0$ nm. The radii of the two Au spheres are taken as 10.0 nm. (b) The corresponding extinction spectrum. (c) The superchiral fields. Panels $A-E$, $B-E$ and $C-E$ represent the spatial profiles of the electric field amplitudes in the yz -plane at the A , B and C points as marked in figure (a), when excited by left-handed circularly polarized light in x axis. Panels $A-C_h$, $B-C_h$ and $C-C_h$ are the corresponding optical chiralities. Insets show the position and orientation of a molecular dipole at a plasmonic hotspot ^[29].

况下并不可取. 北京理工大学张向东课题组Wu等人^[30]用T-矩阵方法计算了分子电四极矩对分子-银纳米颗粒复合体系CD信号的贡献, 计算发现当有确定取向的手性分子被放置于纳米二聚体结构“热点”时, 分子电四极矩对CD信号的贡献比电偶/磁偶极矩贡献高两个数量级, 分子电四极矩对CD信号的贡献不可忽略.

如图9(a)所示为银纳米球二聚体与单个手性分子复合体系示意图, 分子位于坐标原点, 被看成点状二能级体系, 其电偶极矩与银纳米球二聚体系统旋转对称轴垂直. 图9(b)中红线表示分子电偶极子与磁偶极子相互作用引起的CD信号(CD(ED-MD)), 蓝线表示分子电四极矩的贡献(CD(ED-EQ)). 从图中可以看出, 电四极矩引起的CD信号相比于偶极矩要大得多, 尤其在波长为398 nm时, CD(ED-EQ)达到了CD(ED-MD)的1000

倍. 另外, 对于分子的大部分取向, 分子的电四极矩都会起关键作用.

CD(ED-EQ)的大小与系统的对称性紧密相关. 如图10(a)所示, 三个银纳米球呈直角排列, 在390 nm波长处CD(ED-EQ)最大值达到了 $100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 是CD(ED-MD)的300倍, 总的CD信号(绿色点状曲线)完全被CD(ED-EQ)主导. 与相同间距的银纳米球二聚体相比, 呈直角排列的三聚体系统CD(ED-EQ)信号最大值提高了50倍. 但这种增强强烈依赖于体系的对称性. 由于直角三角形排列的纳米结构的CD(ED-EQ)信号主要由分子电四极矩的 zy 和 yz 分量导致, 当金属纳米结构具有关于 yz 平面的对称性时, 这个分量导致的体系对左旋偏振光和右旋偏振光的吸收将相同, 此时CD(ED-EQ)将不能得到极大的增强. 如图10(b)所示, 将三个纳

图 8 (网络版彩图) (a) 实验测得的分子浓度为 $9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 时的以 L 型半胱氨酸为媒介的线型金三聚体纳米颗粒团簇 CD 信号. (b) 与图(a)相应体系的消光光谱. (c) 理论计算的以 L 型半胱氨酸为媒介的线型金三聚体纳米颗粒团簇 CD 信号, 金纳米颗粒直径为 38 nm, 间距为 0.7 nm. (d) 与图(c)相应结构的超手征场^[29]

Figure 8 (Color online) (a) Experimental CD spectra from the L-cysteine molecules located in the hotspots of linearly assembled trimers of gold nanospheres (GNSs). (b) The corresponding experimental extinction. (c) Calculated CD signals from the L-cysteine molecules located in the hotspots of linearly assembled trimers of gold nanospheres (GNSs) with $d_1=d_2=d=0.7 \text{ nm}$, and the diameters of three Au spheres are taken as 38 nm. (d) The corresponding superchiral fields^[29].

图 9 (网络版彩图) (a) 银二聚体与单个手性分子复合体系示意图. 银纳米球半径为 $R_s=15 \text{ nm}$, 间距 1 nm. (b) 该体系 CD(ED-EQ) 和 CD(ED-MD) 随波长变化关系. 插图: CD(ED-MD) 在 360–400 nm 波长范围的数值^[30]

Figure 9 (Color online) (a) Schematics of the considered system consisting of an Ag dimer and a chiral molecule. The radii of the NPs are set as $R_s=15 \text{ nm}$ with distance between the two Ag nanospheres $d=1 \text{ nm}$. (b) CD(ED-EQ) and CD(ED-MD) for the system as a function of wavelength. Inset: CD(ED-MD) from 360 to 400 nm^[30].

米球按等腰三角形排列, 在短波段, 体系的 CD(ED-EQ) 与 CD(ED-MD) 相差不大, 而在长波区 CD(ED-EQ) 则完全被 CD(ED-MD) 压制.

图 10 (网络版彩图) (a) 呈直角三角形排列的 Ag 纳米颗粒三聚体与手性分子复合系统 CD 谱. Ag 纳米球的半径为 15 nm, 纳米球间距为 2 nm. 手性分子电偶极子的取向与其中两个纳米球连线的方向一致(如插图所示). (b) 呈等边三角形排列的 Ag 纳米颗粒三聚体与手性分子复合系统 CD 谱. 纳米颗粒间隔和半径与图(a)相同^[30]

Figure 10 (Color online) (a) CD spectrum for molecule inserted into a right-angle trimer system. The radii of Ag NPs are 15 nm with inter particle distance $d=2 \text{ nm}$. The molecule is inserted into a gap of two NPs with electric dipole aligning with the connection line. (b) Corresponding results for molecule inserted into an equilateral trimer system. Distances d between NPs are 2 nm. The parameters of the Ag NPs and the molecule are the same with (a)^[30].

2.2.5 表面增强的各向异性手性介质圆二色谱

上面的结构仅仅讨论了只有一个或两个手性分子的情况, 并把手性分子当作点源来处理. 当大量手性分子聚集在一起时, 其可以被视为均匀的手性介质来进行全场仿真. 最近北京理工大学张向东课题组 Zhang 等人^[31]发展了可以处理各向异性手性介质的有限元算法(通过修改 COMSOL 内置的弱表达式来实现). 基于发展的算法, 他们指出分子的手性信号和分子取向紧密相关, 并且证明了长期被人们忽略的分子电四极矩也可以引起非常强的手性介质 CD 信号. 计算发现, 选择性地将有取向的手性分子放置在相位匹配的电磁

环境周围, 分子的手性信号可以被明显增强.

图11(a)显示了不同电磁环境下, 各向异性手性分子介质层中电偶-电四极相互作用引起的CD信号. 为了对比不同电磁环境下各向异性手性介质的CD信号, 我们考虑三种不同的情况, 即裸周期性手性介质层(对应于图11(a)的黑线)、手性介质对称分布在周期性金属纳米带两端(对应于图11(a)的红线)及手性介质非对称分布在周期性金属纳米带一端(对应于图11(a)的蓝线), 结构如图11(b), (c)以及(d)所示. 对于裸手性分子介质, 可以看出在分子吸收峰的位置(300 nm)存在由电偶-电四极相互作用引起的CD信号. 当把手性介质对称地放置在周期性金属纳米带两端时, 除了分子吸收峰位有显著的CD信号外, 在等离激元共振位置也存在CD信号, 这与单个手性分子的情况一致. 有趣的是, 对于非对称放置的手性介质, 电偶-电四极相互作用引起的CD信号远大于上述的两种情况(约两个数量级). 造成这一现象的原因是金属纳米带周围电磁场相位的非对称分布. 由于相位分布的不均匀, 使得分子电偶-电四极相互作用引起的CD信号在不同的空间位置可能具有相反的符号, 甚至互相抵消, 从而使得非对称分布的手性介质CD信号远大于对称分布的情况. 从计算结果可以看出, 对于各向异性的手性介质, 其电偶-电四极相互作用对于CD信号的产生具有重要的作用, 对实现各向异性手性分子介质的超敏感探测具有潜在意义.

2.2.6 表面等离激元诱导的手性分子和轨道角动量光束之间的相互作用

前面介绍的与手性分子相互作用的光都是圆偏振光, 即具有自旋角动量(Spin Angular Momentum, SAM)的光. 然而, 光子不仅可具有自旋角动量, 也可以携带轨道角动量(Orbital Angular Momentum, OAM). 光子的OAM与其空间相位的螺旋性分布密切相关^[32-35], 过去的几十年间, 人们针对光子的OAM与手性分子之间的相互作用也进行了一些研究^[36-43]. 虽然很多工作预测光子的OAM可以与分子的质心运动产生动量交换, 但是其是否可以与手性分子相互作用尚未被研究清楚. 最近北京理工大学张向东课题组Wu等人^[44]通过发展全新的T-矩阵方法, 研究了线偏振的OAM光束与手性分子-纳米颗粒团簇之间的相互作用, 发现通过激发纳米颗粒局域等离激元共振可以使手性分子与光OAM之间的相互作用显著增强. 文中定义了“轨道角动量失

图 11 (网络版彩图)各向异性手性分子介质层中电偶-电四极相互作用引起的CD信号. 图(a)黑线、红线和蓝线分别对应了裸手性介质(b), 手性介质对称分布在金属纳米带两端(c)及手性介质非对称分布在金属纳米带一端(d)的CD信号^[31]

Figure 11 (Color online) CD spectrum for the oriented chiral molecule systems. (a) The black, red and blue lines represent the CD signal for the pure oriented chiral medium (as plotted in (b)), chiral medium with the symmetric distribution around the nanoribbon (as plotted in (c)), and chiral medium with the asymmetric distribution around the nanoribbon (as plotted in (d)), respectively [31].

谐谱(OAM Dichroism, OD)”, 可以从实验上衡量OAM对手性体系的识别性. 值得注意的是, 只有当样品局域在空间中的一些特定区域时OD才能被观察到, 对全空间求平均的OD信号为0.

如图12所示为局域在OAM光束焦平面内圆形区域且取向固定的分子与单个金纳米球复合体系, 以及分子与金纳米球二聚体体系在OAM光束垂直入射下的OD信号, 此时分子电偶极的取向与OAM光束的入射方向和纳米颗粒团簇的对称轴平行. 与对全空间求平均情况不同, 对局域空间求平均OD信号并不等于0. 图12(c)和(d)分别给出了单个Au纳米球与手性分子复合系统分别被轨道角动量拓扑核为 $l = \pm 1$ 和 $l = \pm 2$ 的OAM光束照射时的局域OD信号, 图12(e)和(f)对应金二聚体与单个手性分子复合体系的结果, 相应的纯分子体系OD信号由图12(c)和(d)的插图给出. 从图中可以看出, 在局域平均下, 两体系的OD信号均不为0, 纳米颗粒与手性分子复合体系的OD信号较纯分子的OD信号显著增强. 尤其对于金二聚体体系, 其OD信号得到了巨大提升. 图12只给出了纳米团簇相对光传播方向取向固定时的计算结果, 当纳米团簇随机取向时, 局域区域OD会有所减小, 但仍然会存在. OAM为分子手性探测技术增加了一个全新的维度, 有望将来在该领域发挥巨大的作用.

图 12 (网络版彩图) (a) 局域在焦平面内圆形区域, 有固定取向的手性分子与纳米颗粒复合系统分布示意图. (b) OAM光束以及计算中所考虑的局域分布示意图. 绿色区域代表半径为 $\rho = 0 - 50$ nm 的圆形区域, 红色区域代表半径为 $\rho = 50 - 100$ nm 的环形区域, 蓝色区域代表半径为 $\rho = 100 - 150$ nm 的环形区域. (c), (d) OAM光轨道角动量拓扑核分别为 $l = \pm 1$ 和 $l = \pm 2$ 时, 单个手性分子和单个金纳米颗粒复合体系局域OD信号随波长的变化. 插图分别为相应情况下纯分子的OD信号. (e), (f) OAM光轨道角动量拓扑核分别为 $l = \pm 1$ 和 $l = \pm 2$ 时, 单个手性分子和金纳米颗粒二聚体复合系统局域OD信号随波长的变化. 插图分别为相应情况下纯分子的OD信号. 橄榄绿/红色/深蓝色线分别代表 $\rho = 0 - 50$ nm/ $\rho = 50 - 100$ nm/ $\rho = 100 - 150$ nm 区域的平均OD信号, 其各自镜像系统局域平均OD分别由绿色/粉色/浅蓝色线表示. (g), (h) x 方向偏振的OAM光束径向电场的相对强度随波长以及纳米体系与光束中心距离的变化关系. (g)和(h)分别代表 $l=1$ 以及 $l=2$ 的情况. A图: $l=2$ 时, 放在距离OAM光束中心100 nm处的金二聚体系统电场分布; B图: $l=2$ 时, 放在OAM光束中心的金二聚体系统电场分布^[44].

Figure 12 (Color online) (a) The distribution of nanocomposites with fixed orientations in a circular region. (b) Schematics of the OAM beam and the regions being considered. The green region marks $\rho=0-50$ nm, red region corresponds to $\rho=50-100$ nm, blue region to $\rho=100-150$ nm. (c), (d) Orientation fixed OD averaged in some regions as a function of wavelengths for a metal nanoparticle and a chiral molecule under the OAM incident beam with $l=\pm 1$ and $l=\pm 2$, respectively. The insets represent the corresponding results for the single chiral molecule without NPs. (e), (f) Orientation fixed OD averaged in some regions as a function of wavelengths for the Au dimer and a chiral molecule under the OAM incident beam with $l=\pm 1$ and $l=\pm 2$, respectively. The olive/red/dark blue lines correspond to the signals in $\rho=0-50$ nm/ $\rho=50-100$ nm/ $\rho=100-150$ nm regions. The corresponding signals for the mirror reflected system are presented as green/pink/blue lines. (g), (h) Averaged relative values of the longitude electric field magnitude as a function of the relative distances between the center of the x -polarized OAM beam and nanocomposites for the case with $l=1$ and $l=2$, respectively. Panel A: electric field distribution for a dimer when the molecule is put at $x=100$ nm in the focal plane; panel B: electric field distribution for a dimer when the molecule is put at the center of the beam^[44].

2.3 基于介电微纳结构手性分子CD谱增强

前面介绍了金属微纳结构对手性分子CD谱的增强, 高折射率的介电微纳结构相比于金属微纳结构来说有明显优势. 介电微纳结构在可见光频率范围不仅支持电多极共振, 同时还支持磁多极共振模式, 可以产生更强的超手征场. 此外, 介电结构在光照射时产生的热量相比于金属结构更小. 介电微纳结构为分子手性信号增强提供了新的平台, 可以预测其在手性分子探测领域的应用将十分广泛.

2.3.1 低损耗的介电纳米天线对分子CD谱的放大作用

虽然等离子激元纳米结构可以显著增强光与手性分子之间的相互作用, 但其面临两个严重的问题. 首先由于传统的金属纳米颗粒在光频范围只支持电偶极共振, 使得结构周围手征近场的符号并不均匀. 因此位于不同区域的手性分子所产生的CD信号符号相反(相互抵消), 从而降低系统总的手性响应. 为了实现符号均匀的手征近场, 所设计的微纳结构需要同时支持电偶极和磁偶极共振激发. 为了实现这一目标, 各种不同的金属微纳结构被相继设计出来, 如金属-绝缘-金属二聚体结构、金属开口环结构等, 实现了磁共振激发和符号均匀的手征近场. 但是等离子激元系统还存在严重的热效应, 会导致吸附在结构表面的分子结构和化学性质发生改变, 从而影响分子本身的手性性质.

最近北京理工大学张向东课题组Zhang等人^[45]利用硅纳米结构实现了优于传统金属纳米结构的表面增强圆二色谱. 并且理论证明, 由于硅材料非常低的介电损耗, 其热效应可以被忽略. 在可见光/近红外波段, 硅材料的吸收要远小于金属. 因此, 当系统发生共振时, 硅纳米颗粒周围的温度要远小于金属纳米颗粒. 图13(a)画出了在发生共振时, 单个硅(上面的插图)/金(下面的插图)纳米球的表面温度分布. 我们可以看出, 硅球的表面温度要远小于金球的表面温度. 另外, 除了单个纳米颗粒, 纳米球二聚体对应的情况也是相同的, 如图13(b)所示, 可以看到硅纳米球二聚体的表面温度要远低于金纳米球二聚体的情况. 进一步的, 如图13(c)和(d)中黑/红色实线所示, 为不同频率下硅/金纳米球系统表面温度的变化情况. 可以看出, 在一个宽频的范围下, 硅的热效应都要远小于金球系统. 因此, 相比

于金属纳米球系统, 由硅纳米球引起的热效应在很宽的频率范围内都可以被忽略, 对于分子手性的探测具有重要意义.

另外, 由于硅纳米结构在可见光范围内同时支持电偶极和磁偶极共振模式, 在圆偏振光的共振激发下, 其表面可以产生强的且同一符号的超手征场, 进而增强手性分子和手性光场的相互作用, 使得总体的手性信号被放大. 图13(c)和(d)中的黑/红色虚线画出了硅/金纳米球系统的CD信号随频率的变化曲线. 可以看到, 相比于之前人们使用的金属微纳结构, 由硅纳米结构(单球和双球热点系统)所增强的圆二色谱信号会更强.

2.3.2 基于矢量外点提高分子手性检测灵敏度

前面介绍了利用简单的纳米结构来实现表面增强的手性识别, 更进一步的, 利用非厄米(Non-Hermitian)光学系统中外点(Exceptional Point, EP)的特殊性质来设计增强效果更好的人工微纳结构来实现超敏手性探测很令人期待. 厄米系统的能量简并点具有相互正交的本征态, 与厄米系统完全不同, 非厄米系统的能量简并点, 称为外点, 不仅具有相同的本征值(实部和虚部都相等), 还具有完全相同的本征态^[46]. 外点在很多光学系统都可以被观测到, 比如光学微腔^[47]、耦合光波导^[48]、单向耦合的共振子^[49]以及光子晶体板^[46]等. 外点附近有很多新奇的光学效应, 如损耗诱导的激光^[50]、单模激光^[51]、动力学环绕外点引起的拓扑模式转换^[48]等. 最近, 华盛顿大学的Yang课题组^[47]利用高阶外点本征值在双参数空间的非线性色散关系, 实现了对小粒子的超敏探测. 但是这些超敏探测都是针对的非手性物质, 并没有利用外点来构造单一手性的超手征场, 因此不能用于手性分子的超敏探测.

北京理工大学张向东课题组Wu等人^[52]通过将不对称光子晶体板中两个互相垂直的偏振模式(TE-Like和TM-like)互相耦合, 设计了一种新型外点, 称为辐射矢量外点, 在该矢量外点处可形成同一符号的超手征近场, 从而可增强分子的手性信号, 为超敏手性分子探测提供了新的方案.

如图14(a)所示为产生矢量外点的光子晶体板示意图, 其周期/厚度/直径分别用 $a/h/d$ 表示, 背景介质、光子晶体板和衬底的折射率分别为 n_b , n_p 和 n_s . 图14(b)和(c)展示了光子晶体板在 $a=259\text{ nm}$, $d=136\text{ nm}$, $n_p=n$

图 13 (网络版彩图) (a) 半径为65 nm的硅(上图, 580 nm波长处)和金(下图, 540 nm波长处)纳米球的稳态温度分布. (b) 半径为65 nm的硅(上图, 605 nm波长处)和金(下图, 563 nm波长处)纳米球二聚体的稳态温度分布. (c) 左旋圆偏振光入射时, 单个纳米粒子系统表面温度以及CD信号随波长的变化关系. 黑色/红色实线代表Si/Au纳米颗粒温度随波长的变化关系; 黑色/红色虚线代表Si/Au纳米颗粒与分子复合系统CD信号随波长的变化关系. (d) 左旋圆偏振光入射时, 纳米颗粒二聚体系统表面温度以及CD信号随波长的变化关系. 黑色/红色实线代表Si/Au纳米颗粒二聚体温度随波长的变化关系; 黑色/红色虚线代表Si/Au纳米颗粒二聚体与分子复合系统CD信号随波长的变化关系^[45]

Figure 13 (Color online) (a) Equilibrium distributions of temperature increment around the Si (upper panel, 580 nm) and Au (lower panel, 540 nm) nanospheres. (b) Equilibrium distributions of the temperature increment around the Si (upper panel, 605 nm) and Au (lower panel, 563 nm) NS dimers. (c) Black/red solid line corresponds to temperature increment as a function of the wavelength of the incident left-handed circularly polarized light for the Si/Au nanosphere single nanosphere. Black/red solid dotted line corresponds to CD spectrum as a function of the wavelength of the incident left-handed circularly polarized light for the Si/Au nanosphere single nanosphere. (d) Black/red solid line corresponds to temperature increment as a function of the wavelength of the incident left-handed circularly polarized light for the Si/Au nanosphere dimer. Black/red solid dotted line corresponds to CD spectrum as a function of the wavelength of the incident left-handed circularly polarized light for the Si/Au nanosphere dimer [45].

(Si_3N_4)=2.02, $n_s=n(\text{Si}_2\text{O}_3)$ =1.47的参数条件下, 在双参数空间(背景折射率 n_b 和光子晶体板厚度 h)系统布洛赫本征频率实部和虚部的能带色散图. 从图中可以看出, 在该双参数空间中, 本征值色散曲线的实部和虚部都具有自交叉的黎曼面特征. 外点为黎曼面劈裂位置. 图14(d)进一步展示了当光子晶体板的厚度 $h=154.2$ nm时, 系统本征值实部和虚部随背景折射率的变化关系, 当背景折射率为1.3845时, 系统本征值的实部和虚部重合到一起, 证明形成了外点.

这一特殊的矢量外点可以形成强的具有单一手性的超手征场. 之前的研究工作已经证明同时激发相位差为 $\pi/2$ 的电偶极(或TE)和磁偶极(或TM)模式可以形成单一手性超手征场. 矢量外点的本征态可以写为 $\psi(\text{EP})=\psi(\text{TE})-i\psi(\text{TM})$, 即TE-Like模式和TM-Like模式

的线性叠加, 叠加系数的相位相差 $\pi/2$, 满足形成均匀超手征场的要求. 图14(e)所示为矢量外点下, 其本征模式的光手性密度 $[C=-\epsilon_0\omega\text{Im}(E^*\cdot B)/2]$ 近场分布. 从图中可以看出, 光子晶体板周围有符号相同的超手征场. 因此, 可以通过直接激发矢量外点来产生超手征场, 从而增强不同手性分子的吸收率之差, 实现表面增强的手性探测.

从上下端口同时入射圆偏振光可以激发矢量外点位置处单一手性的超手征场, 如图15(a)所示. 图15(b)为不同厚度的光子晶体板系统(具有和不具有矢量外点的系统)平均光手性密度增强因子(C/C_0 , C_0 为入射圆偏振光的手性密度)随波长的变化关系. 从图中可以看出手征场增强因子最大值出现在有矢量外点的光子晶体板中(如图15(b)蓝线所示, 光子晶体板厚度 $h=$

图 14 (网络版彩图) (a) 非对称的光子晶体板示意图. (b), (c) 背景折射率 n_b 和光子晶体板厚度 h 所组成的双参数空间下, 布洛赫本征频率实部和虚部的色散关系图. 其他参数: $a=259$ nm, $d=136$ nm, $n_p=n(\text{Si}_3\text{N}_4)=2.02$ 和 $n_s=n(\text{SiO}_2)=1.47$. (d) 光子晶体板厚度固定为 154.2 nm时, 系统本征值实部和虚部随背景折射率的变化. (e) 矢量外点处的光学手征密度近场分布^[52]

Figure 14 (Color online) (a) Diagram of the asymmetric photonic crystal slab. The (b) real and (c) imaginary parts of the eigenvalues for the system in the two parameters space, where the background refractive index and the thickness of the photonic crystal slab are swept. Other parameters are chosen as $a=259$ nm, $d=136$ nm, $n_p=2.02$, and $n_s=1.47$, respectively. (d) The real and imaginary parts of eigenvalues for the system as a function of the refractive index of the background medium when the thickness of the photonic crystal slab is fixed at $h=154.2$ nm. (e) The optical chirality of the eigenmode at the vector EP [52].

154.2 nm), 该系统产生了近场分布与本征模式的手性光密度(图14(e))完全相同的超手征场, 而当光子晶体板厚度偏离能产生矢量外点的厚度时, 光手性密度的增强因子随之下落(如图15(b)中黑、红、绿和粉线所示). 因此可以说明, 上下两束圆偏振光同时入射可以有效激发矢量外点, 使其产生最强的手征近场增强.

3 表面增强的手性分子ROA谱

相比于CD谱, ROA谱能给出更加全面的生物分子手性结构相关的信息, 并且它对分子的构型和动力学行为异常敏感. 但是表面增强的ROA探测谱的发展要缓慢许多, 这主要是因为手性分子的拉曼信号本身就

图 15 (网络版彩图) (a) 用上下两束圆偏振光同时入射激发系统矢量外点示意图. (b) 不同厚度的光子晶体板孔中平均光手性密度增强因子, 其中蓝线代表厚度 $h=152.2$ nm 时, 具有矢量外点的系统光手性密度增强因子, 黑、红、绿、粉色线分别代表不能产生矢量外点系统的光手性密度增强因子. (c) 在上下两束圆偏振光同时入射激发下, 矢量外点处光手性密度增强因子近场分布^[52]

Figure 15 (Color online) (a) The scheme to generate the superchiral field at the vector EP by using two beams of CPL exciting the system from opposite directions. (b) The averaged enhancement of $C=C_0$ in the cylindrical hole of the photonic crystal slab with different thickness. The blue line corresponds to the structure sustaining EP with $h=154.2$ nm. The black, red, green, and pink lines correspond to cases deviating from the vector EP. (c) Near-field distribution of optical chirality near the photonic crystal slab at the vector EP under two beams of excitation from opposite directions^[52].

是一个很小的值, 而ROA谱主要是基于手性分子拉曼信号的差值, 因此, ROA信号更小, 比拉曼信号要小三个数量级, 实验上微小的误差都可能造成测量结果的错误. 利用合理设计的微纳结构可获得增强的手性分子ROA谱, 下面我们从表面增强的手性分子ROA谱理论、金属微纳结构对ROA谱的表面增强以及介电结构对ROA谱的增强三方面对这一领域的研究展开介绍.

3.1 基于纳米结构表面增强拉曼光学活性谱理论

在表面增强ROA的研究中, 理论研究要先于实验. 1983年, Efrima^[53,54]最早证明, 由于在金属表面存在较大的梯度场, 手性分子的电偶极-电四极相互作用会得到显著增强, 进而诱导出极强的ROA信号. 之后的几十年间, 这一领域的理论研究一直没有什么进展, 直到2007年, Janesko和Scuseria^[55]研究了吸附在金属球上的手性分子的方向角平均表面增强ROA(对应于溶液情况). 在研究中, 他们除了考虑纳米球的电偶极响应, 还考虑了电四极响应. 由于纳米球电四极响应的存在, 分子所在处的电场梯度相比于只有电偶极响应时, 会得到显著提升. 为了介绍基于纳米结构表面增强ROA理论, 我们考虑如图16所示的由一个手性分子和纳米颗粒组成的复合体系, 该体系被角频率为 ω_0 的圆偏振光激发. 手性分子被置于坐标系原点, 球型纳米颗粒被置于 $R_0 = (0, 0, r_0)$, 它的半径为 R_s , 远小于入射波的波长. 当入射光频率不等于分子的共振跃迁频率

图 16 (网络版彩图)由手性分子和纳米颗粒组成的复合体系. 手性分子被放置于坐标原点, 它可以视为电偶极子(μ)、磁偶极子(m)和电四极子($\hat{\theta}$)的组合. 纳米颗粒的半径为 R_s , 它被放置于 $R_0 = (0, 0, r_0)$, 并且具有诱导电偶极(μ^s)和诱导磁偶极(m^s)^[56]

Figure 16 (Color online) Geometry and coordinate of a hybrid system consisting of a chiral molecule and nanoparticle. The chiral molecule is put at the origin with electric dipole (μ), magnetic dipole (m) and traceless electric quadrupole ($\hat{\theta}$). The NP with radius of R_s is located in $R_0 = (0, 0, r_0)$ with induced electric dipole (μ^s) and magnetic dipole (m^s)^[56].

时, 利用半经典近似, 电偶极子(μ)、磁偶极子(m)和电四极子($\hat{\theta}$)在直角坐标系中的各个分量可被写为^[55]

$$\mu_a \approx \tilde{\alpha}_{ab} E_b^I + \tilde{\mathbf{G}}_{ab} B_b^I + \frac{1}{3} \tilde{\mathbf{A}}_{a,bc} \partial_b E_c^I, \quad (4)$$

$$m_a \approx -\tilde{\mathbf{G}}_{bd} E_b^I, \quad (5)$$

$$\theta_{ab} \approx \tilde{\mathbf{A}}_{c,ab} E_c^I, \quad (6)$$

下标 a, b 和 c 分别表示坐标的 x, y 和 z 分量, 并遵守爱因斯坦规范(Einstein Summation Convention). E_b^I 和 B_b^I 为分子所处位置处总的电场和磁场的 b 分量. $\tilde{\alpha}_{ab}$,

$\tilde{\mathbf{G}}_{ab(ba)}$ 和 $\tilde{\mathbf{A}}_{a(b),bc(cb)}$ 为分子的多极响应张量, 利用非含时微扰理论和Placzek近似^[4], 可以对它们进行计算. 当纳米粒子的半径 R_s 大于 5 nm 时, 高阶项如电四极-电四极相互作用项的贡献可以被忽略^[5]. 亚波长纳米颗粒的各向同性电偶极和磁偶极响应可分别被表示为: $\mu_a^s(\omega) = \alpha_e^s(\omega)E_a(R_0)$ 和 $m_a^s(\omega) = \alpha_m^s(\omega)B_a(R_0)$. 这里 $\alpha_e^s = -6i\epsilon_0\epsilon\pi T_1^{(E)}/k^3$ 和 $\alpha_m^s = -6\pi T_1^{(M)}/k^3$ 分别为电偶极响应和磁偶极响应的极化率. ϵ 和 ϵ_0 分别为纳米球的相对介电常数和真空介电常数, k 为介质中的波矢. $T_1^{(E)}$ 和 $T_1^{(M)}$ 分别为球型颗粒的电磁米散射系数, 它们的表达式可参考文献^[57], E_a 和 B_a 分别代表分子所处位置总的电场和磁场.

拉曼散射场源于分子的多极激发和分子在纳米颗粒内部诱导的偶极矩. 手性分子-纳米颗粒复合体系的多极矩可以被表示为

$$\mu_a^D = \mu_a + \mu_a^s(\omega_p), \quad (7)$$

$$m_a^D = m_a + m_a^s(\omega_p) - \frac{1}{2}i\omega_p\epsilon_{abc}R_{0b}\mu_c^s(\omega_p), \quad (8)$$

$$\theta_{ab}^D = \theta_{ab} + \frac{3}{2}\mu_a^s(\omega_p)R_{0b} + \frac{3}{2}\mu_b^s(\omega_p)R_{0a} - \mu_c^s(\omega_p)R_{0c}\delta_{ab}. \quad (9)$$

其中 ϵ_{abc} 为 Levi-Civita 张量, δ_{ab} 为克罗乃克函数 (Kronecker Delta Function), 全部多极矩是以分子的坐标为原点进行展开的 (图 16 中坐标原点). 式 (8) 中的第三项和式 (9) 中的最后三项由纳米颗粒和分子的散射场之间的相位差导致, 它们的引入保证了这里的理论与坐标原点的选取无关. 基于上面的分析, 我们可以对入射圆偏振极化实验装置的 ROA (Incident Circular Polarization Experimental Setup, ICP-ROA) 信号 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)}$ 进行计算. 根据分子多极矩之间相互作用的不同, $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)}$ 可被分成三部分, 它们分别为 $\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{a}}$ 相互作用导致的 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{a}}}$, $\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}$ 相互作用导致的 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}}$ 和 $\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}$ 相互作用导致的 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}}$. 通常来讲, 为了保证 ROA 探测谱的手征选择性, $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{a}}}$ 应该为零. 当分子为随机取向, 且入射光的频率远离分子的电子跃迁频率时, 这个条件自然得到满足. 考虑到这一点, ROA 信号可以被表示为

$$I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)} = I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}} + I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}}. \quad (10)$$

这里值得注意的是, 尽管 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}}$ 和 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}}$ 全部正比于纳米颗粒的磁偶极极化率, 它们被增强的物理机制却不尽相同. 通常来讲, 分子 ROA 信号被增强的原因有两种, 即纳米颗粒对入射电磁场强烈的聚集作用和对分子多级辐射的增强. 通过对这两方面作用进行系统性的分析, 我们发现 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}}$ 的增强有两方面原因: 其一, 分子所处位置处磁场的增强和纳米颗粒对分子磁偶极辐射的增强; 另一方面, $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}}$ 的增强可以被理解为由纳米颗粒引起的分子所处位置处的电场以及分子电四极辐射场的对称性破缺. 并且, 值得注意的是, 尽管 $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{G}}}$ 可以根据准静态近似得到, $I_{\text{SEICP-ROA}}^{(p)-\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{A}}}$ 与纳米颗粒的磁偶极散射场的电场分量密切相关.

3.2 金属纳米结构等离激元共振对分子 ROA 谱的增强

根据上节介绍, 我们不难发现金属表面增强的 ROA 理论早在 1983 年就已经建立了, 然而实验观测表面增强拉曼光活性谱 (SEROA) 一直是个挑战. 原因是 SEROA 信号不仅弱, 而且对许多因素敏感, 如 ROA 信号对分子与衬底之间的角度就非常敏感. Chulhai 和 Jensen^[58] 的研究发现, 当分子的取向相对于纳米颗粒固定时, 梯度场会对表面增强的 ROA 谱产生巨大的影响, 从而使实验中镜像 SEROA 消失. 这个问题可以通过让分子相对于衬底随机排列来解决, 但是按照以往的理论^[59,60], 如果分子随机排列, 则总 SEROA 信号会被不同的分子互相抵消, 并且系统的信噪比相比于纯分子也会大幅下降.

最近, Chuntanov 和 Haran^[61] 通过理论计算表明, 银纳米球三聚体与单个手性分子系统由于电多极共振, 在拉曼散射频率处可得到最大的 SCP-ROA 信号. 以线偏振光入射手性分子为例, 其散射光将具有左旋和右旋分量, 用 $A = \frac{I_R - I_L}{I_R + I_L}$ ($I_{R/L}$ 代表拉曼散射光左旋/右旋分量强度) 表示 ROA 信号大小. 对于对称破缺的银纳米球三聚体与手性分子复合系统, 在入射光激发下, 体系有多个等离激元共振峰, 在拉曼散射频率处其 ROA 信号接近于 1, 相当于在拉曼散射频率处其散射光成为圆

偏振光, 相较于纯分子的ROA信号大大提升.

实验方面, 最早的表面增强ROA实验由于噪声信号过高的原因没有被广泛认可^[62]. 在随后的20年间, 又不断有课题组在Ag颗粒-手性分子复合系统中观察到表面增强的ROA信号. 但是, 所有这些工作只测量了单一手性分子的信号. 直到2010年, Osińska等人^[63]在粗糙的银电极表面观测到了对称的L-cysteine和D-cysteine分子的表面增强ROA信号. 此后, Pour等人^[64]通过添加PCP (Polycarbopol)多聚物解决了之前实验中银颗粒不稳定的问题, 成功观测到了D-ribose和L-ribose关于坐标轴对称的表面增强ROA信号. 至此, 表面增强的ROA信号探测的可行性得到完美确证. 由于实验难度较大, 这方面实验研究近些年进展很少.

3.3 介电纳米颗粒磁响应引起的表面增强拉曼光学活性

多年来人们一直认为磁场并不能增强分子的SEROA^[54,62]. 并且由于自然界中材料的磁化率在微波频率以下都是1^[65], 在可见以及近红外区获得强的磁共振非常困难, 因此, 在大多数SEROA的理论计算中, 金属纳米颗粒的磁响应也经常忽略. 但是最近的研究表明, 可以通过设计超材料来实现在可见光区的磁响应, 例如, 通过特殊设计的金属-绝缘体-金属多层结构^[66]、等离激元纳米环^[67]以及纳米碗^[68]结构, 可以在可见以及近红外区实现磁偶极共振. 特别的, Si纳米颗粒也在理论和实验上被证明具有很强的磁偶极子共振. 此外, 最近的研究表明, 磁场在手性分子的CD谱探测中起着重要作用^[69-71].

对于ROA谱, 北京理工大学张向东课题组Wu等人^[56]计算了具有磁响应的纳米结构与分子复合系统SEROA, 发现纳米结构的磁响应可有效提升系统SEROA信号强度, 并且使信噪比也维持在一个较高的量级. 以Si纳米球为例, 单个Si纳米球的SEROA强度比单个Au纳米球的大10倍. 而当分子处于两个Si纳米球二聚体系统的热点时, 其SEROA信号比Au纳米球二聚体大60倍.

如图17所示为单个手性分子((R)-CHFCIBr)与一个Si或Au纳米球系统的模式平均SEROA信号的 $\tilde{\alpha}\tilde{G}$ 分量以及 $\tilde{\alpha}\tilde{A}$ 分量以及 $\tilde{I}_{(\text{SE})}$ (代表体系SEROA信号信噪比)随波长的变化关系, Si/Au纳米球的半径为65 nm, 分子与

图 17 (网络版彩图) (R)-CHFCIBr分子与单个Si纳米球(灰色线)以及单个Au纳米球与(橙色线)复合系统模式平均的SEROA信号的 $\tilde{\alpha}\tilde{G}$ 分量 (a), $\tilde{\alpha}\tilde{A}$ 分量 (b), 模式平均的SERS信号 $\tilde{I}_{(\text{SE})\text{RS}}$ (c), 以及圆偏振强度差 $\tilde{I}_{(\text{SE})}$ (d). Si及Au纳米球的半径为65 nm, 分子与纳米球表面的距离为1 nm. 图中红色线为纯分子的信号, (a)–(c)图中的信号被放大了5倍^[57]

Figure 17 (Color online) Spectra for (R)-CHFCIBr enhanced by a Si sphere with $R_s=65$ nm (gray lines) and an Au sphere with $R_s=65$ nm (orange lines). Distances between the molecules and the surface of the NP are set to be 1 nm. (a) Mode averaged $\tilde{\alpha}\tilde{G}$ components of ROA and SEROA spectra ($\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha\tilde{G}}$). (b) Mode averaged $\tilde{\alpha}\tilde{A}$ components of ROA and SEROA spectra ($\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha\tilde{A}}$). (c) Mode averaged surface enhanced or unenhanced Raman scattering intensities ($\tilde{I}_{(\text{SE})\text{RS}}$). (d) Mode averaged circular intensity difference $\tilde{I}_{(\text{SE})}$. The red lines in (a)–(c) represent the results without the NP, which is multiplied by an amplification factor 5^[57].

纳米球中心点的距离为66 nm, 图中所示各个量的定义分别为

$$\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha\tilde{G}} = \sum_p |\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha\tilde{G}}|, \quad (11)$$

$$\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha\tilde{A}} = \sum_p |\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha\tilde{A}}|, \quad (12)$$

$$\tilde{I}_{(\text{SE})} = \frac{\tilde{I}_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}}{\tilde{I}_{(\text{SE})\text{RS}}}, \quad (13)$$

其中, $\tilde{I}_{(\text{SE})\text{RS}}$ 代表体系模式平均的SERS信号.

图中灰色、橙色和红色曲线分别对应Si纳米球系统、Au纳米球系统以及纯分子的相应结果. 从图17(a)和(b)可以看出, 在Si纳米球系统磁偶极共振峰

(~549 nm)附近, $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha G}$ 和 $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{\alpha A}$ 都得到了显著增强, 分别比Au球的信号大5倍和3倍. 图17(c)和(d)分别给出了 $T_{(\text{SE})\text{RS}}$ 和 $\bar{T}_{(\text{SE})}$ 的计算结果. 在Si纳米球的磁偶极共振峰处(549 nm), Si纳米球的SERS信号($T_{(\text{SE})\text{RS}}$)比Au球的信号要小两倍, 而Si纳米球系统的SEROA信号($T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}$)要远大于Au纳米球系统, 因此, 可以预计Si球系统信噪比将会远大于Au纳米球. 如图17(d)所示, 在磁偶极共振频率处, Si纳米球的 $\bar{T}_{(\text{SE})}$ 与纯分子十分接近, 比Au球系统所对应的值大10倍.

图18为将手性分子((R)-CHFCIBr)置于不同间距的Si纳米球二聚体以及Au纳米球二聚体系统热点处的SEROA信号. 其中灰色、橙色曲线分别代表Si二聚体和Au二聚体系统的计算结果. Au纳米球和Si纳米球的参数与上图相同. 图18(a)–(d), (e)–(h)和(i)–(l)分别对应纳米球之间距离为 $d=8$ nm, $d=4$ nm和 $d=2$ nm的情况.

由于热点处强烈的电磁场局域效应, Au二重体的 $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha G}$ 和 $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha A}$ 信号与Si二聚体相比增加得更

快. 当 $d=8$ nm时, Au二重体的 $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha G}$ 与 $T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha A}$ 小于Si二重体. 然而, 随着纳米球之间距离的减小, 当 $d=2$ nm时, Au二聚体系统的信号远远超过了Si二聚体系统. 与此同时, Au二重体的SERS信号 $T_{(\text{SE})\text{RS}}$ 随着纳米球之间距离的减小也显著提升, 并且其提升倍数超过了SEROA信号, 如图18(c), (g)和(k)所示, 这直接导致了Au二聚体系统的模式平均信噪比($\bar{T}_{(\text{SE})}$)远远小于Si二聚体系统. 如图18(d)和(h)所示, Si二聚体系统的 $\bar{T}_{(\text{SE})}$ 为Au二重体的30倍. 随着两个纳米球之间距离的减小, 这一现象变得更加明显, 如图18(l)所示, 在570 nm波长处, Si二聚体系统的 $\bar{T}_{(\text{SE})}$ 达到了Au二聚体系统的60倍. 由此可以看出, Si二聚体结构的信噪比远大于Au二聚体系统, 因此利用Si结构对手性分子的SEROA谱进行探测相比于Au优势更为明显.

4 表面增强的手性分子VCD谱

相比于电子能级, 分子的振动和转动能级与分子的结构联系更紧密. 因此, 通过测量分子的VCD谱, 可

图 18 (网络版彩图) (a), (e), (i)为纳米球间距分别为 $d=8, 4, 2$ nm时系统SEROA的 αG 分量($T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha G}$). (b), (f), (g)为系统SEROA信号的 αA 分量($T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha A}$). (c), (g), (k)为表面增强拉曼散射信号($T_{(\text{SE})\text{RS}}$). (d), (h), (l)代表体系模式平均的圆偏振强度差($\bar{T}_{(\text{SE})}$). 灰色线代表硅纳米球二聚体系统信号, 橙色线代表金纳米球二聚体系统信号. 纳米球半径为65 nm, 纳米球表面与分子的距离为1 nm^[57]

Figure 18 (Color online) (a), (e), and (i) describe αG contributions to the SEROA ($T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha G}$) at $d=8, 4$, and 2 nm, respectively; the corresponding αA contributions to the SEROA ($T_{(\text{SE})\text{ICP-ROA}}^{(p)-\alpha A}$) are given in (b), (f), and (j). (c), (g), and (k) correspond to the surface enhanced Raman scattering intensity ($T_{(\text{SE})\text{RS}}$); the corresponding surface enhanced mode averaged circular intensity differences ($\bar{T}_{(\text{SE})}$) are described by (d), (h), and (l). Gray lines correspond to a Si dimer with NPs of $R_s=65$ nm. Orange lines to the corresponding Au dimer [57].

以获取更加详细、可靠的关于分子立体化学信息. 与 CD 谱及 ROA 谱类似, 基于合理设计的微纳结构可以有效构建超手征场, 从而实现表面增强的手性分子 VCD 谱.

最近, Vázquez-Guardado 和 Chanda^[72] 制备了金纳米孔-纳米圆盘复合系统, 并且在结构背面添加金反射层形成非对称的法布里珀罗腔, 金反射层和纳米孔-纳米圆盘系统间以介电层隔开, 金纳米孔-纳米圆盘复合体系的周期为 740 nm, 直径为 480 nm, 孔及纳米圆盘之间的距离为 350 nm, 如图 19 所示. 法布里珀罗腔增强了金纳米孔-纳米圆盘复合系统的局域表面等离子共振, 体系同时支持电偶极以及磁偶极共振模式, 这两种模式的耦合产生了单一手性的超手征近场, 使体系可以极大地增强分子的 VCD 谱, 分子手性的检测灵敏度得到 4 个数量级的提升.

在实验测量该纳米结构对樟脑分子 VCD 信号的增强效果时, 作者将樟脑分子溶液溶解于高聚物中, 再通过旋涂的方式, 在金纳米孔-纳米圆盘体系表面涂覆一薄层溶解有樟脑分子的高聚物(樟脑分子的含量约为 3%), 分别测量该系统对左旋和右旋光的反射光谱来计算分子的不对称因子. 同时, 同样溶解有 3% 樟脑分子的高聚物也被用相同的方法涂覆到平滑的金膜表面, 以及涂覆到等离子共振峰与樟脑分子吸收峰峰位不重合的纳米孔-纳米圆盘体系表面. 当纳米结构的等离子共振频率与分子 C-H 键振动频率匹配时, 分子的不对称因子 $g(g=2(R^{RCP}-R^{LCP})/(R^{RCP}+R^{LCP}))$ 可达到

图 19 (网络版彩图) 金纳米孔-纳米圆盘复合系统结构示意图

Figure 19 (Color online) Schematic of achiral plasmonic system comprised of a cavity-coupled hole-disk array.

$g \sim 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$, 而对于平整的金膜以及等离子共振频率与分子 C-H 键振动频率不匹配的纳米结构, 不能观测到樟脑分子的不对称因子. 因此, 是金纳米孔-纳米圆盘系统的手征近场, 而且是与樟脑分子吸收峰匹配的手征近场增强了分子的 VCD 信号. 而用传统方法直接测量类似浓度的樟脑分子溶液的 VCD 信号, 其不对称因子是 $2 \times 10^{-7} \mu\text{m}^{-1}$, 用金纳米孔-纳米圆盘系统测量得到的不对称因子为 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$, 使测量灵敏度较传统方法得到了 4 个数量级的增强 ($g/\mu\text{m}$).

5 总结

本文主要从 CD 谱、ROA 谱以及 VCD 谱三方面介绍了表面增强分子手性检测领域近期的研究进展. 通过合理设计微纳结构可以显著增强光与手性分子之间的相互作用, 从而增强体系手性信号. 其中金属微纳结构主要靠等离子共振来汇聚局域增强的电场, 从而引起分子与金属微纳结构表面近场的强相互作用, 同时也会产生强超手征光场, 提高分子手性检测的灵敏度. 介电结构不但支持电多极共振, 而且支持磁多极共振, 可以产生更强且符号均匀的超手征场, 对于实现分子手性的有效识别具有重要作用. 并且介电微纳结构的热损耗较金属更低, 可以显著降低热效应对分子手性探测的影响.

表面增强的手性分子光谱探测技术目前仍处于发展阶段, 但人们对于手性分子与超手征场的作用机理有了越来越清晰的了解, 这十分有利于设计合理的微纳结构从而增强手性分子的检测灵敏度. 目前在理论以及实验方面, 表面增强技术在 CD 谱、ROA 谱以及 VCD 谱增强方面都有很好的表现. 值得一提的是, 介电微纳结构由于其更强、符号均匀的超手征场以及较低的热效应, 为分子手性信号增强提供了新的平台, 可以预测其在表面增强光谱技术中将有很好的发展前景. 总体来说, 表面增强的手性分子光谱探测技术有望解决目前实际应用中存在的手性检测方面的一些问题, 从而实现手性分子的超敏检测.

参考文献

- 1 Thomson B K, Thomson W. Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light. Cambridge: Cambridge University Press, 2010

- 2 Valev V K, Baumberg J J, Sibilia C, et al. Chirality and chiroptical effects in plasmonic nanostructures: Fundamentals, recent progress, and outlook. *Adv Mater*, 2013, 25: 2517–2534
- 3 Schellman J A. Circular dichroism and optical rotation. *Chem Rev*, 1975, 75: 323–331
- 4 Barron L D. The development of biomolecular Raman optical activity spectroscopy. *BSI*, 2015, 4: 223–253
- 5 Nafie L A. *Vibrational Optical Activity: Principles and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011
- 6 Barron L D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009
- 7 Mutter S T, Zielinski F, Popelier P L A, et al. Calculation of Raman optical activity spectra for vibrational analysis. *Analyst*, 2015, 140: 2944–2956
- 8 Lieberman I, Shemer G, Fried T, et al. Plasmon-resonance-enhanced absorption and circular dichroism. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4855–4857
- 9 Govorov A O, Fan Z, Hernandez P, et al. Theory of circular dichroism of nanomaterials comprising chiral molecules and nanocrystals: Plasmon enhancement, dipole interactions, and dielectric effects. *Nano Lett*, 2010, 10: 1374–1382
- 10 Zhang H, Govorov A O. Giant circular dichroism of a molecule in a region of strong plasmon resonances between two neighboring gold nanocrystals. *Phys Rev B*, 2013, 87: 075410, arXiv: 1207.0150
- 11 Liu Y, Wang R, Zhang X. Giant circular dichroism enhancement and chiroptical illusion in hybrid molecule-plasmonic nanostructures. *Opt Express*, 2014, 22: 4357–4370
- 12 Wu T, Ren J, Wang R, et al. Competition of chiroptical effect caused by nanostructure and chiral molecules. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 20529–20537
- 13 Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chem Rev*, 2011, 111: 3913–3961
- 14 Govorov A O. Plasmon-induced circular dichroism of a chiral molecule in the vicinity of metal nanocrystals. Application to various geometries. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 7914–7923
- 15 Du W, Wen X, Gérard D, et al. Chiral plasmonics and enhanced chiral light-matter interactions. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 244201
- 16 Lu F, Tian Y, Liu M, et al. Discrete nanocubes as plasmonic reporters of molecular chirality. *Nano Lett*, 2013, 13: 3145–3151
- 17 Maoz B M, van der Weegen R, Fan Z, et al. Plasmonic chiroptical response of silver nanoparticles interacting with chiral supramolecular assemblies. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17807–17813
- 18 Maoz B M, Chaikin Y, Tesler A B, et al. Amplification of chiroptical activity of chiral biomolecules by surface plasmons. *Nano Lett*, 2013, 13: 1203–1209
- 19 Layani M E, Ben Moshe A, Varenik M, et al. Chiroptical activity in silver cholate nanostructures induced by the formation of nanoparticle assemblies. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22240–22244
- 20 Slocik J M, Govorov A O, Naik R R. Plasmonic circular dichroism of peptide-functionalized gold nanoparticles. *Nano Lett*, 2011, 11: 701–705
- 21 Ha J M, Soloviyov A, Katz A. Postsynthetic modification of gold nanoparticles with calix[4]arene enantiomers: Origin of chiral surface plasmon resonance. *Langmuir*, 2009, 25: 153–158
- 22 Li Y, Yu D, Dai L, et al. Organo-soluble chiral thiol-monolayer-protected gold nanorods. *Langmuir*, 2011, 27: 98–103
- 23 Gérard V A, Gun'ko Y K, Defrancq E, et al. Plasmon-induced CD response of oligonucleotide-conjugated metal nanoparticles. *Chem Commun*, 2011, 47: 7383–7385
- 24 Lim I I S, Mott D, Engelhard M H, et al. Interparticle chiral recognition of enantiomers: A nanoparticle-based regulation strategy. *Anal Chem*, 2009, 81: 689–698
- 25 Zhu Z, Liu W, Li Z, et al. Manipulation of collective optical activity in one-dimensional plasmonic assembly. *ACS Nano*, 2012, 6: 2326–2332
- 26 Wang R Y, Wang P, Liu Y, et al. Experimental observation of giant chiroptical amplification of small chiral molecules by gold nanosphere clusters. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 9690–9695
- 27 Zhai D, Wang P, Wang R Y, et al. Plasmonic polymers with strong chiroptical response for sensing molecular chirality. *Nanoscale*, 2015, 7: 10690–10698
- 28 Tang Y, Cohen A E. Optical chirality and its interaction with matter. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 163901
- 29 Liu Y, Zhao W, Ji Y, et al. Strong superchiral field in hot spots and its interaction with chiral molecules. *Europhy Lett*, 2015, 110: 17008
- 30 Wu T, Zhang W, Wang R, et al. A giant chiroptical effect caused by the electric quadrupole. *Nanoscale*, 2017, 9: 5110–5118
- 31 Zhang W, Wu T, Wang R, et al. Surface-enhanced circular dichroism of oriented chiral molecules by plasmonic nanostructures. *J Phys Chem C*,

- 2017, 121: 666–675
- 32 Barnett S M, Allen L, Cameron R P, et al. On the natures of the spin and orbital parts of optical angular momentum. *J Opt*, 2016, 18: 064004
- 33 Allen L, Beijersbergen M W, Spreeuw R J C, et al. Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes. *Phys Rev A*, 1992, 45: 8185–8189
- 34 Torres J P, Torner L. Twisted Photons: Applications of Light with Orbital Angular Momentum. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011
- 35 Wang J. Twisted optical communications using orbital angular momentum. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 034201
- 36 Mondal P K, Deb B, Majumder S. Angular momentum transfer in interaction of Laguerre-Gaussian beams with atoms and molecules. *Phys Rev A*, 2014, 89: 063418, arXiv: [1403.2881](#)
- 37 Coles M M, Andrews D L. Chirality and angular momentum in optical radiation. *Phys Rev A*, 2012, 85: 063810, arXiv: [1203.1755](#)
- 38 Löffler W, Broer D J, Woerdman J P. Circular dichroism of cholesteric polymers and the orbital angular momentum of light. *Phys Rev A*, 2011, 83: 065801, arXiv: [1104.0556](#)
- 39 Araoka F, Verbiest T, Clays K, et al. Interactions of twisted light with chiral molecules: An experimental investigation. *Phys Rev A*, 2005, 71: 055401
- 40 Alexandrescu A, Cojoc D, Fabrizio E D. Mechanism of angular momentum exchange between molecules and Laguerre-Gaussian beams. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 243001
- 41 Mathevet R, de Lesegno B V, Pruvost L, et al. Negative experimental evidence for magneto-orbital dichroism. *Opt Express*, 2013, 21: 3941–3945, arXiv: [1208.4227](#)
- 42 Andrews D L, Romero L C D, Babiker M. On optical vortex interactions with chiral matter. *Opt Commun*, 2004, 237: 133–139, arXiv: [physics/0305002](#)
- 43 Babiker M, Bennett C R, Andrews D L, et al. Orbital angular momentum exchange in the interaction of twisted light with molecules. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 143601
- 44 Wu T, Wang R, Zhang X. Plasmon-induced strong interaction between chiral molecules and orbital angular momentum of light. *Sci Rep*, 2015, 5: 18003
- 45 Zhang W, Wu T, Wang R, et al. Amplification of the molecular chiroptical effect by low-loss dielectric nanoantennas. *Nanoscale*, 2017, 9: 5701–5707
- 46 Zhen B, Hsu C W, Igarashi Y, et al. Spawning rings of exceptional points out of Dirac cones. *Nature*, 2015, 525: 354–358, arXiv: [1504.00734](#)
- 47 Chen W, Kaya Özdemir Ş, Zhao G, et al. Exceptional points enhance sensing in an optical microcavity. *Nature*, 2017, 548: 192–196
- 48 Yoon J W, Choi Y, Hahn C, et al. Time-asymmetric loop around an exceptional point over the full optical communications band. *Nature*, 2018, 562: 86–90
- 49 Wang S, Hou B, Lu W, et al. Arbitrary order exceptional point induced by photonic spin-orbit interaction in coupled resonators. *Nat Commun*, 2019, 10: 832
- 50 Peng B, Ozdemir K, Rotter S, et al. Loss-induced suppression and revival of lasing. *Science*, 2014, 346: 328–332, arXiv: [1410.7474](#)
- 51 Feng L, Wong Z J, Ma R M, et al. Single-mode laser by parity-time symmetry breaking. *Science*, 2014, 346: 972–975
- 52 Wu T, Zhang W, Zhang H, et al. Vector exceptional points with strong superchiral fields. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 083901, arXiv: [2002.11969](#)
- 53 Efrima S. The effect of large electric field gradients on the Raman optical activity of molecules adsorbed on metal surfaces. *Chem Phys Lett*, 1983, 102: 79–82
- 54 Efrima S. Raman optical activity of molecules adsorbed on metal surfaces: Theory. *J Chem Phys*, 1985, 83: 1356–1362
- 55 Janesko B G, Scuseria G E. Surface enhanced Raman optical activity of molecules on orientationally averaged substrates: Theory of electromagnetic effects. *J Chem Phys*, 2006, 125: 124704
- 56 Wu T, Zhang X, Wang R, et al. Strongly enhanced Raman optical activity in molecules by magnetic response of nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 14795–14804
- 57 Doicu A, Wriedt T, Eremin Y A. Light Scattering by Systems of Particles: Null-Field Method with Discrete Sources: Theory and Programs. Heidelberg: Springer, 2006
- 58 Chulhai D V, Jensen L. Simulating surface-enhanced raman optical activity using atomistic electrodynamics-quantum mechanical models. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 9069–9079
- 59 Novák V, Šebestík J, Bouř P. Theoretical modeling of the surface-enhanced Raman optical activity. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 1714–1720

- 60 Janesko B G, Scuseria G E. Molecule-surface orientational averaging in surface enhanced Raman optical activity spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9445–9449
- 61 Chuntanov L, Haran G. Maximal Raman optical activity in hybrid single molecule-plasmonic nanostructures with multiple dipolar resonances. *Nano Lett*, 2013, 13: 1285–1290
- 62 Abdali S, Blanch E W. Surface enhanced Raman optical activity (SEROA). *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 980–992
- 63 Osińska K, Pecul M, Kudelski A. Circularly polarized component in surface-enhanced Raman spectra. *Chem Phys Lett*, 2010, 496: 86–90
- 64 Pour S O, Bell S E J, Blanch E W. Use of a hydrogel polymer for reproducible surface enhanced Raman optical activity (SEROA). *Chem Commun*, 2011, 47: 4754–4756
- 65 Monticone F, Alù A. The quest for optical magnetism: From split-ring resonators to plasmonic nanoparticles and nanoclusters. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9059–9072
- 66 Verre R, Yang Z J, Shegai T, et al. Optical magnetism and plasmonic Fano resonances in metal-insulator-metal oligomers. *Nano Lett*, 2015, 15: 1952–1958
- 67 Sheikholeslami S N, Garcia-Etxarri A, Dionne J A. Controlling the interplay of electric and magnetic modes via Fano-like plasmon resonances. *Nano Lett*, 2011, 11: 3927–3934
- 68 Cortie M, Ford M. A plasmon-induced current loop in gold semi-shells. *Nanotechnology*, 2007, 18: 235704
- 69 Alizadeh M H, Reinhard B M. Plasmonically enhanced chiral optical fields and forces in achiral split ring resonators. *ACS Photon*, 2015, 2: 361–368
- 70 García-Etxarri A, Dionne J A. Surface-enhanced circular dichroism spectroscopy mediated by nonchiral nanoantennas. *Phys Rev B*, 2013, 87: 235409, arXiv: [1209.0288](https://arxiv.org/abs/1209.0288)
- 71 Finazzi M, Biagioni P, Celebrano M, et al. Quasistatic limit for plasmon-enhanced optical chirality. *Phys Rev B*, 2015, 91: 195427, arXiv: [1412.2021](https://arxiv.org/abs/1412.2021)
- 72 Vázquez-Guardado A, Chanda D. Superchiral light generation on degenerate achiral surfaces. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 137601

Recent research progress on surface-enhanced spectra of chiral molecules

ZHANG HuiZhen, ZHANG WeiXuan, HOU SaiSai, WANG RongYao
& ZHANG XiangDong^{*}

School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Chiral molecules are ubiquitous in natural world. Molecular chirality determines their physical and chemical properties. Detection and characterization of these chiral enantiomers are of considerable importance for biochemical and pharmaceutical industries. Conventional chiroptical spectroscopy techniques nowadays can not meet the needs in practical applications, with the disadvantages of small signal and large noise, etc. It is necessary to solve these problems and characterize chiral enantiomers fast and sensitively. Surface-enhanced spectroscopic techniques delivered through specifically designed nanostructures have been proved to be highly successful for ultrasensitive chiral detection, with dramatic enhanced interactions between light and chiral molecules induced by nanostructures. There are considerable researches on surface-enhanced spectroscopic techniques in recent years, and the enhancement effect on the circular dichroism (CD), vibrational circular dichroism (VCD) and Raman optical activity (ROA) spectrum is excellent. In this review, we present a survey of the recent work about surface-enhanced spectroscopic techniques in the two aspects of metal and dielectric nanostructures, respectively. Plasmonic nanostructures based on metallic elements can provide highly enhanced electric fields, which ensures the generation of strong chiral near fields, showing promise for the enhancement of detection sensitivities of chiral spectroscopies. The dielectric nanostructures exhibit strong enhancement of the electric near-field while simultaneously providing intense magnetic resonances, which can generate uniform-sign superchiral field, ensuring the ultrasensitive chiral sensing. Besides, dielectric nanostructures show extremely low optical losses, which is very beneficial for the detection of enhanced chiroptical spectroscopy. With surface-enhanced spectroscopic method, it is promising to solve the problems in the chirality characterization techniques nowadays and lead to unprecedented levels of chiroptical sensitivity.

chirality, surface-enhanced spectroscopic techniques, circular dichroism (CD), vibrational circular dichroism (VCD), Raman optical activity (ROA)

PACS: 11.30.Rd, 73.20.Mf, 33.55.Ad, 78.30.-j, 87.64.Je

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0154](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0154)