

引文格式

岑梦嘉, 赵学骞, 李烨, 等. 基于手性等离激元超表面的生化检测技术研究进展[J]. 集成技术, 2024,?(?):??

Citing format

Cen MQ, Zhao XQ, Li Y. Advances in biochemical detection technology based on chiral plasmonic metasurfaces[J]. Journal of Integration Technology, 2024,?(?):??

基于手性等离激元超表面的生化检测技术研究进展

岑梦嘉, 赵学骞, 李烨, 孔德来, 刘言军*

(南方科技大学电子与电气工程系, 深圳市高分辨光场显示与技术工程研究中心, 深圳 518055)

摘要: 超表面由亚波长尺度的人工微结构组成, 在共振波长下, 其能增强光与物质的相互作用, 提高近场中生化分子信号强度。其中, 手性等离激元超表面能够稳定有效地增强手性分子的手性信号, 实现对痕量分子的检测。为满足生物、化学、环境等诸多领域对检测器件的高分辨率和高灵敏度要求, 基于手性等离激元超表面的生化检测技术研究日益丰富。该文综述了手性等离激元超表面生化检测的机制以及手性等离激元超表面的研究进展。在生化检测方面, 分别介绍了近年来手性等离激元超表面在环境介质检测、手性生物分子检测、荧光检测以及表面增强拉曼检测中的最新进展。最后, 该文对手性等离激元超表面在生化检测领域的应用前景进行了展望。

关键词: 超表面; 等离激元共振; 手性光学响应; 生物检测

中图分类号: TN29 doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20231226002

Advances in biochemical detection technology based on chiral plasmonic metasurfaces

CEN Mengjia, ZHAO Xueqian, LI Ye, KONG Delai, LIU Yanjun*

来稿日期: yyyy-mm-dd 修回日期: yyyy-mm-dd

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFA1203702), 国家自然科学基金项目(62075093和62211530039), 广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(2017ZT07C071), 深圳市发改委工程中心组建项目(XMHT20220114005), 深圳市科创委科技计划项目(JCYJ20220818100413030)。

作者简介: 岑梦嘉, 博士, 研究方向为手性超表面; 赵学骞, 博士研究生, 研究方向为动态调控超表面; 李烨, 博士研究生, 研究方向为手性超表面; 孔德来, 硕士研究生, 研究方向为动态调控超表面; 刘言军 (通讯作者), 副教授, 博士, 研究方向为微纳光学与液晶光学, E-mail: yjliu@sustech.edu.cn。

(Department of Electrical and Electronic Engineering, Shenzhen Engineering Research Center for High Resolution Light Field Display and Technology, Southern University of Science and Technology, Shenzhen, 518055, China)

Corresponding Author: Yanjun LIU. Email: yjliu@sustech.edu.cn.

Abstract: Metasurfaces are composed of sub-wavelength scale artificial nanostructures, which enhance the light-matter interaction at resonant wavelengths and improve the signal intensity from biochemical molecules in the near field. The chiral plasmonic metasurfaces can robustly and effectively enhance the chiral signal of chiral molecules and achieve the detection of trace molecules. The biochemical detection technology based on chiral plasmonic metasurfaces is increasingly studied to meet the requirements of high resolution and high sensitivity of detection devices in many fields such as biology, chemistry and environment. This review presented mechanism of biochemical detection of chiral plasmonic metasurfaces and the advances in chiral plasmonic metasurface. In terms of biochemical detection, the recent applications of chiral plasmonic metasurfaces in environmental media sensing, chirality detection, fluorescence detection and surface-enhanced Raman detection were introduced. Finally, the review discussed the application prospect of chiral plasmonic metasurfaces in biochemical detection field.

Key words: metasurface; plasmonic resonance; chiroptical response; biosensing

Funding: This work was supported in part by National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1203702), National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62075093 and 62211530039), Guangdong Innovative and Entrepreneurial Research Team Program (Grant No. 2017ZT07C071), Shenzhen Development and Reform Commission (Grant No. XMHT20220114005), and Shenzhen Science and Technology Innovation Commission (Grant No. JCYJ20220818100413030).

1 引言

手性广泛存在于自然界中,具有手性的物体不能通过旋转或平移操作实现与其镜像结构的完全重合^[1-4]。许多构成生命体的重要成分,如氨基酸、蛋白质、核酸等都具有手性^[5-7]。手性结构与其镜像结构被称为对映异构体,互为对映异构体的分子由于具有相同的化学组成,其大部分物理性质如折射率、熔点、沸点、溶解度等相同,因此,需要借助手性相关的物理或化学方法才能实现筛选或检测^[8,9]。为解决该问题,研究人员提出了利用手性光学响应对生化物质进行检测,如圆二向色性(Circular Dichroism, CD)以及旋光性。天然的手性分子的尺寸一般远小于入射光的波长,其与入射光的相互作用十分微弱。因此,自然界中生化物质的手性信号很弱且往往存在于紫外光谱范围内,使用传统圆二色光谱仪只适用于高浓度或大体积待测物的手性检测,其对痕量生化分子的手性检测仍然是一个挑战。近年来,基于手性等离激元超表面被广泛研究^[10-12],其作为一种新兴的光学传感元件能够增强手性分子信号,在疾病诊断、药物制备、环境监控以及食品安全等众多领域有着重要的应用意义^[13-18]。

超表面是一种由亚波长结构单元按照特定周期排布构成的人工材料^[19,20]。由金属结构组成的超表面的生化检测主要依赖于亚波长金属结构与入射光相互作用时金属表面自由电子产生的集体振荡,即表面等离激元共振(Surface Plasmon Resonances, SPRs)。通过入射光激发超表面的 SPRs,金属结构附近光场的局域增强,从而增强光与生化分子之间的相互作用,实现对生化分子信号的放大^[21-24]。手性超表面的单元结构对不同圆偏振光具有不同的响应,因此对特定波长范围内的手性光信号具有极大的选择性增强作用。手性等离激元超表面能够稳定有效地增强光与物质的相互作用,实现手性信号强度的多个数量级的提升,为更灵敏高效的实时检测提供了有效可行的方案。近年来,基于手性等离激元超表面的检测平台已经实

现对有机分子、脱氧核糖核酸、特异性受体、细胞器等生物物质的检测^[25-30]。通过检测、对比以及分析生化分子引起的光信号变化，如透射光谱、反射光谱、荧光光谱、拉曼光谱等，可以获得手性生化分子的具体信息。基于手性等离激元超表面的生化检测技术作为材料和生命科学领域的前沿研究具有显著的优势：其检测简便，无需对生化分子进行标记；有效增强待测物质信号，降低检测极限，实现痕量分子的检测；尺寸较小，易于片上集成，提高检测效率，在生化检测方面显示出巨大的应用潜力，有望推动生化检测领域的技术及产业革新^[31-33]。

本文简要总结了手性等离激元超表面生化检测的基本概念和机制，以及二维和三维结构的手性等离激元超表面的最新进展。此外，回顾并讨论了近年来手性等离激元超表面在环境介质检测、手性生物分子检测、荧光检测以及表面增强拉曼检测中的典型应用。最后，对手性等离激元超表面生化检测的技术的应用前景做概要梳理。

2 手性等离激元超表面的检测机制

2.1 手性表征

旋光性和圆二色性已被广泛用于表征分子手性。1815年，法国科学家 Biot 发现当线性偏振光经过酒石酸、樟脑、葡萄糖等天然有机物的水溶液时，偏振光的偏振面发生旋转，旋转角度随入射光波长改变，即旋光色散^[34]。对映异构体的相反的旋光色散可用于判别分子的构型。此外，对映异构体对不同圆偏振光也存在响应差异。CD 源自手性物质在右旋圆偏振(Right-handed Circularly Polarized, RCP)光和左旋圆偏振(Left-handed Circularly Polarized, LCP)光作用下相对于波长的吸收差，通常定义为^[35]：

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

其中， A_{RCP} 与 A_{LCP} 分别表示 RCP 和 LCP 光入射时的吸收率。在研究透射光谱时，CD 也可以表示为^[36]：

$$CD = \tan^{-1} \frac{T_{RCP} - T_{LCP}}{T_{RCP} + T_{LCP}} \quad (2)$$

其中， T_{RCP} 与 T_{LCP} 分别表示 RCP 和 LCP 光入射时的透射率。手性等离激元超表面在圆偏振光激发下可实现局域增强的手性光场，手性光场的强度决定了超表面和手性生物分子相互作用的能力。手性分子与超表面处的局域光场的相互作用强度可以用“光学手性密度”表征，定义如下^[37,38]：

$$C = -\frac{\omega}{2c^2} \text{Im}(\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{H}) = -\frac{\omega}{2c^2} |\mathbf{E}| |\mathbf{H}| \cos(\beta_{iE,H}) \quad (3)$$

其中， ω 为入射圆偏振光的角频率， c 为真空中的光速， \mathbf{E} 和 \mathbf{H} 分别为超表面在入射光作用下的局域电场和磁场， $\beta_{iE,B}$ 表示电场 \mathbf{E} 与复数 i 的积与磁场 \mathbf{H} 的相位差。光学手性密度的增强为 C/C_0 ， C_0 为无超表面结构时的光学手性密度，此时电场与磁场的相位差为 $\pi/2$ ， $\cos(\beta_{iE,B}) = \pm 1$ ， C_0 可以表示为：

$$C_0 = \pm \frac{\varepsilon_0 \omega}{2c^2} E_0^2 \quad (4)$$

其中， ε_0 为真空的介电常数， E_0 为入射电场。此外，物质的手性还可以用 Kuhn 非对称因子

g 来表征^[39]:

$$g = \frac{2(A_{RCP} - A_{LCP})}{A_{RCP} + A_{LCP}} \quad (5)$$

除了旋光色散和 CD 外,螺旋二色性的概念最近也引起了人们的关注。螺旋二色性是使用轨道角动量为 ± 1 的涡旋光束的测定手性,测量物质对于+1角动量和-1角动量光束的吸收差异。为了提高检测灵敏度,研究者们还尝试将旋光色散、CD等手性光谱方法与现有的其他光谱技术相结合^[40,41]。分子诱导的电偶极矩和磁偶极矩的相互作用导致了散射光中偏振度的存在,拉曼光学活性(Raman Optical Activity, ROA)光谱技术用于测量不同手性的分子对于RCP和LCP光的拉曼散射强度差异。利用等离激元纳米结构增强近场的表面增强ROA能够大大提高分子散射信号的强度^[42,43]。与ROA相比,表面增强ROA具有数据采集时间少、激光激发强度小以及检测极限低的优势。以上手性光谱检测技术可用于基于手性等离激元超表面的传感研究。与传统基于消光光谱的检测技术相比,利用手性等离激元超表面的生化检测具有优越的灵敏度。

2.2 手性光学响应增强

手性等离激元超表面受入射光激发产生 SPRs, SPRs 对于金属结构附近的局域场的增强可以进一步提高光场与超表面附近手性分子之间的相互作用,从而增强分子的手性光学响应。近年来,利用 SPRs 增强光与物质相互作用的研究被广泛报道,相关理论也逐渐丰富。

手性介质的电磁响应存在如下关系^[44]:

$$\begin{cases} \mathbf{D} = \varepsilon_i \mathbf{E} - j\kappa_i \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \mathbf{H} \\ \mathbf{B} = \mu_i \mathbf{H} + j\kappa_i \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \mathbf{E} \end{cases} \quad (6)$$

其中, ε_i 和 μ_i 分别是手性介质的介电常数和磁导率, μ_0 是真空的磁导率, κ_i 是手性参数。 κ_i 的符号取决于介质的手性。若手性介质层的厚度 h_i 很薄,根据公式(2)和公式(6),手性介质层的圆二色性可以近似为^[45]:

$$CD_i = -2k_0 h_i \text{Im}(\kappa_i) \quad (7)$$

其中, k_0 是真空中的波矢。如公式(7)所示,手性介质层的 CD 与手性介质的手性参数 κ_i 的虚部成正比。当手性介质放置于手性等离激元超表面上时,需要考虑入射光与金属纳米结构的复杂相互作用导致的局部光场增强。

2018年,Altug等研究者提出了一个修正公式,通过引入局部电场强度增强因子和局部手性增强因子来获得增强后的 CD 信号^[36],如公式(8)所示。

$$CD = CD_m + CD_i \text{sech}[4k_0 h_m \text{Im}(\kappa_m)] \quad (8)$$

上述公式中 CD_m 表示超表面的 CD 信号, h_m 和 κ_m 分别表示超表面的厚度和手性参数。接下来,需要考虑局域增强电场和增强的手性光场对于系统手性光学响应的影响。定义在 LCP(+) 或 RCP(-) 光照下局部电场增强因子 ξ 和手性增强因子 C 为^[46-48]:

$$\xi_{\pm} = \frac{|\mathbf{E}_{local}^{\pm}|^2}{|\mathbf{E}_0^{\pm}|^2} \quad (9)$$

$$C_{\pm} = -\text{Im}(\mathbf{E}_{local}^{\pm} \cdot \mathbf{B}_{local}^{\pm}) / |\text{Im}(\mathbf{E}_0^{\pm} \cdot \mathbf{B}_0^{\pm})| \quad (10)$$

其中， \mathbf{E}_{local} 和 \mathbf{B}_{local} 分别为超表面在入射光作用下的局域电场和磁场的强度。系统中的损耗可以表示为：

$$Loss_{\pm} = \frac{\omega}{2} \left[\text{Im}(\varepsilon) |\mathbf{E}_0|^2 \int \xi_{\pm} dv + \frac{4 \text{Im}(\kappa)}{k_0} C_0 \int C_{\pm} dv \right] \quad (11)$$

根据公式(11)，去除超表面的 CD 信号后，手性介质层的 CD 信号的增强大小可以表示为：

$$\Delta CD = -2k_0 h_i \text{Im}(\kappa_i) (\chi_+ - \chi_-) \text{sech} \left[4k_0 h_m \text{Im}(\kappa_i) \right] \quad (12)$$

其中， χ_{\pm} 表示 LCP 或者 RCP 入射光下一定体积内的平均手性光场增强：

$$\chi_{\pm} = \int C_{\pm} dv / V \quad (13)$$

根据以上推导，得到了 CD 以及 ΔCD 在理论上的数学表达，可以定性的分析手性超表面与手性分子作用后的手性光学响应变化。

2.3 等离子激元增强荧光效应

等离子激元超表面除了能够增强手性分子的手性光学响应，还能够增强荧光激发效率、调制荧光辐射的强度以及偏振状态。共振波长下，束缚在亚波长尺度内的近场共振增强能够提升局域光学态密度，金属纳米结构产生的局域电磁场能够有效增大消光截面，比荧光基团大了几个数量级。当一个荧光基团被放置在金属纳米结构附近时，受局域电场影响的增强 Purcell 效应增强，从而实现荧光的近场辐射增强。SPPs 产生的局域电磁场与荧光基团的相互作用实现荧光基团的发光增强的现象被称为等离子激元增强荧光 (Plasmon Enhanced Fluorescence, PEF)^[29]。量子产率定义了系统吸收的每个光子产生荧光的数量。荧光基团的发射特征可以由量子产率 Q_0 和荧光寿命 τ 表征^[49-50]：

$$Q_0 = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (15)$$

其中， k_r 和 k_{nr} 分别为辐射衰减率和非辐射衰减率，其中非辐射衰减速率包含了所有通过非辐射衰减到基态能级的过程的速率总和。对于处在纳米结构近场中的荧光基团，局域电场增加了荧光基团的辐射衰减速率 k_r ，而 k_{nr} 不受影响。因此，荧光基团的发光强度增强的同时荧光寿命会降低。 P_0 是指被荧光分子和纳米颗粒两者吸收的激发光功率，那么在增强的局域电场中的激发功率则为 $P_0 |\mathbf{E}_{local}|^2 / |\mathbf{E}_0|^2$ 。定义局域电场中的量子产率为 Q_{local} ，那么荧光辐射的增强可以近似为^[51]：

$$F_{enhanced} = \varepsilon Q_{local} P_0 |\mathbf{E}_{local}|^2 / |\mathbf{E}_0|^2 \quad (16)$$

超表面的偏振光学特性还可以灵活调控荧光信号的远场辐射，比如出射方向、偏振状态等。研究发现，纳米结构的几何形状会影响 PEF，在结构的窄间隙或边缘的增强电场是决定荧光激发增强效果的关键因素。具有圆偏振发光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) 特性的光学材料在信息加密、生物成像、生化检测、光催化等领域中具有宽泛的应用^[52]。通

过设计手性金属纳米结构，超表面的 PEF 效应还可以实现荧光基团的 CPL。圆偏振度 ρ 表示为^[53]:

$$\rho = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (17)$$

其中， I^+ 和 I^- 分别为发射的 LCP 和 RCP 光强度。根据公式(16)，当荧光分子与局域电场的距离为 \mathbf{r} 时，圆偏振发光的圆偏振度可以由公式(17)计算得到:

$$\rho = \frac{|\mathbf{E}_{local}^+(\mathbf{r})|^2 - |\mathbf{E}_{local}^-(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{E}_{local}^+(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{E}_{local}^-(\mathbf{r})|^2} \quad (18)$$

在荧光检测中，低浓度待测物的荧光信号往往比较微弱，高灵敏的信号捕捉和调控仍然是目前的挑战。相比于荧光标记检测等传统生物分子检测方法，基于 PEF 效应的超表面生化检测技术除了具有更高的检测灵敏度，在荧光调控方面也具有广阔的应用前景。

3 手性等离激元超表面的研究进展

手性超表面对不同旋向的圆偏振光呈现不同的响应，根据材料不同可以分为金属超表面和介电超表面两类，它们的手性分别产生于表面等离激元共振与米氏共振。金属型超表面又可被称为等离激元超表面。本文主要对手性等离激元超表面的研究进展进行介绍。与自然界的手性物质相比，手性等离激元超表面具有更高的手性光学响应，研究人员已经提出了多种手性超表面的结构设计，可分为平面二维结构与三维结构，丰富的手性超表面结构为其在生化检测中的应用奠定了坚实的基础。

3.1 二维手性等离激元超表面

二维结构可定义为是二维平面图形沿垂直于平面方向移动一段距离形成的结构，这种二维结构本身是非手性的，但若垂直于结构方向两侧的介质不同，那么二维结构和两侧介质组成的整体仍然可以表现手性光学响应。2005 年，Makoto 等人提出了如图 1(a)所示的“卍”型手性超表面^[54]，该超表面在正入射情况下透射光出现了选择性的偏振旋转，并在近场产生了较强的手性场。该工作之后，人们对二维手性等离激元超表面的关注与研究也日益增多，二维手性超表面不仅能够实现较高的近场手性光学响应，并且还兼具制备简便、成本低廉、易于集成等优点。

对于二维平面型的手性等离激元超表面，手性效应主要来源于金属材料的欧姆损耗。2017 年，Zhang 课题组提出了一种强圆二色性的二维“L”型周期性阵列^[55]，如图 1(b)所示，发现该结构的巨大手性光学响应源自于金属等离激元的多模式干涉，而非欧姆损耗。手性等离激元超表面一般利用超表面的内禀手性，即单元结构采用手性结构的设计，以得到两种圆偏振光下不同的光学响应，然而，结构对称的非手性超表面也可以在斜入射条件下得到手性效应，即外禀手性。在斜入射情况下，入射光的入射面不与超表面的任何对称面重合，入射光波矢与非手性超表面构成了具有手性的对称性破缺系统，从而使得非手性超表面仍可激出手性光学响应。例如，2020 年，Mao 等人提出了一种圆转换效率高达 0.43 的手性反射式超表面^[56]，如图 1(c)所示，该阵列由矩形晶格周期性排布的金纳米柱构成。得益于斜入射激发的不对称的表面等离激元模式，该超表面能够根据偏振态对斜入射的圆偏振光进行选择吸收。在生化分子的手性检测应用中，斜入射光源的集成与耦合加大了小型集成化的难度，且外禀手性超表面的手性取决于光源的入射角和方位角，易受到光源的影响，与具有本征手性的内禀手性超表面相比，其对光源的要求更为苛刻。目前，基于

外禀手性超表面的手性检测研究较少，研究人员往往选择稳定性更强的内禀手性超表面。

除了光学响应差异，手性等离激元表面的光热效应也能用于流体力学的研究。2021年，Ma 等人设计了一种由金纳米天线阵列组成的手性吸收器^[57]，如图 1(d)所示。该超表面在光吸收方面表现出巨大的圆二色性，手性吸收导致的光热效应诱导产生手性热对流现象。同年，Ni 等人验证了涡旋光束能够在单个手性纳米结构中获得强烈的螺旋二色性^[58]，如图 1(e)所示，该研究有望推动涡旋光束在下一代手性光谱学中的发展。2022 年，Movsesyan 等人介绍了一种由非手性单元组成的二聚体结构超表面^[59]，如图 1(f)所示。这种二聚体结构在矩形晶格配置下拥有比正方晶格更强的手性效果，其 CD 来源于局域表面等离激元共振与晶格等离激元共振之间的强耦合。2023 年，Zeng 等人设计了一种如图 1(g)所示的波纹矩形结构组成的超表面^[60]，通过调整切割槽的位置改变波浪矩形结构的对称性破缺程度，实现 CD 值在共振波长不变的情况下从正值到负值的连续调节。

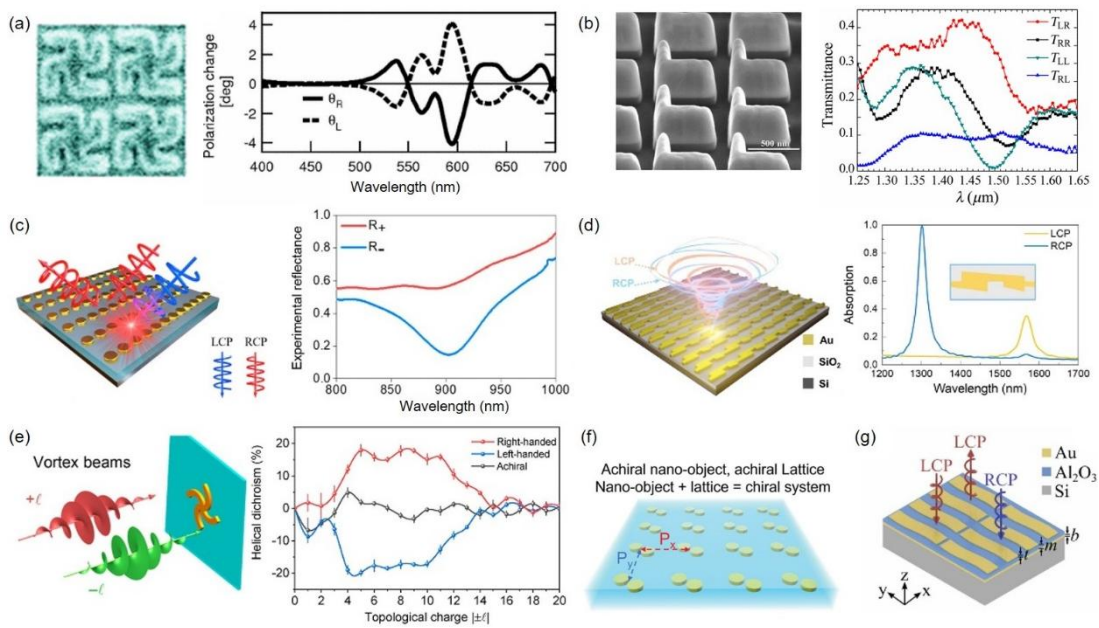


图 1 二维手性等离激元超表面：(a)“U”型手性超表面及其偏振旋转光谱^[54]；(b)“L”型手性超表面及其透射光谱^[55]；(c)手性反射超表面及其反射光谱^[56]；(d)手性吸收超表面及其吸收光谱^[57]；(e)单个右旋、十字、左旋结构在涡旋光束正入射下的示意图与测量的螺旋二色性^[58]；(f)非手性单元组成的二聚体结构超表面^[59]；(g)由波纹矩形组成的手性超表面^[60]

Fig. 1 Examples of two-dimensional chiral plasmonic metasurfaces: (a) The “U”-shaped chiral metasurface and calculated polarization rotation spectra^[54]; (b) L-shaped gold nanoantennas and transmittance spectra^[55]; (c) An extrinsically chiral metamirror and the measured reflectance spectra^[56]; (d) A chiral absorber and corresponding absorption responses^[57]; (e) Schematic of the single right-handed, cross-shaped, and left-handed nanostructures illuminated by tunable vortex beams at normal incidence, and measured helical dichroism spectra^[58]; (f) A chiral system based on periodically arranged achiral dimers^[59]; (g) Chiral metasurfaces composed of corrugated rectangular resonators^[60].

3. 2 三维手性等离激元超表面

三维超表面的单元结构一般其本身具有固有的手性特征，即内禀手性。在光束传播方向，三维超表面的不对称性使其相比于二维超表面结构具有更高维度的手性光学调制能力。然而，三维超表面的制备过程更为复杂，对加工工艺的要求也更高。随着现代微纳加工技术的不断

发展，由复杂的三维手性金属纳米结构组成的等离激元超表面得以成功制备，与其相关的研究也越来越丰富。

2009年，Gansul等人通过激光直写工艺制备出金螺旋超表面^[61]，如图2(a)所示，其中在红外波段对LCP和RCP入射光表现出选择性透射，并且其手性光学响应与螺旋结构的螺旋圈数和尺寸相关。受该工作的启发，2012年，Zhao等人利用多层旋转堆叠的方法制备了以金属纳米棒为基本单元的手性超表面^[62]，如图2(b)所示。随着堆叠层数的增加，超表面的手性光学响应增强。2014年，Cui等人研究了由双层堆叠的金属圆弧构成的三维手性超表面^[63]，如图2(c)所示，当线偏振光垂直入射时，该超表面实现了高达305°的偏振旋转。堆叠不同的结构也是实现三维手性超表面的有效方法。2010年，Menzel等人制造了由金纳米块和“L”型结构叠加的手性超表面^[64]，能够对正向与反向入射的线偏振光展现出不同的透射响应，如图2(d)。2015年，Leong等人则通过单步电子束光刻的方法制造出如图2(e)所示的悬浮三维手性等离激元纳米结构^[65]，该结构由金柱与“L”型粒子叠加而成。除了堆叠的设计，2019年，Chen等人提出了一种螺旋纳米孔结构^[66]，如图2(f)所示。该纳米孔结构的超表面具有非互易传输的特性，并且对线偏振光的方位角非常敏感。基于这个特点，研究者将其用于信息加密，实现了不同偏振光下的特定图像显示。2021年，Li实现了一种基于纳米剪纸结构的可重构手性超表面^[67]，如图2(g)所示。通过施加电压，在静电力作用下，剪纸结构由二维结构切换为三维结构，从而实现CD的动态调制。2023年，Lyu等人制造了如图2(h)所示的Moiré超表面^[68]，该超表面由两层超表面以特定角度堆叠而成，堆叠角度不同，Moiré单元不同，在实验中测量到的最大CD值为0.81。同年，Tang等人设计了一种由复合金属共振单元构成的手性超表面^[69]，如图2(i)所示。基于非局部表面晶格共振产生的手性准连续域束缚态，这种独特的二聚体结构能够对品质因数(Q)和CD进行独立的调控，获得高品质因数的同时也实现了高CD，在手性药物分析和生物传感等方面具有较大的应用前景。

上述三维结构的等离激元手性超表面主要利用传统的电子束曝光、离子束刻蚀或者激光直写的方法制备，与二维手性等离激元超表面相比，其加工过程复杂、加工难度较大。虽然二维手性结构的手性光学响应与三维结构相比一般较小，但是通过合适的设计，其在近场也能产生较强的手性场，因此其与三维结构的手性等离激元超表面在生物分子检测、非线性光学、显示与成像以及手性捕获等方面均有着广泛的应用价值。

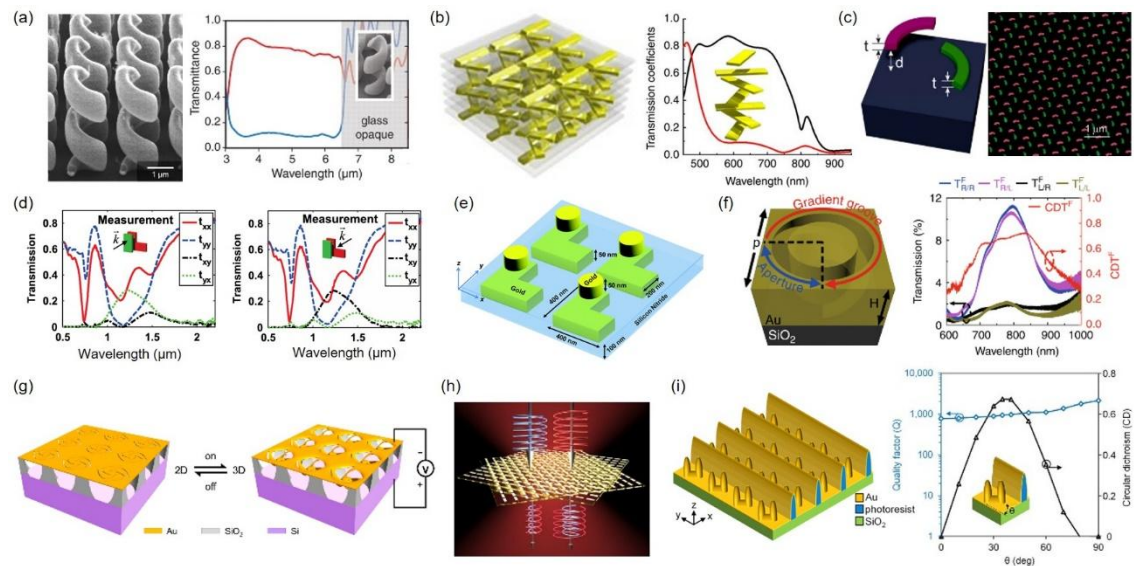


图2 三维手性等离激元超表面：(a)金螺旋超表面及其透射谱^[61]；(b)金纳米棒堆叠结构及其透射谱^[62]；(c)双层圆弧超表面^[63]；(d)双层堆叠结构的前向与后向入射的透射谱^[64]；(e)悬浮双层手性超表面^[65]；(f)

螺旋纳米孔超表面的单元结构及其透射谱^[66]; (g)可重构纳米剪纸超表面^[67]; (h)手性 Moiré超表面^[68]; (i)手性 BIC 超表面及其 Q 值与 CD 的调控^[69]

Fig. 2 Examples of three-dimensional chiral plasmonic metasurfaces: (a) Gold helix arrays and their measured transmittance spectra^[61]; (b) Multilayer twisted metamaterials and corresponding transmission of LCP and RCP^[62]; (c) Bilayer twisted-arc metasurfaces^[63]; (d) Measured transmission of the bilayer metasurfaces^[64]; (e) Suspended bilayer chiral metasurfaces^[65]; (f) The unit structure of helical nanoapertures and measured transmission spectra^[66]; (g) Reconfigurable kirigami metasurfaces^[67]; (h) Chiral Moiré metasurfaces^[68]; (i) Chiral BIC metasurfaces and the Q -factor and CD depended on the asymmetric parameter θ ^[69].

4 手性等离激元超表面在生化检测中的应用

基于多样的超表面结构，以其为平台的光学传感技术在生化分子检测领域蓬勃发展。其中，手性等离激元超表面在环境介质检测、手性生物分子检测、荧光检测以及手性表面增强拉曼光谱检测等方面的研究越来越受到人们的关注。

4.1 环境介质检测

手性等离激元超表面可以对不同状态的环境介质进行检测。在气态环境介质检测中，对危险气体浓度的快速、准确、高灵敏度的监测与传感十分重要。手性等离激元超表面以高灵敏度和远程安全等特点受到广泛关注。2018年，Liu等研究者提出了可用于氢气探测的钯基三维螺旋超表面^[70]，如图3(a)所示。随着氢气浓度的增加，金属钯经历了从金属到金属氢化物的快速可逆相变，三维螺旋超表面的CD信号随之减弱。通过掺杂金，解决了纯钯纳米结构磁滞效应长的问题，大大减小了响应时间。该超表面不仅制备成本低、可大规模加工外，与传统的消光谱相比，CD谱具有更高的灵敏度和信噪比，有利于探测氢气浓度的微弱变化，适合在可燃范围内进行远程和无火花的氢气传感。

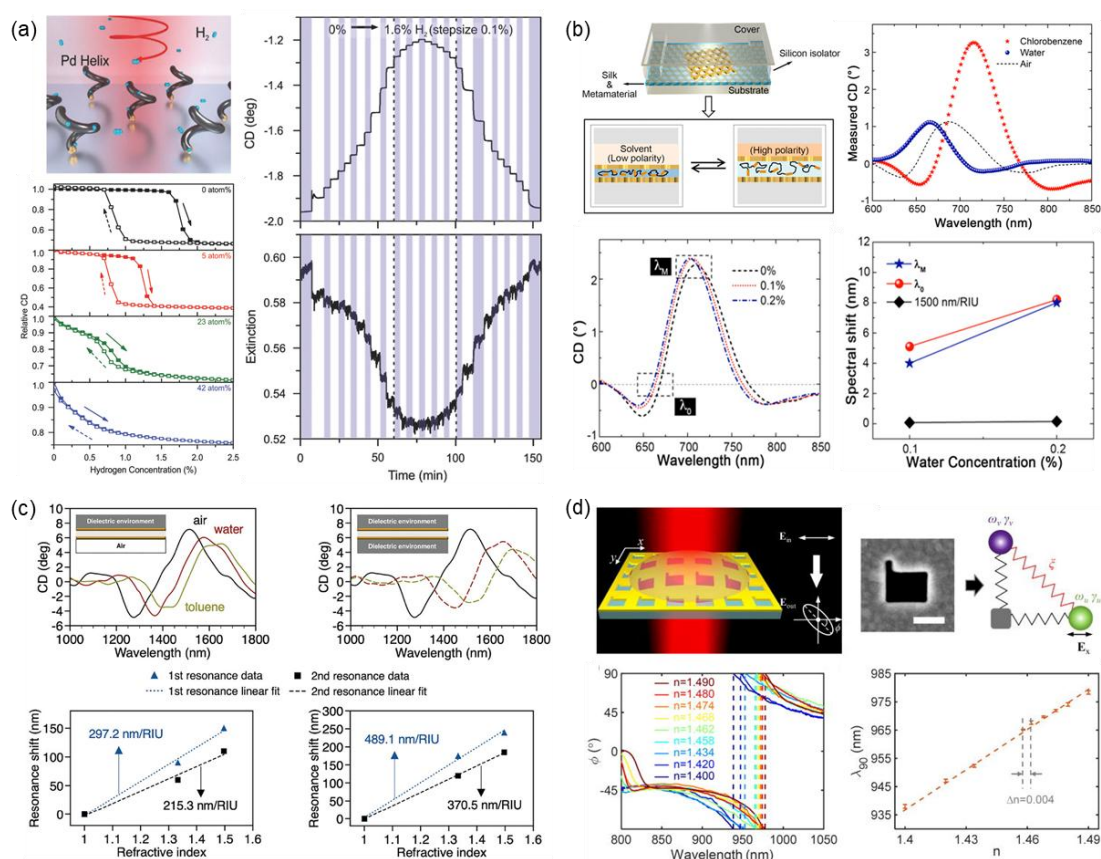


图 3 基于手性等离激元超表面的环境介质检测：(a)用于氢气检测的钯基三维螺旋超表面^[70]；(b)用于溶剂极性检测的 Moiré手性超表面^[71]；(c)用于溶液折射率传感的 Moiré手性超表面^[72]；(d)用于溶液折射率传感的 L 型纳米孔洞超表面^[73]

Fig. 3 Environmental detection based on chiral plasmon metasurfaces: (a) Chiral plasmonic hydrogen sensors based on Pd-Au nanohelices^[70]; (b) Moiré chiral metasurfaces based on periodic nanohole arrays for polarity sensing^[71]; (c) Moiré chiral metasurfaces based on twisted stacked periodic nanohole arrays for refractive index sensing^[72]; (d) Chiral metasurfaces based on the array of L-shaped nano-slits for refractive index sensing^[73].

对不同折射率液体进行超灵敏检测也非常必要，微量液体杂质的存在会导致化学合成问题或精密仪器的失效问题。2018 年，Zheng 等研究人员设计了由两层相同的金纳米孔阵列组成的 Moiré手性超表面^[71]，使用丝素蛋白薄膜作为金纳米孔阵列的间隔层，如图 3(b)所示。丝素蛋白薄膜的膨胀率受溶剂极性的影响，膨胀产生的厚度变化导致近场耦合产生的手性光学响应变化。该 Moiré手性超表面可应用于低至 200 ppm 的痕量溶剂杂质检测，其检测高灵敏度可达 10^5 nm/RIU。2023 年，Wang 等研究人员利用两层旋转堆叠的金纳米孔阵列构建了相似的 Moiré手性超表面结构，进一步提高了 CD 响应^[72]。金属层间的表面等离激元共振和金纳米孔间的耦合作用共同导致了结构手性场的增强。该超表面对于液体的检测不受极性限制，具有普适性，其灵敏度高达 489.1 nm/RIU，如图 3(c)所示。以上超表面折射率传感使用共振峰或谷的位移作为传感信号，其品质因数受限于共振带宽。针对该问题，2023 年，Xu 等研究者设计了“L”型纳米孔超表面作为检测平台^[73]，并利用旋光度在 90° 时对应的波长作为检测信号，如图 3(d)所示。其检测灵敏度为 474 nm/RIU，品质因数可达 948 /RIU，为折射率检测提供了新方法。

4.2 手性检测

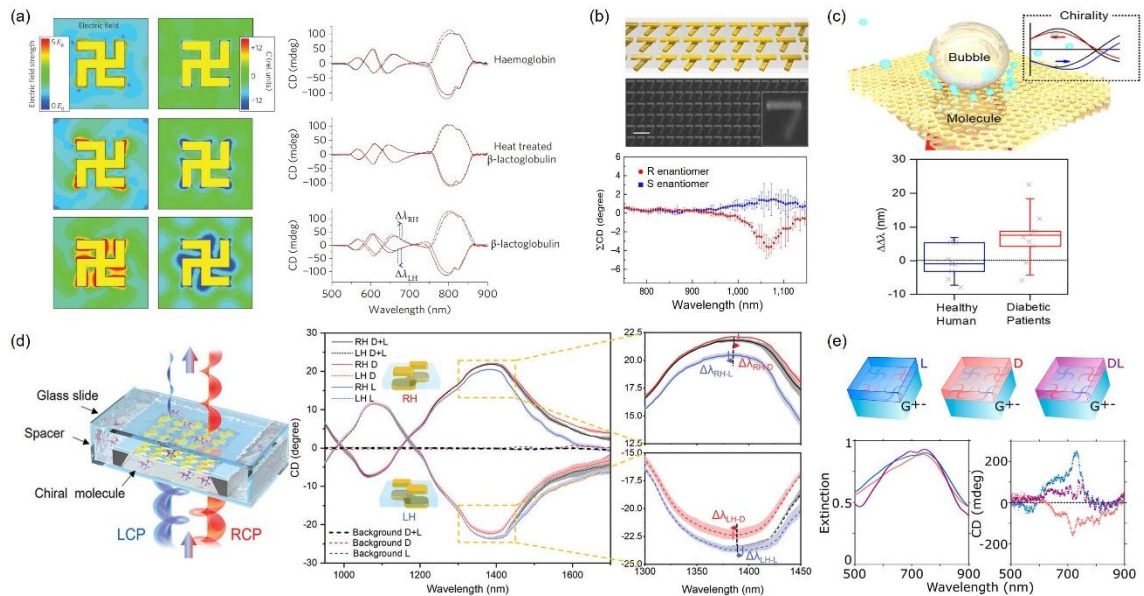


图 4 基于手性等离激元超表面的手性检测：(a)用于蛋白质结构检测的万字型超表面^[25]；(b)用于手性识别的旋转堆叠的双层纳米棒超表面^[36]；(c)用于糖尿病诊断的光热微泡辅助超表面^[74]；(d)用于手性识别的悬浮手性超表面^[76]；(e)不同手性万字型结构混合排列组成的超表面^[77]

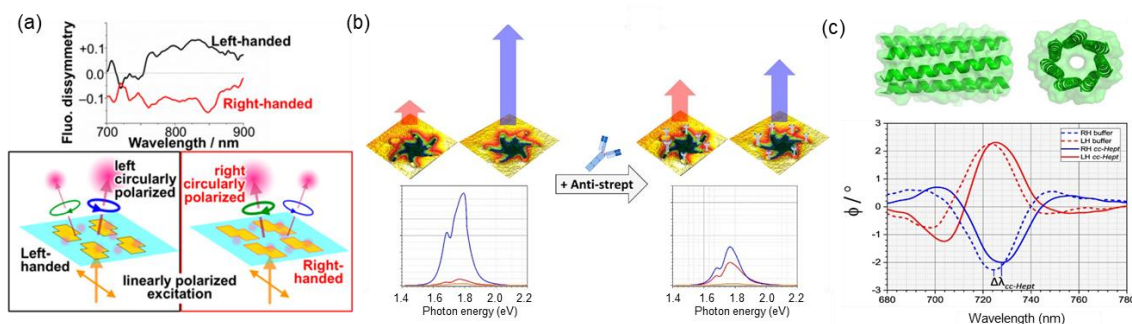
Fig. 4 Chirality detection based on chiral plasmonic metasurfaces: (a) Gammadion planar structures

for protein structure determination^[25]; (b) Twisted stacked bilayer nanorods for enantiomer discrimination^[36]; (c) Microbubble-assisted twisted stacked nanohole arrays for diabetic detection^[74]; (d) Suspended chiral bilayer metasurfaces for enantiomer discrimination^[76]; (e) Chiral plasmonic metasurfaces based on racemic mixture of gammadions structures^[77].

传统的圆二向色性测量所需时间长，并且对被测分子的质量或浓度要求较高，且测量到的手性分子本身固有的 CD 信号极小，在紫外波段内通常只有几十毫度。2010 年，Hendry 等研究人员实验证明了由手性等离激元超表面的共振产生的增强手性光场可用于皮克量级手性分子的手性检测^[25]，如图 4(a)所示。在左手和右手手性光场作用下，手性分子产生的有效折射率差是光学偏振测量的 10^6 倍。对于分子结构具有手性平面片型的生物分子，该方法尤为适用。2017 年，Alù 等研究者提出了一种基于旋转堆叠纳米棒的等离激元超表面的手性检测平台^[36]，超表面的局域增强近场大大提高了光与分子的相互作用，有效放大了分子的 CD 信号。如图 4(b)所示，实验测得的 CD 可达几度，相较传统圆二向色谱提升了两个数量级。此外，该手性检测平台对于手性大分子的检测极限低至 55 zmol，实现了对手性分子的无标记高灵敏度手性检测。进一步提高了器件的检测灵敏度。2021 年，Zheng 课题组提出了光热微泡诱导生物分子在手性等离激元超表面上积聚的方法^[74]，如图 4(c)所示。该方法所需的待测样品溶液可低至 10 μ L，实现了低至 100 pM 的葡萄糖对映异构体的无标记检测。该研究发现糖尿病患者的尿液代谢物的 CD 谱出现异常红移，该现象可用于糖尿病的临床诊断，其诊断准确率可达 84%。同年，Fery 与其合作者提出了一种旋转堆叠的纳米链超表面^[75]，手性分析物可以接触到层间区域的超强手性光场，大大提高了手性检测的灵敏度。2022 年，Liu 课题组利用可双面接触待测分子的悬浮手性超表面获得巨大手性响应的同时实现了 22.2 zmol 牛血红蛋白手性的可靠检测^[76]。该超表面仅需单步电子束曝光即可制备得到双层手性金属结构，如图 4(d)所示，其上下表面均可与手性分子接触的结构显著提高了检测灵敏度。为了减少超表面本身的 CD 信号对手性分子信号采集的干扰，Svedendahl 等研究者提出了一种由不同手性万字型结构混合排列组成的手性超表面^[77]，如图 4(e)所示。该超表面没有本征的圆二向色性，但具有增强的手性光场，因此能够在可见光范围内直接给出分子的手性信号。

4.3 荧光检测

常规的荧光检测往往受限于荧光基团的发光强度，当低浓度待测物的荧光信号比较微弱时，通常需要精密且昂贵的检测元件进行荧光信号的高灵敏度探测。如何增强荧光信号是目前荧光检测中的关键研究课题。基于 PEF 效应，荧光基团与手性超表面局域电场的相互作用

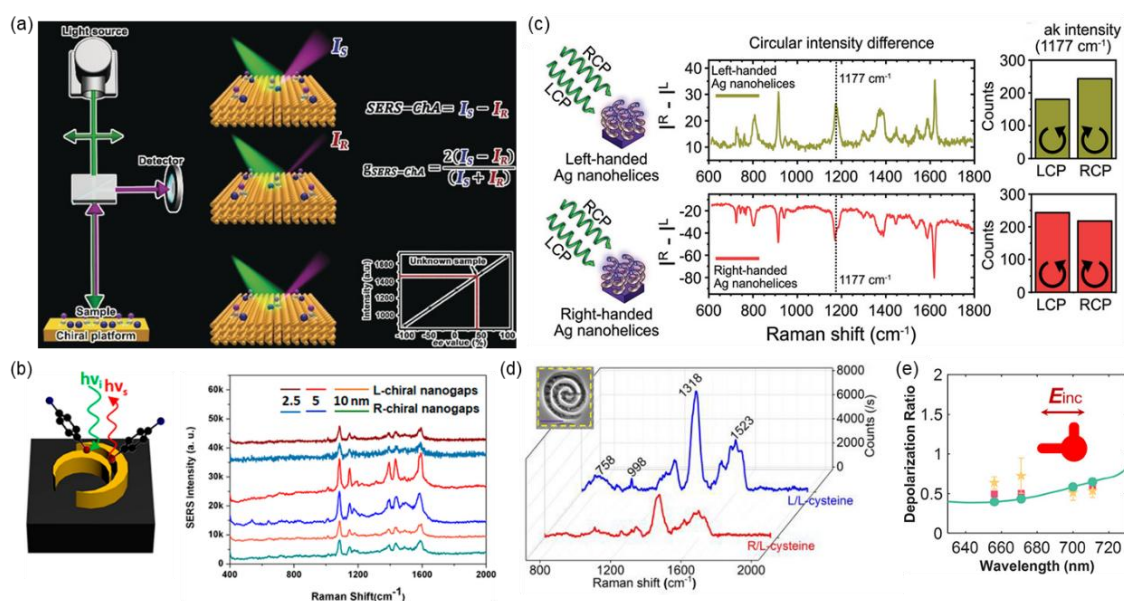


用不仅能够增强发光，还能够诱导非手性荧光基团产生 CPL。

图 5 基于手性等离激元超表面的荧光增强：(a)手性金纳米结构诱导非手性分子的圆偏振发光^[78]；(b)用于特异性抗体识别的手性量子超表面^[30]；(c)基于超表面的近场手性荧光信号检测^[79]

Fig. 5 Enhanced fluorescence based on chiral plasmonic metasurfaces: (a) Circularly polarized luminescence induced by chiral gold nanostructures^[78]; (b) Chiral quantum metasurfaces for recognition of specific antibodies^[30]; (c) Near-field detection of chiral luminescence based on metasurfaces^[79].

2018年, Le等人研究了手性等离激元超表面对于非手性染料分子发光性能的影响^[78]。如图5(a)所示,该研究发现在共振波长处,手性结构共振产生的局域电场增强使非手性染料分子发射的LCP光和RCP光强度不同,其圆偏振发光不对称因子可达0.14。这项研究为后续手性等离激元超表面在荧光检测中的应用奠定了基础。2021年, Kadodwala课题组提出了一种手性纳米腔超表面^[30],如图5(b)所示,纳米腔独特的悬臂结构使得量子点分布可控。当分布于纳米腔悬臂上的量子点链接了手性特异性分子后,纳米腔周围的电磁环境发生改变,进而影响量子点的发光特性。该研究通过检测量子点荧光信号的变化对特定分子进行探测,其检测极限可至zmol量级。在此基础上,2022年,该课题组基于相同的超表面,实现了对生物小分子的高灵敏度检测^[79]。基于PEF的CPL对近场光学手性的变化十分敏感,因此通过检测荧光生物分子的CPL偏振特性即可对该分子的手性相关特性进行检测,如图5(c)所示。与测量远场吸收或散射信号的方法相比,该近场检测方法可以实现更理想的检测性能。生物、材料学科的发展极大地推动了手性超表面的研究进程,超表面作为荧光信号的增强平台将更广泛的应用于免疫荧光检测。



4.4 手性表面增强拉曼光谱检测

图6 基于手性等离激元超表面的手性 SERS 测量: (a)基于手性 SERS 的对映异构体检测平台^[80]; (b)纳米间隙对手性 SERS 信号的影响^[81]; (c)银纳米螺旋超表面的 SERS 差异光谱^[82]; (d)平面螺旋结构手性超表面 SERS 基底^[83]; (e)手性结构作用下分子的 SERS 退极化率^[84]

Fig. 6 SERS detection based on chiral plasmonic metasurfaces: (a) Enantiomeric discrimination based on the chiral SERS method^[80]; (b) Raman spectra with different chiral nanogaps^[81]; (c) The circular intensity difference spectra for arrays of Ag nanohelices^[82]; (d) Chiral metasurface consisted with spiral structures for chiral SERS^[83]; (e) SERS depolarization ratio for chiral particle arrays^[84].

表面增强拉曼光谱(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种强大的生化检测技术,其与手性等离激元超表面的结合可实现低浓度对映异构体的快速检测。2020年, Liu等

人将手性金属纳米结构与传统的表面增强拉曼方法相结合,实现了手性 SERS 检测^[80],如图 6(a)所示。手性金属纳米结构对特定对映异构体的拉曼散射具有选择性增强的作用,以对映异构体拉曼信号的差异为参考,可计算得到待测混合样品的组成。超表面单元结构中的极窄间隙能够有效提高热点数量以及结构间的耦合作用,有利于 SERS 信号的增强。2021 年,Zhang 等人设计并制备了一种具有 10 nm 以下间隙的手性超表面结构^[81],如图 6(b)所示。纳米间隙的宽度的不同导致超表面的手性光学响应的不同,SERS 信号的强度也有所区别。在 5 nm 间隙的手性超表面作用下,L-半胱氨酸和 D-半胱氨酸的 SERS 信号强度差异最为明显,实现了特定对映异构体的识别。为进一步明确手性等离激元超表面的近场增强效应对 SERS 信号的作用,2023 年,Jones 等人研究了 100 nm 螺旋结构超表面在不同 LCP 和 RCP 激发光下的 SERS 信号差异^[82],如图 6(c)所示。通过时域有限差分法计算了密集排列的手性螺旋结构在不同圆偏振光入射下的热点分布与强度差异,解释了 SERS 信号的圆偏振强度差。同年,Wang 等人制备了平面螺旋结构的手性超表面 SERS 基底^[83],如图 6(d)所示,实现了 1×10^{-3} mol/L 的 L/D 半胱氨酸溶液的有效 SERS 识别。该超表面基底最高可获得 3×10^5 的 SERS 增强因子。除了手性 SERS 信号,非手性分子与手性等离激元共振的相互作用能够产生 SEROA。2023 年,Xiao 等人通过设计金属结构的各向异性来诱导手性拉曼散射的产生^[84],如图 6(e)所示,该方法可用于高灵敏度的分子结构分析。

5 总结与展望

生物制药、病毒检测、医疗诊断、食品检测等领域对生化分子检测的要求日益提高,高灵敏度、实时、过程无损、可多通道集成等性能成为新型的生化检测技术亟待研究的关键。基于手性等离激元超表面的生化检测依赖于光信号的接收与收集,具有非接触、检测极限低、易于集成、快速、稳定抗干扰等优点。受益于等离激元共振增强的光-物质相互作用,研究人员已利用各种手性等离激元超表面实现了溶液浓度以及折射率的检测、生化分子的手性检测、免疫荧光检测、细胞成分分析等不同功能,并显著提高了对生化分子的检测性能。然而,对于手性等离激元超表面的研究仍有许多挑战。一方面,基于超表面的手性分子检测往往无法对手性分子的种类进行选择性的检测。另一方面,大多数超表面缺乏动态调控,这就使得其在实际应用中可能受限于检测环境和应用场景。为解决以上问题,可过滤目标分子信号的功能化超表面以及光学响应可调谐的动态超表面开发是未来超表面研究的发展方向。另外,为使该研究领域进一步向实用化和商业化发展,还需要解决超表面加工和批量生产问题。随着微纳加工技术的飞速发展,越来越多结构复杂、尺寸精细的光学超表面得以规模化制备,这为超表面的发展和应用提供了坚实的基础,超表面在实际生化传感方面的研究也趋于集成化与产业化。此外,研究者们也在思考如何将分子与手性等离激元纳米结构的偶联用于选择性诱导对映异构体其中一种手性的合成,为化工与制药行业提供了制备单一手性分子的新思路。随着各种微纳结构和增强机制研究的深入、新型材料的开发和应用、加工制备工艺的完善和进步,基于手性等离激元超表面的生化检测将逐渐走向产业应用。

参考文献

- [1] Chela-Flores J. The origin of chirality in protein amino acids [J]. Chirality, 1994, 6(3): 165-168.
- [2] He H, Cen M, Wang J, et al. Plasmonic chiral metasurface-induced upconverted circularly

-
- polarized luminescence from achiral upconversion nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(48): 53981-53989.
- [3] Yin S, Ji W, Xiao D, et al. Intrinsically or extrinsically reconfigurable chirality in plasmonic chiral metasurfaces [J]. *Optics Communications*, 2019, 448: 10-14.
- [4] Yin S, Xiao D, Liu J, et al. Reconfigurable chiral metasurface absorbers based on liquid crystals [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(6): 4600909.
- [5] Vashistha VK, Sethi S, Tyagi I, et al. Chirality of antidepressive drugs: an overview of stereoselectivity [J]. *Asian Biomedicine*, 2022, 16(2): 55-69.
- [6] Mason SF. *Optical Activity and Chiral Discrimination* [M]. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2013: 41-43.
- [7] Qiu M., Zhang L., Tang Z., et al. 3D metaphotonic nanostructures with intrinsic chirality. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45): 1803147.
- [8] Cahn RS, Ingold C, Prelog V. Specification of molecular chirality [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1966, 5(4): 385-415.
- [9] Berthod A. *Chiral Recognition Mechanisms* [M]. Washington: ACS Publications, 2006: 23-26.
- [10] Liu J, He H, Xiao D, et al. Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications [J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1833.
- [11] Xiao D, Liu Y J, Yin S, et al. Liquid-crystal-loaded chiral metasurfaces for reconfigurable multiband spin-selective light absorption [J]. *Optics Express*, 2018, 26(19): 25305-25314.
- [12] Yin Z, Shi Y, Cen M, et al. Vectorial holography-mediated growth of plasmonic metasurfaces [J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(15): 1518-1524.
- [13] Meira DI, Barbosa AI, Borges J, et al. Recent advances in nanomaterial-based optical biosensors for food safety applications: Ochratoxin-A detection, as case study [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023, 1: 43.
- [14] Peng R, Liu J, Xiao D, et al. Microfluid-enabled fine tuning of circular dichroism from chiral metasurfaces [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(41): 415102.
- [15] Gu T, Kim HJ, Rivero-Baleine C, et al. Reconfigurable metasurfaces towards commercial success [J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(1): 48-58.
- [16] Li F, Shen J, Guan C, et al. Exploring near-field sensing efficiency of complementary plasmonic metasurfaces for immunodetection of tumor markers [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 203: 114038.
- [17] Juliano MR, Marinov E, Youssef MAB, et al. Metasurface-enhanced light detection and ranging technology [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5724.

-
- [18] Pebdeni AB., Roshani A, Mirsadoughi E, et al. Recent advances in optical biosensors for specific detection of E. coli bacteria in food and water [J]. *Food Control*, 2022, 135: 108822.
- [19] Maier SA. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* [M]. New York: Springer Science & Business Media, 2007: 1-19.
- [20] 罗小青, 黄文礼, 王彬旭, 等. 基于石墨烯超表面天线的太赫兹动态相位调控及波束扫描 [J]. *集成技术*, 2023, 12(4): 77-90.
- Luo XQ, Huang WL, Wang BX, et al. Terahertz graphene metasurfaces antennas for dynamic phase modulation and beam steering [J]. *Journal of Integration Technology*, 2023, 12(4): 77-90.
- [21] Li M, Xu J, Zheng Q, et al. Chemical-based surface plasmon resonance imaging of fingerprints [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(20): 7238-7245.
- [22] Bochenkov VE, Shabatina TI. Chiral plasmonic biosensors [J]. *Biosensors*, 2018, 8(4): 120.
- [23] Mejía-Salazar JR, Oliveira Jr ON. Plasmonic biosensing: focus review [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(20): 10617-10625.
- [24] Esfahani Monfared Y. Overview of recent advances in the design of plasmonic fiber-optic biosensors [J]. *Biosensors*, 2020, 10(7): 77.
- [25] 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.
- [26] Mao Z, Peng X, Zhou Y, et al. Review of interface modification based on 2D nanomaterials for surface plasmon resonance biosensors [J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(12): 3807-3823.
- [27] Kumar D, Sharma GK, Kumar M. Surface plasmon resonance sensor for chemical and bio-sensing application: a review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 74: 259-262.
- [28] Tullius R, Karimullah AS, Rodier M, et al. "Superchiral" spectroscopy: detection of protein higher order hierarchical structure with chiral plasmonic nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8380-8383.
- [29] Semeniak D, Cruz DF., Chilkoti A, et al. Plasmonic fluorescence enhancement in diagnostics for clinical tests at point-of-care: a review of recent technologies [J]. *Advanced Materials*, 2022, 35(34): 2107986.
- [30] Hajji M, Cariello M, Gilroy C, et al. Chiral quantum metamaterial for hypersensitive biomolecule detection [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19905-19916.
- [31] Coulet PR., Blum LJ. *Biosensor Principles and Applications* [M]. Florida: CRC Press, 2019: 1-6.
- [32] Kaur B, Kumar S, Kaushik BK. Recent advancements in optical biosensors for cancer detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 197: 113805.

-
- [33] 张义红, 许文静, 杨坤. 电化学生物传感器的研究进展 [J]. 集成技术, 2014, 3(5): 19-27.
- Zhang YH, Xu WJ, Yang K. Progress in electrochemical biosensors [J]. Journal of Integration Technology, 2014, 3(5): 19-27.
- [34] Chandrasekhar S. Optical rotatory dispersion of crystals [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1961, 259(1299): 531-553.
- [35] Fasman, GD. Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules [M]. New York: Springer Science & Business Media, 2013: 34-36.
- [36] Zhao Y, Askarpour AN, Sun L, et al. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 14180.
- [37] 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.
- [38] Solomon ML, Hu J, Lawrence M, et al. Enantiospecific optical enhancement of chiral sensing and separation with dielectric metasurfaces [J]. ACS Photonics, 2018, 6(1): 43-49.
- [39] Shao Y, Yang G, Lin J, et al. Shining light on chiral inorganic nanomaterials for biological issues [J]. Theranostics, 2018, 11(19): 9262.
- [40] Brulot W, Vanbel MK, Swusten T, et al. Resolving enantiomers using the optical angular momentum of twisted light [J]. Science Advances, 2016, 2(3): e1501349.
- [41] Forbes KA, Andrews DL. Optical orbital angular momentum: twisted light and chirality [J]. Optics Letters, 2018, 43(3): 435-438.
- [42] Abdali S, Blanch EW. Surface enhanced Raman optical activity (SEROA) [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 980-992.
- [43] Wu T, Zhang X, Wang R, et al. Strongly enhanced Raman optical activity in molecules by magnetic response of nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27): 4795-4804.
- [44] Cheng J, Hill E H, Zheng Y, et al. Optically active plasmonic resonance in self-assembled nanostructures [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2018, 2(4): 662-678.
- [45] Mohammadi E, Tsakmakidis KL, Askarpour AN, et al. Nanophotonic platforms for enhanced chiral sensing [J]. ACS Photonics, 2018, 5(7): 2669-2675.
- [46] 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.
- [47] Barkaoui H., Du K., Chen Y., et al. Merged bound states in the continuum for giant superchiral field and chiral mode splitting [J]. Physical Review B, 2023, 107(4): 045305.

-
- [48] Lee YY, Kim RM, Im SW, et al. Plasmonic metamaterials for chiral sensing applications [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(1): 58-66.
- [49] Badshah MA, Koh NY, Zia AW, et al. Recent developments in plasmonic nanostructures for metal enhanced fluorescence-based biosensing [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1749.
- [50] Fothergill SM, Joyce C, Xie F. Metal enhanced fluorescence biosensing: From ultra-violet towards second near-infrared window [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 20914-29.
- [51] Li JF, Li CY, Aroca RF. Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13): 3962-79.
- [52] He H, Wang J, Li K, et al. Cholesteric-superhelix-enabled reconfigurable circularly polarized luminescence from uniaxially aligned upconversion nanorod films [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(8): 2200115.
- [53] Maksimov AA, Tartakovskii II, Filatov EV, et al. Circularly polarized light emission from chiral spatially-structured planar semiconductor microcavities [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(4): 045316.
- [54] Kuwata-Gonokami M, Saito N, Ino Y, et al. Giant optical activity in quasi-two-dimensional planar nanostructures [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(22): 227401.
- [55] Ye W, Yuan X, Guo C, et al. Large chiroptical effects in planar chiral metamaterials [J]. *Physical Review Applied*, 2017, 7(5): 054003.
- [56] Mao L, Liu K, Zhang S, et al. Extrinsicly 2D-chiral metamirror in near-infrared region [J]. *ACS Photonics*, 2019, 7(2): 375-383.
- [57] Ma C, Yu P, Wang W, et al. Chiral optofluidics with a plasmonic metasurface using the photothermal effect [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 16357-16367.
- [58] Ni J, Liu S, Hu G, et al. Giant Helical Dichroism of single chiral nanostructures with photonic orbital angular momentum [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2893-2900.
- [59] Movsesyan A, Besteiro LV, Kong XT, et al. Engineering strongly chiral plasmonic lattices with achiral unit cells for sensing and photodetection [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(14): 2101943.
- [60] Zeng X, Rosenmann D, Czaplewski DA, et al. Chiral metasurfaces of wavy rectangle resonators with tunable circular dichroism [J]. *Optik*, 2023, 286: 171024.
- [61] Gansel JK, Thiel M, Rill MS, et al. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer [J]. *Science*, 2009, 325(5947): 1513-1515.
- [62] Zhao Y, Belkin M and Alù A. Twisted optical metamaterials for planarized ultrathin broadband circular polarizers [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 870.
- [63] Cui Y, Kang L, Lan S, et al. Giant chiral optical response from a twisted-arc metamaterial [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 1021-1025.

-
- [64] Menzel C, Helgert C, Rockstuhl C, et al. Asymmetric transmission of linearly polarized light at optical metamaterials [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(25): 253902.
- [65] Leong ESP, Deng J, Khoo EH, et al. Fabrication of suspended, three-dimensional chiral plasmonic nanostructures with single-step electron-beam lithography [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(117): 96366-96371.
- [66] Chen Y, Yang X and Gao J. 3D Janus plasmonic helical nanoapertures for polarization-encrypted data storage [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 45.
- [67] Chen S, Liu Z, Du H, et al. Electromechanically reconfigurable optical nano-kirigami [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1299.
- [68] Lyu B, Li Y, Jia Q, et al. Manipulating the chirality of Moiré metasurface by symmetry breaking [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(7): 2201004.
- [69] Tang Y, Liang Y, Yao J, et al. Chiral bound states in the continuum in plasmonic metasurfaces [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(4): 2200597.
- [70] Matuschek M, Singh DP, Jeong H -H, et al. Chiral plasmonic hydrogen sensors [J]. *Small*, 2018, 14(7): 1702990.
- [71] Wu ZL, Chen XD, Wang MS, et al. High-performance ultrathin active chiral metamaterials [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 5030-5041.
- [72] Han ZX, Wang F, Sun JH, et al. Ultrathin twisted stacked gap-plasmon metasurface with giant and tunable shortwave infrared chirality [J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 2301022.
- [73] Xie F, Ren MX, Wu W, et al. Chiral metasurface refractive index sensor with a large figure of merit [J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 122(7): 071701.
- [74] Liu YR, Wu ZL, Kollipara SP, et al. Label-free ultrasensitive detection of abnormal chiral metabolites in diabetes [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4), 6448-6456.
- [75] Probst TP, Mayer M, Gupta V, et al. Mechano-tunable chiral metasurfaces via colloidal assembly [J]. *Nature Materials*, 2021, 20, 1024-1028.
- [76] Cen M, Wang J, Liu J, et al. Ultrathin suspended chiral metasurfaces for enantiodiscrimination [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(37): 2203956.
- [77] Guirado J, Svedendahl M, Puigdollers J, et al. Enantiomer-selective molecular sensing using racemic nanoplasmonic arrays [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10), 6279-6285.
- [78] Le KQ, Hashiyada S, Kondo M, et al. Circularly polarized photoluminescence from achiral dye molecules induced by plasmonic two-dimensional chiral nanostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(43): 24924-24932.
- [79] Tabouillot V, Kumar R, Lalaguna P L, et al. Near-field probing of optical superchirality with plasmonic circularly polarized luminescence for enhanced bio-detection [J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(11): 3617-3624.

-
- [80] Liu Z, Ai J, Kumar P, et al. Enantiomeric discrimination by surface-enhanced Raman scattering-chiral anisotropy of chiral nanostructured gold films [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(35): 15338-15343.
- [81] Zhang W, Ai B, Gu P, et al. Plasmonic chiral metamaterials with sub-10 nm nanogaps [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 17657-17667.
- [82] Jones RR, Miksch C, Kwon H, et al. Dense arrays of nanohelices: Raman scattering from achiral molecules reveals the near-field enhancements at chiral metasurfaces [J]. *Advanced Materials*, 2023: 2209282.
- [83] Wang J, Yan Y, Geng Y. Fabrication of chiral nanostructures through vibration-assisted scratching combined with wet etching for surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5860-5870.
- [84] Xiao X, Gillibert R, Foti A, et al. Plasmonic polarization rotation in SERS spectroscopy [J]. *Nano Letters*, 2023, 23(7): 2530-2535.