利用振动圆二色性提取指纹的扩展手性超材料

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/24283.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

利用振动圆二色性提取指纹的扩展手性超材料。
近日，新加坡国立大学，电子与计算机工程系Chengkuo Lee团队提出了一种基于等离子体手性超材料的增强振动圆二色(VCD)传感平台，该平台具有6个数量级的信号增强和手性分子的选择性。

在耦合模理论的指导下，团队利用面内和面外对称破缺结构通过两步光刻工艺实现手性超材料设计，这增加了近场耦合强度并改变了吸收和辐射损耗之间的比率，从而提高了手性光与物质的相互作用并增强了分子VCD信号。此外，团队还演示了BSA和β-乳球蛋白的薄膜传感过程，它们含有二级结构α-螺旋和β-折叠，检测限可达到zeptomole水平。

该团队还首次通过演示手性混合物的选择性传感过程，探索了增强VCD光谱的潜力，其中混合比可以通过文中提出的手性超材料成功区分。这一发现改善了分子的传感信号，扩展了可提取的信息，为立体化学和临床诊断应用的无标记、紧凑、小体积手性分子检测铺平了道路。

研究背景

振动圆二色性(VCD)光谱学的主要限制是自然微弱的信号，通常在10-5水平左右，比紫外可见圆二色性(CD)分子信号小3个数量级。因此，非常希望开发增强的VCD传感器，以便用较小的样品体积更好地校准信号，同时探索其选择性检测手性混合物的潜力。

弥补VCD信号检测限制差距的最佳候选之一是MIR纳米光子平台，它利用了超受限光场和共振耦合。此外，结合不平衡的设计框架，手性纳米结构，也称为手性超材料，可以呈现与圆偏振光的各向异性相互作用。同时，由于对映体和手性超材料之间有趣的耦合现象，局域近场区增强的光学手性也使得更强的手性光-物质相互作用成为可能，从而提高了对谷偏振光学发光的研究兴趣，药物筛选和传感应用。然而，很少有人关注增强微弱的VCD信号。这些工作缺乏微波手性超材料的设计方法和优化过程。尽管先前的工作已经使用时间耦合模式理论(TCMT)证明了CD和MIR元分子的非辐射耗散之间的关系，近场手征光-物质相互作用仍然缺乏探索。

关于制造工艺，化学合成和自组装技术已被广泛用于制造手性纳米结构以实现更大的分子CD信号。但是这些方法对于制造MIR手性结构可能是耗时的并且效率较低，因为共振结构的尺寸增加以匹配更长的波长。此外，光刻方法也已被用于图案化手性超材料，但也需要复杂的过程来打破面外对称性，这有望获得更好的性能。尽管先前的工作已经提出了打破平面外对称性的VCD感测腔，但是制造过程可能成为一个挑战。因此，迫切需要开发理论完善、工艺简单的MIR手性超材料，以建立一个可行的VCD传感平台，通过检索分子指纹来扩展其应用。

创新研究

在这里，研究人员提出了以红外手性等离子体超材料(IRCPMs)为基础的垂直定位的纳米棒与金属绝缘体金属(MIM)结构作为传感平台。像SEIRA一样，团队提出了表面增强振动圆二色性(SEVCD)光谱学，用于增强分子IR和CD信号感测，如图1-2。作为设计框架，团队提出了一种基于时间耦合模理论(TCMT)的损耗工程方法，通过研究损耗比和近场耦合系数对LCP和RCP电磁波吸收差异的影响来设计和优化手征超材料。通过定制这些参数，调整面内和面外不对称因子来优化手性超材料，以实现更大的VCD信号。

这种提出的手性超材料不仅通过面内间隙提供近场增强，而且建立2.5D构型以打破面外对称性。此外，团队提出的IRCPMs只需要两步电子束光刻和金属剥离工艺。

首先，团队开发了一个由手性超材料组成的增强型VCD传感平台，与传统的VCD光谱相比，该平台实现了6个数量级的增强。其次，阐述了利用时间耦合模理论设计和优化MIR手性超材料的方法，这表明了近场耦合系数和损耗比的重要性，导致了面内和面外对称破缺维度的设计。第三，利用上述传感平台，团队演示了蛋白质薄膜传感过程，并实现了约23 zeptomole水平的最低检测限。第四，团队首次报道了混合蛋白质二级结构的增强VCD传感过程，对振动跃迁具有高选择性。与以前的手性混合物传感器相比，本文的方法还能从吸收光谱的振动跃迁中选择分子，如图3。

本文的研究结果显示了一个有前途的SEVCD手性检测平台，用于在芯片上从各种物种和低浓度进行分子识别，生物分子和药理学分析，为化学或生物医学应用开辟了一条新途径，如在动态反应中研究和分析手性纳米结构。

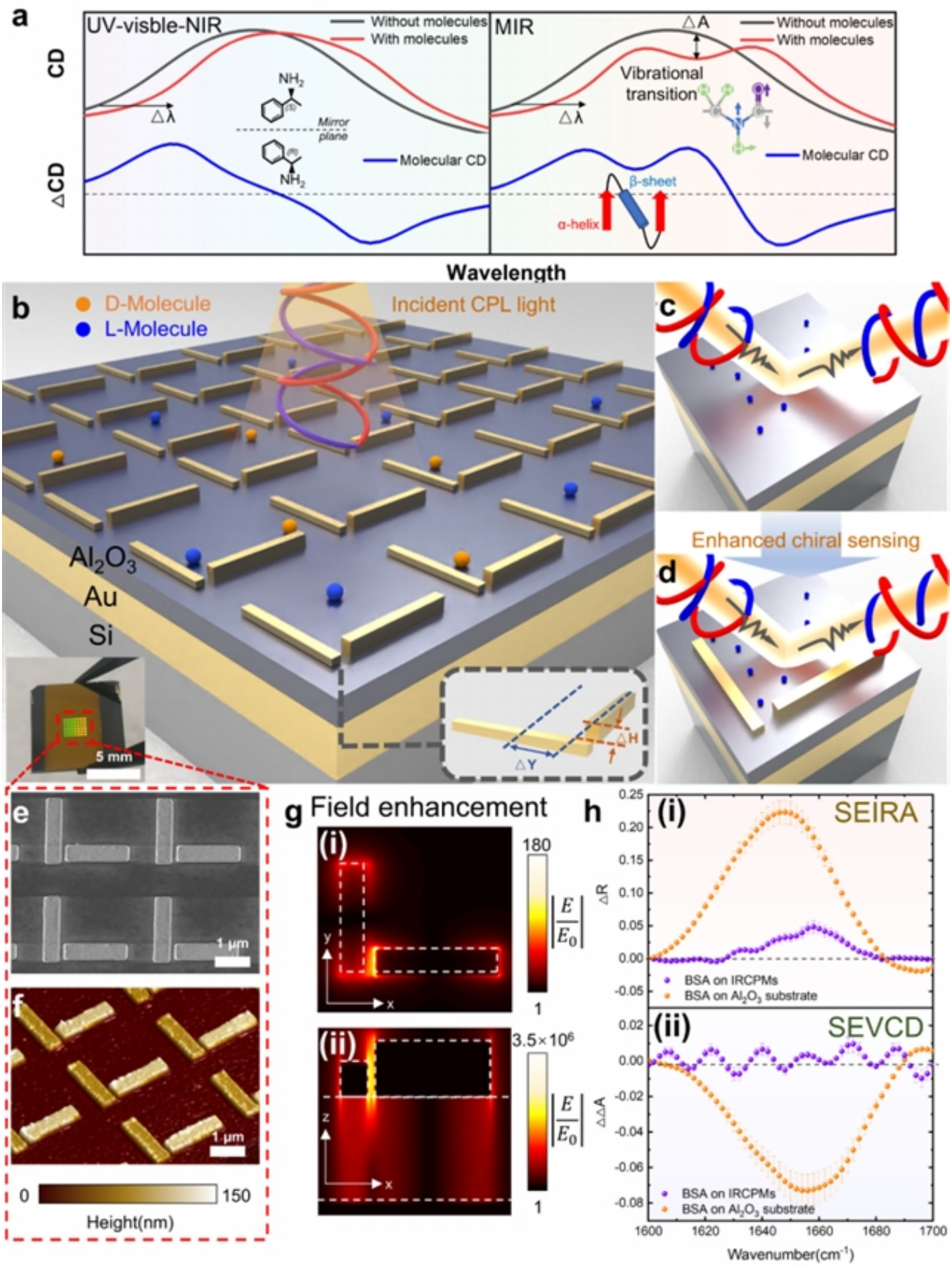

a
UV-visble-NIR
Without molecules
With molecules
CD
△λ
NH2
Mirror plane
Molecular CD
△CD
MIR
△A
Vibrational transition
β-sheet
α-helix
Wavelength
b
D-Molecule
L-Molecule
Incident CPL light
Al2O3
Au
Si
5 mm
△Y
△H
c
Enhanced chiral sensing
d
e
1 μm
f
1 μm
0
150
Height(nm)
g Field enhancement
(i)
(ii)
180
1
3.5×10^6
E/E0
h
(i) SEIRA
ΔR
BSA on IRCPMs
BSA on Al2O3 substrate
(ii) SEVCD
ΔΔA
Wavenumber(cm-1)

图1 使用IRCPMs的SEVCD光谱的工作原理

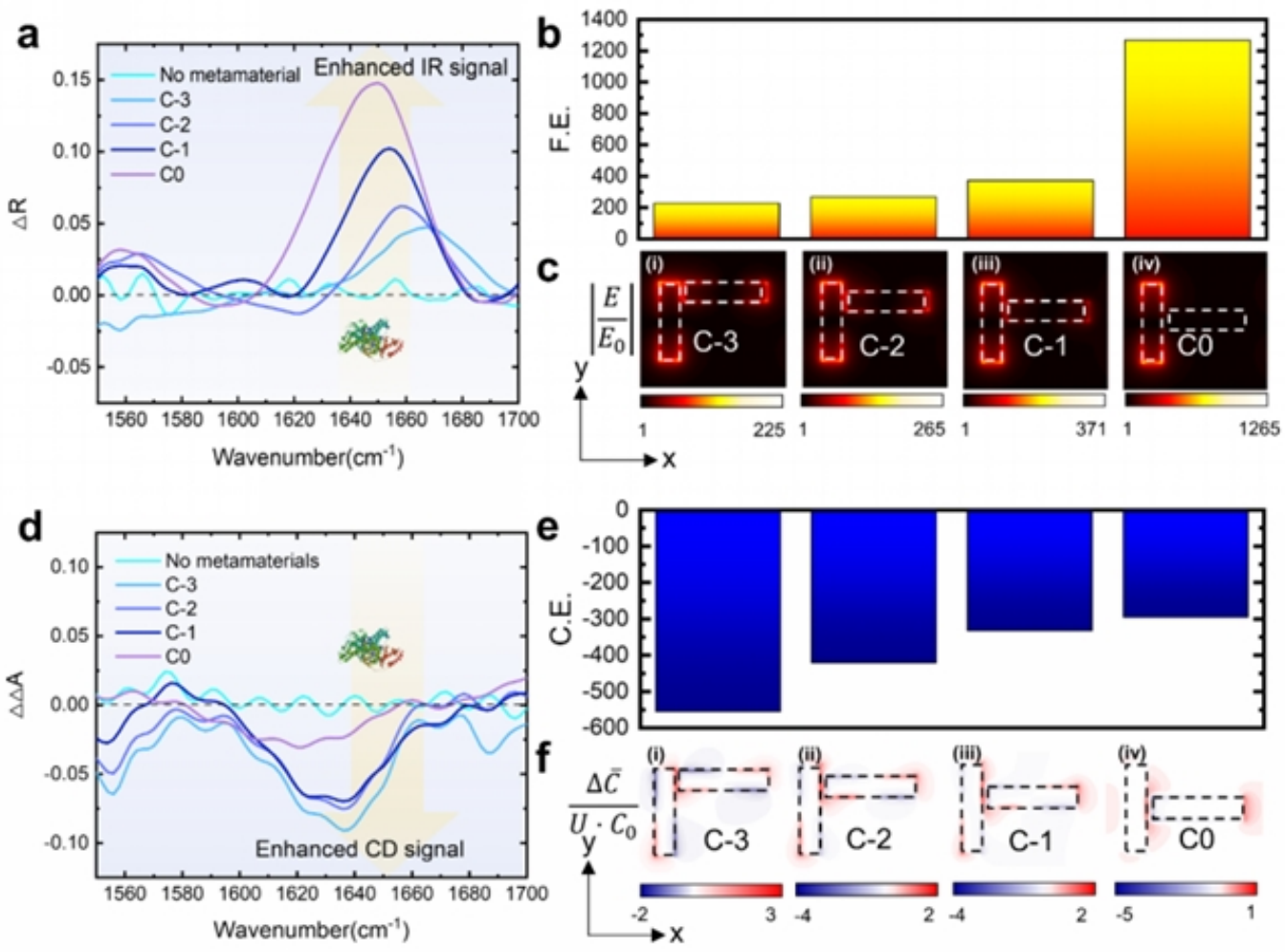


图2 CD和IR增强的近场图示

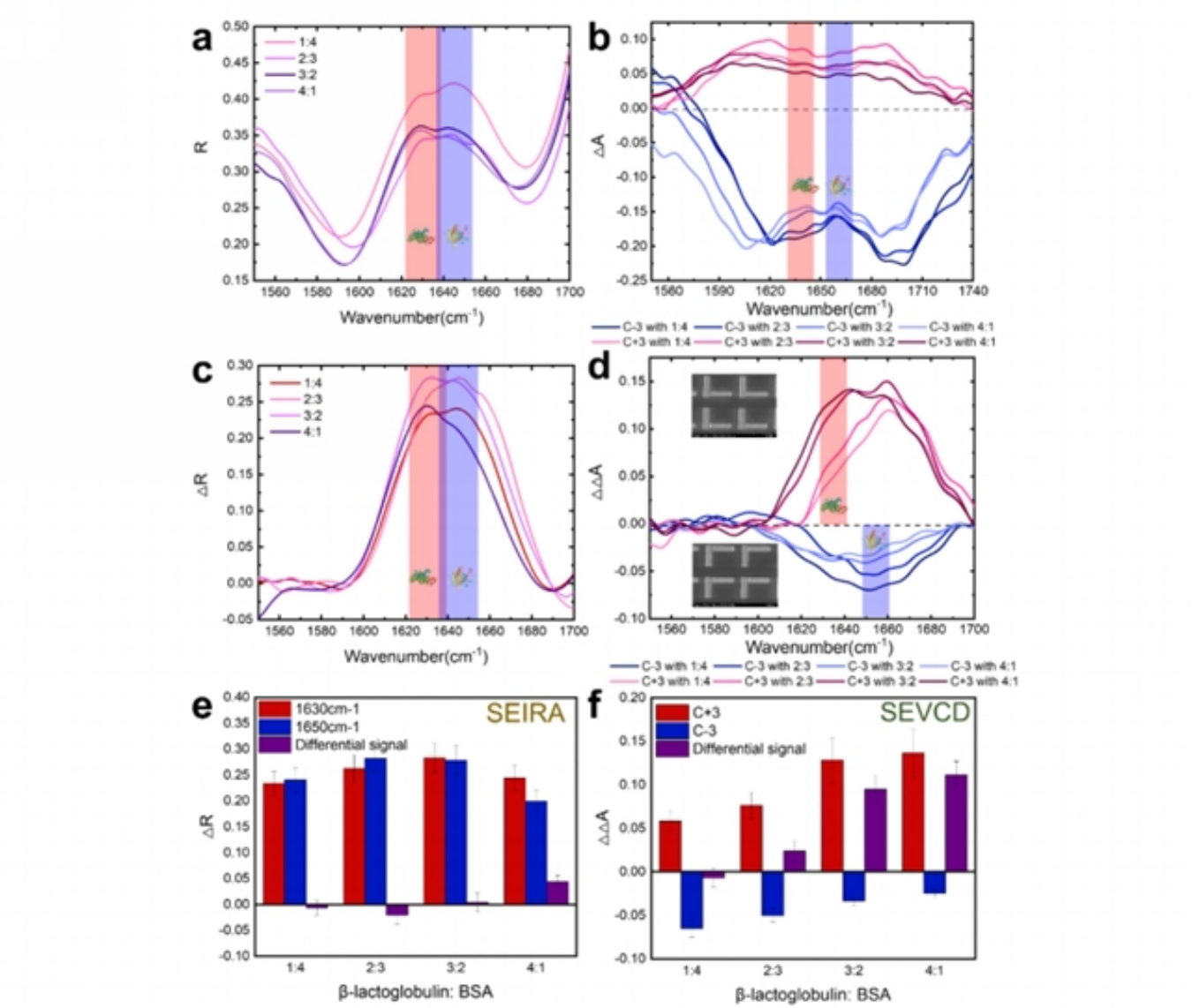


图3 手性混合物传感的实验演示

该文章近日发表在国际顶尖学术期刊《Light: Science Applications》，题为Expanding chiral metamaterials for retrieving fingerprints via vibrational circular dichroism，Cheng Xu为论文的第一作者，Chengkuo Lee教授为论文的通讯作者。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：https://www.nature.com/articles/s41377-023-01186-3

作者：Chengkuo Lee 来源：《光：科学与应用》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发