

# 分子介导组装高性能表面等离子器件

张兆萱<sup>1</sup>, 邓 璞<sup>1</sup>, 沈 杰<sup>2</sup>

(1. 北京大学电子学院, 2. 材料科学与工程学院, 北京 100871)

**摘要** 表面等离子器件的光场束缚能力和光与物质的相互作用可有效突破衍射极限制约, 在纳米光子学与光电器件集成方面展现出巨大潜力. 基于化学合成的贵金属纳米颗粒具备亚波长尺寸特征与优异的等离子性能, 是构筑高性能表面等离子器件的理想材料. 为了获得高性能表面等离子器件, 高通量、低成本且结构可控的自组装策略是关键. 本综述聚焦于以 DNA 介导组装为代表的组装方法在构造强耦合、非线性及低损耗的新型等离子器件中的应用. 以表面等离子元中的关键物理过程为基础, 重点分析了 DNA 分子的结构精度与可编程特性对光物理过程的赋能作用, 旨在推动从生物高分子到新型纳米光学器件的精确构筑的新范式. 最后, 总结了当前自组装光学器件在跨尺度制造、结构缺陷与损耗调控等方面面临的关键挑战, 并在此基础上提出了未来的重点探索方向和可行的解决方案. DNA 介导组装在高性能、多功能等离子结构和器件方面展现出广阔前景, 有望在光通信、量子信息、人工智能及疾病检测等领域实现重要应用.

**关键词** 表面等离子器件; 金属纳米颗粒; DNA 介导组装

中图分类号 O648

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250133

## Molecule-directed Assembly of High-performance Surface Plasmonic Devices

ZHANG Zhaoxuan<sup>1</sup>, DENG Pu<sup>1\*</sup>, SHEN Jie<sup>2\*</sup>

(1. School of Electronics, 2. School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Surface plasmon-based devices exhibit exceptional light confinement and enhanced light-matter interactions at subwavelength scales, offering a promising route to overcome the diffraction limit and enabling breakthroughs in nanophotonics and optoelectronic integration. Chemically synthesized noble metal nanoparticles, with their intrinsic subwavelength dimensions and outstanding plasmonic properties, have emerged as ideal building blocks for high-performance surface plasmon devices. To realize this potential, high-throughput, cost-effective, and structurally controllable self-assembly strategies are essential. This review focuses on DNA-directed assembly approaches, highlighting their applications in constructing strongly coupled, nonlinear, and low-loss plasmonic devices. Based on the fundamental physical processes of surface plasmons, we emphasize how the structural precision and programmability of DNA molecules empower optical phenomena, aiming to establish a new paradigm for the precise construction of advanced nanophotonic devices using biological macromolecules. Finally, this review summarizes the key challenges currently faced by self-assembled photonic devices, including cross-scale fabrication, structural defects,

收稿日期: 2025-05-05. 网络首发日期: 2025-05-26.

联系人简介: 沈 杰, 男, 博士, 特聘研究员, 主要从事低维纳米材料的跨尺度集成加工和稀土基纳光子、纳电子材料与器件方面的研究. E-mail: shenjie@pku.edu.cn

邓 璞, 男, 博士, 特聘副研究员, 主要从事 DNA 自组装、纳米颗粒自组装器件及其在生物电子方面的应用研究.

E-mail: pdeng01@pku.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB3503700)和国家自然科学基金(批准号: 22271003)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFB3503700) and the National Natural Science Foundation of China(No.22271003).

and loss control, and, on this basis, proposes future key research directions and feasible solutions. DNA-directed assembly demonstrate broad prospects in the development of high-performance and multifunctional plasmonic structures and devices, with potential applications in optical communication, quantum information, artificial intelligence and disease detection.

**Keywords** Surface plasmonic device; Metal nanoparticles; DNA-directed assembly

在亚波长尺度下实现精准的光场调控,是强光-物质相互作用、超快光调制与紧凑光场输运等功能的基础,也支撑了片上量子功能、高速光电互连、人工智能等领域的创新应用<sup>[1,2]</sup>.然而,传统光学器件的制造过程受衍射极限制约,物理尺寸通常在数百纳米以上,难于在亚波长尺度下对光场精细操控,限制了纳米光学器件的小型化、多功能化与集成化.在此背景下,表面等离子激元(Surface plasmons, SPs)通过将光场束缚于金属-介质界面,实现了光场的亚波长限域、局域增强和强光与物质相互作用<sup>[3,4]</sup>,从而在纳米尺度上实现了丰富的高效光学功能,现已初步应用于光调制、偏振调控和光电探测等领域<sup>[1,5-8]</sup>.

依托高自由电子密度与负介电常数实部,贵金属材料(如金、银)在可见至近红外波段能够有效支撑表面等离子激元激发,是构建短波长表面等离子激元器件的重要材料.随着化学合成技术的发展,具有原子级平滑表面、高晶化程度与丰富可调光学特性的贵金属纳米颗粒材料在等离子激元器件中展现出独特优势<sup>[9-11]</sup>.特别的,通过自下而上的组装方法,将纳米颗粒组装成为尺寸、形貌、对称性可控的阵列,可以突破单颗粒的功能局限,进一步拓展表面等离子激元的物理性能,实现高性能器件构筑<sup>[12]</sup>.例如,自组装方法可以通过调控颗粒间相互作用及环境因素,在热力学平衡条件下自发形成亚5 nm颗粒间距,增强局域场强和光-物质耦合.另一方面,自组装方法能规模化组装纳米颗粒有序阵列,并通过改变局部对称性调控颗粒间隙的局域等离子激元模式耦合,实现旋光调制、非线性光学效应等先进功能<sup>[12-14]</sup>,为构筑高性能表面等离子激元光学器件提供理论基础与材料支撑.为实现这一目标,需要在大面积基底表面对单颗粒的位置、取向及对称性精准定位调控,从而以器件功能需求和物理特性为基础、规模化构建复杂三维纳米颗粒结构.

针对这些挑战,以DNA自组装策略为代表的精准组装技术凭借其独特的碱基互补配对机制与单分子尺度可编程性,在纳米级调控精度与提升结构复杂性方面展现出突破性优势<sup>[15]</sup>.DNA分子不仅可以作为表面配体引导纳米颗粒晶格的三维定向组装,还可构建具有微米尺度、复杂纳米结构和单分子可寻址精度的自组装模板,实现纳米颗粒在DNA模板上的单颗粒级精确定位与高复杂度组装.进一步地,系统融合自上而下的微纳加工模板与自下而上的自组装技术,以模板引导组装,可以在一定程度上实现大面积结构的编程制造<sup>[16-20]</sup>,从而开辟了高性能表面等离子激元纳米器件构建与功能集成的新范式<sup>[21-23]</sup>.

基于上述背景,本文系统总结了当前贵金属纳米颗粒及其组装方法在等离子激元结构精确构筑中的研究进展.首先,阐述了制约表面等离子激元性能提升的关键物理机制,重点讨论了非线性响应和能量损耗通道的理论基础;然后,聚焦于贵金属纳米颗粒的自组装方法,集中介绍了DNA介导组装在纳米颗粒结构设计与复杂形貌调控方面的显著优势,在此基础上讨论了自组装等离子激元结构在强耦合、非线性、低损耗能量传输及高灵敏检测等方面的应用;最后,总结了纳米颗粒自组装结构形貌调控与亚波长光学功能实现间的关系,针对其在制造、结构和损耗等方面面临的挑战,提出了可能的解决方案,并对介导组装亚波长光学器件未来的发展方向与潜力进行了展望.

## 1 金属纳米颗粒的表面等离子激元性质

### 1.1 金属纳米颗粒的局域场增强

表面等离子激元起源于入射光子与金属中自由电子近界面区域的相干振荡耦合,按其色散关系可以分为在导体-介质表面上的传播型表面等离子极化激元(Surface plasmon polaritons, SPPs)和纳米结构中的局域表面等离子激元(Localized surface plasmon, LSPs).对于纳米颗粒而言,在外界光照作用下会诱导出

电荷分离与强极化响应. 当入射光满足共振条件时, 电荷极化效应会导致电磁场的显著增强, 即产生局域表面等离激元共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR). 由于电磁能量高度局域于纳米结构近场区域, 局域表面等离激元共振展现出极小的模式体积, 从而产生  $10^3 \sim 10^4$  倍的电磁场增强, 并极大提升光与物质相互作用<sup>[1]</sup>. 如果将单个纳米颗粒组装为特定形貌的组装体, 局域表面等离激元还可通过颗粒间的近场耦合形成集体共振模式, 产生如非线性响应、慢光效应等新型光学现象, 为高灵敏探测、高频光调控等方向提供了关键物理支撑与功能平台.

## 1.2 基于表面等离激元的非线性光学效应

当入射光强度足够高时, 材料的光学性质(如折射率、吸收率和极化强度)不再与光场强度成简单线性关系, 而是呈现出非线性响应的现象, 出现新频率、新方向、新特性的光. 表面等离激元能够在界面附近提供电磁场约束与局域场增强, 显著提升光与物质相互作用的强度, 进而对非线性光学过程产生极大影响<sup>[24]</sup>. 一方面, 表面等离激元的局域场可以增强已有非线性介质中的非线性响应; 另一方面, 在强电磁场作用下, 介质中非平衡自由电子的动力学行为也会使表面等离激元材料本身出现非线性效应<sup>[24]</sup>. 本节将首先概述非线性光学原理<sup>[25]</sup>, 并对两种实现非线性响应的原理进行简单介绍.

简谐振子模型描述了在外场作用下, 电子将围绕原点以光波频率( $\omega$ )作简谐运动, 其振幅正比于光场振幅. 然而, 在强电磁场中电子的响应会偏离简谐运动, 产生非线性极化, 并引发非线性光学效应, 使出射光强与入射光强的高次幂成正比, 且不同频率光波之间存在相互作用与能量交换(图1).



Fig. 1 Schematics of second harmonic generation, as the representative example of the non-linear optical processes

假设  $P$  为电场  $E$  在介质中产生的极化强度, 线性极化可表示为:

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (1)$$

式中:  $\chi$  为一阶极化率;  $\varepsilon_0$  为真空介电常数. 当电场强度较大时, 需引入非线性极化项, 并将极化强度展开为电场的幂级数:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \cdots + \chi^{(n)} E^n + \cdots] \quad (2)$$

其中

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2, \quad P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3, \quad \cdots, \quad P^{(n)} = \varepsilon_0 \chi^{(n)} E^n \quad (3)$$

$P^{(1)}, P^{(2)}, \cdots, P^{(n)}$  分别为线性以及 2, 3,  $\cdots, n$  阶非线性极化强度; 而  $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \cdots, \chi^{(n)}$  则分别称为线性以及 2, 3,  $\cdots, n$  阶极化率. 这些非线性极化项分别表示不同阶数的极化响应, 对应二阶、三阶及更高阶非线性效应. 二阶极化强度  $P^{(2)}$  可产生光学二次谐波(SHG)、光学和频、差频、光学参量放大与振荡; 而三阶极化强度  $P^{(3)}$  可导致光学三次谐波(THG)、四波混频、自聚焦与自相位调制、Kerr 效应等现象.

在以上的讨论中,  $E(\omega_m)$  和极化强度  $P(\omega)$  均为矢量, 需考虑其在不同方向上的分量. 极化率  $\chi^{(n)}(\omega)$  是张量, 包含  $3^{n+1}$  个张量元. 与其它物理性质类似, 非线性极化率张量直接受材料对称性的严格制约. 对于具有中心对称性的材料(如玻璃、金属、石墨烯), 由于空间反演对称性的存在, 其所有偶数阶非线性极化率张量分量严格为零, 无法激发材料的偶数阶谐波响应. 因此, 偶数阶非线性光学效应仅在非中心对称材料, 或在局部中心对称性破缺时出现.

基于电偶极近似的理论框架, 将式(3)应用于单色基频光场作用体系, 可得  $n$  次谐波场强

$E(n\omega) \propto \chi^{(n)} E_{\text{loc}}^n(\omega)$ , 其中,  $E(n\omega)$  为产生的  $n$  次谐波场,  $E_{\text{loc}}^n(\omega)$  为谐波产生处的局域基频场. 该局域场增强因子  $L$  可描述为:

$$L(\omega, r) = \frac{E_{\text{loc}}(\omega, r)}{E_0(\omega)} \quad (4)$$

式中: 空间坐标  $r$  为金属纳米结构近场区域(或内部)的特定位置, 与纳米结构的极化率张量特性相关. 考虑到谐波波长频率下表面等离激元对谐波的增强效果,  $n$  次谐波处场强  $E(n\omega) \propto \chi^{(n)} L(n\omega) L^n(\omega) E_0^n(\omega)$ , 此时, 有效非线性极化率  $\chi_{\text{eff}}^{(n)} = \chi^{(n)} L(n\omega) L^n(\omega)$ . 故当入射光频率与等离激元共振频率匹配时, 表面等离激元的局域场增强效应可显著提高有效非线性极化率, 并增强材料的非线性响应.

在表面等离激元结构中, 自由电子在复杂电磁场中的非均匀响应能够产生极高的非线性极化率, 从而引发一系列丰富的非线性光学现象. 对中心对称晶体材料(如金、银等, 偶数阶非线性极化率为零)而言, 当其结构特征尺寸减小至纳米尺度时, 局域场的非均匀空间分布及量子非局域效应将引发电子气的非线性响应, 进而产生二次谐波等非线性效应<sup>[26,27]</sup>. 在此过程中, 沿表面电场切向方向的二阶非线性极化率张量  $\chi_{\perp\perp}^{(2),\text{surf}}$  为二阶非线性响应的主要来源, 其强度由纳米结构的几何形状、材料特性以及基频和二次谐波频率共同决定.

进一步, 通过将纳米颗粒组装为高度有序的非中心对称结构, 并精确调节其组装间距与排列方式, 可在生成高次谐波的同时, 以局域增强电场放大信号强度, 提升非线性响应<sup>[28-30]</sup>. 这种基于表面等离激元纳米颗粒组装结构的非线性光学响应不仅突破了传统材料的本征限制, 也为量子信息处理<sup>[31]</sup>、超快激光技术<sup>[32]</sup>等领域带来了更多可能.

### 1.3 表面等离激元损耗

目前, 表面等离激元器件的应用主要集中于增强光谱、生物传感与能量转换领域<sup>[33-37]</sup>, 而在可见/近红外波段的超透镜、等离激元波导等光子器件中的应用仍受到器件的损耗制约<sup>[38]</sup>. 对表面等离极化激元和局域表面等离激元而言, 其损耗由非辐射损耗和辐射损耗共同决定, 如图2所示.

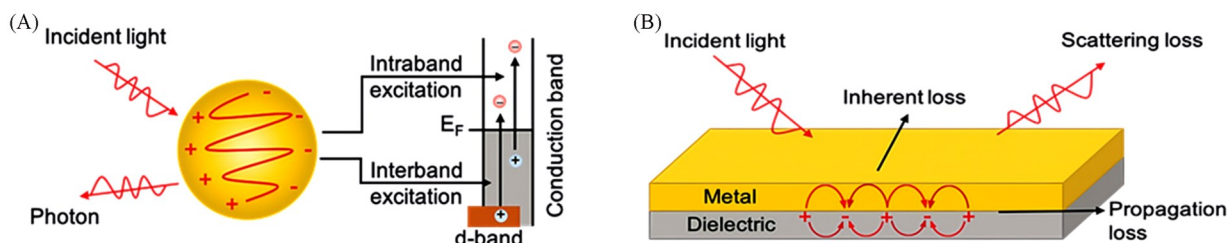


Fig. 2 Schematics of the loss pathways of surface plasmons

- (A) The radiative and non-radiative loss of localized surface plasmons, involving the relaxation of interband and intraband excitations;  
(B) the loss of surface plasmon polaritons, where the scattering loss represents the radiative loss, the inherent loss and propagation loss represents the Ohmic loss and Landau damping in non-radiative loss, respectively<sup>[38]</sup>.

Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

非辐射损耗是指能量以非光子的形式在金属内部耗散的过程, 其主要来源于导带内的带内激发(Intraband excitations), 以及贵金属中  $d$  带与导带之间的带间跃迁(Interband transitions). 导带内的带内激发造成的非辐射损耗可根据其机理进一步分为欧姆损耗、朗道阻尼与电子散射<sup>[39-41]</sup>.

欧姆损耗源于金属中自由电子在振荡过程中, 与晶格、杂质或其它电子发生散射, 而将能量转化为热能的过程, 是等离激元非辐射能量耗散的主要机制之一. 朗道阻尼则产生于等离激元的动量与金属中电子动量匹配时的能量转移过程, 其强度与激发动量成正比<sup>[41]</sup>. 同时, 动量守恒条件下产生的电子散射也会导致额外的能量耗散. 例如在高频光场激发下, 电子的非弹性碰撞过程增强, 并加剧了欧姆损耗; 而部分高动量的电子散射过程也可满足朗道阻尼的动量匹配条件, 促进等离激元能量向热载流子转化. 此外, 带间跃迁下, 等离激元激发的电子在光子或材料缺陷的辅助下从导带跃迁至  $d$  带, 并

产生热载流子, 将能量转化为热量形式耗散。

非辐射损耗不仅依赖于介电函数的虚部, 还与局域电场的分布和强度密切相关。对于纳米颗粒组装结构而言, 其表面等离子激元所伴随的强局域电场会显著提高结构的非辐射损耗。因此, 通过调节组装体结构形貌, 优化材料的介电常数虚部及局域电场分布, 可以有效降低非辐射损耗, 提升基于纳米颗粒组装结构的等离子激元器件性能。

与非辐射损耗相对应, 辐射损耗是指能量以光子形式辐射至远场的过程。在局域表面等离子激元中, 极化模式耦合使能量分布于亮模式与暗模式中<sup>[42]</sup>, 其中, 亮模式与自由空间光场相耦合并产生辐射损耗; 而暗模式则与光场耦合效率较低, 对辐射损耗的贡献较小。对表面等离子极化激元而言, 由于其激发需满足动量匹配条件, 当二者不完全匹配时, 部分能量会以光子形式释放, 从而产生辐射损耗<sup>[43,44]</sup>。此外, 器件的粗糙表面会影响表面等离子极化激元的相干传播路径, 进一步增加辐射损耗<sup>[45-48]</sup>。

对于纳米颗粒组装结构而言, 化学合成法制备的纳米颗粒具有原子级平滑晶面, 且晶化程度高, 可有效降低粗糙表面与内部晶界引发的能量损耗。同时, 局域表面等离子激元可由入射光直接激发, 规避了表面等离子极化基元的动量失配问题, 进一步降低了辐射损耗。在此基础上, 通过设计纳米颗粒组装结构的组装形貌, 调节介电常数与电场空间分布, 可进一步调节结构的表面等离子激元响应并降低损耗, 为实现低损耗等离子激元器件提供了新的思路。

综上所述, 纳米颗粒组装结构不仅增强了光与物质的相互作用, 也在提升器件性能、降低能耗方面展现出独特潜力。这两方面潜力均依赖于纳米颗粒组装结构的精准设计及光物理过程调控。接下来, 本综述将聚焦于纳米颗粒的组装方法及形貌调控, 为其功能化与器件化提供技术支撑。

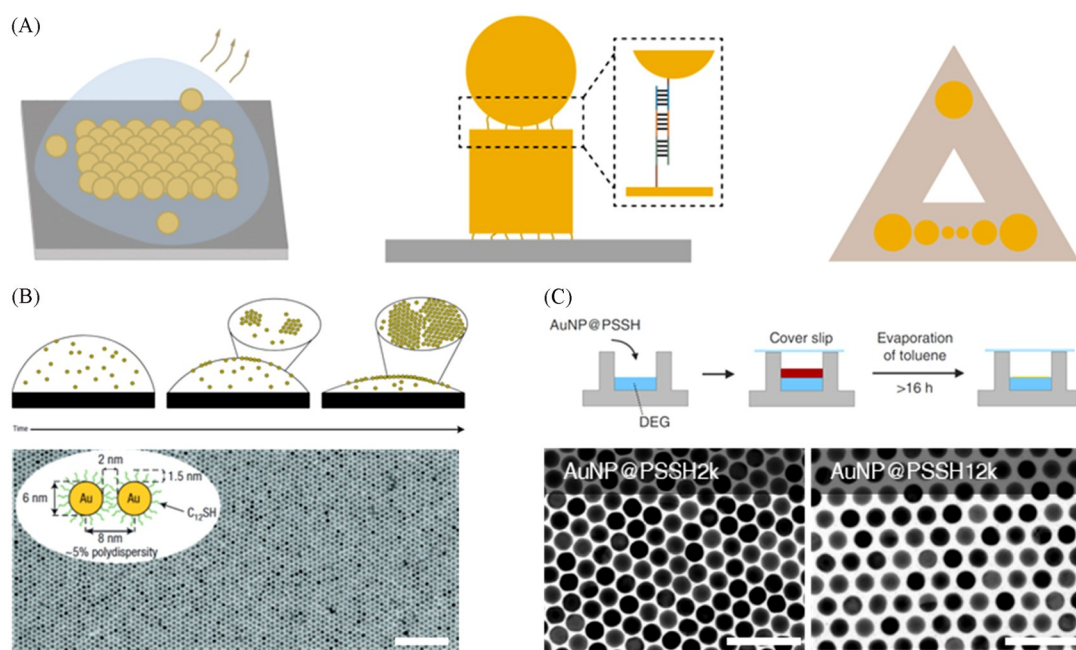
## 2 金属纳米颗粒的介导组装

基本的表面等离子激元单元结构通常是由两个金属纳米颗粒组成的小间距结构, 并可通过调控颗粒间隙改变结构的等离子激元特性。间距越小, 局域电磁场增强效应越显著, 光与物质的耦合强度越高。传统的自上而下微纳加工技术, 如光刻和等离子刻蚀等, 虽然具备大面积定位制造能力, 但受限于制造过程中的离子散射与不可控原子迁移, 金属纳米结构往往表现出纳米级粗糙的表界面及较低的晶化程度。这些结构特征不仅导致了颗粒与间隙尺寸的不均匀, 还制约了表面等离子激元的耦合强度, 难以满足高密度、高性能表面等离子激元阵列的制备需求<sup>[49,50]</sup>。

相比之下, 自组装通过局部物理、化学作用驱动化学合成纳米颗粒的自发有序排列, 具有能耗低、通量高、表界面尺寸控制精准等优势<sup>[51]</sup>。尤其是在颗粒间距控制方面, 自组装方法能够突破传统光学衍射极限的制约, 将颗粒间距从亚 5 nm 缩减到 2~3 个原子的极限长度。基于上述特点, 利用金属纳米颗粒作为组装基元, 通过自组装方法构建具有可控组成、特征尺寸、表界面结构、对称性的金属纳米结构, 已成为实现高性能表面等离子基元器件的重要手段。

在自组装过程中, 纳米颗粒的重力、颗粒间的范德华力与静电相互作用、布朗运动, 以及溶液流动过程中的表面张力效应(如毛细作用与马朗戈尼效应)等因素, 都会对最终组装结构产生重要影响<sup>[52,53]</sup>。基于组装的驱动力及结构调控方法, 将纳米颗粒的组装方法划分为蒸发诱导组装、分子介导组装及模板辅助组装等<sup>[54-57]</sup>[图 3(A)]。

蒸发诱导组装通过溶剂蒸发促使溶液中纳米颗粒的浓度逐渐增大至饱和浓度以上, 从而在范德华力、静电相互作用等短程作用力驱动下自发地结合为有序、密排的晶格结构, 是一种经典的纳米结构制造方法。在此过程中, 可以通过控制蒸发速度、溶剂的挥发性、溶液浓度以及温度等因素, 对组装形貌和性质进行调节<sup>[57,58]</sup>。同时, 颗粒表面的小分子或高分子配体的不同长度可以调控颗粒的特征间距。例如, Jaeger 课题组<sup>[59]</sup>将十二烷基硫醇配体修饰的金纳米颗粒溶液滴加在基底表面, 以蒸发诱导组装方法制造了颗粒间距为 2 nm 的毫米尺度单层薄膜[图 3(B)]。Lange 课题组<sup>[60]</sup>则将聚苯乙烯硫醇(PSSH)配体修饰的纳米颗粒溶液滴加至二乙二醇表面, 在缓慢蒸发条件下, 使直径为 25 nm 的金纳米颗粒在液-液界面有序组装成薄膜, 薄膜尺寸达到厘米级别。通过组合不同直径的纳米颗粒和不同分子



**Fig. 3 Schematics and morphologies of assembled nanostructures**

(A) Schematics of different assembly methods: from left to right, evaporation-induced assembly, molecule(DNA)-assisted assembly and DNA template-assisted assembly; (B) schematics and SEM images of the evaporation-induced assembled films (Scale bar, 100 nm)<sup>[59]</sup>; (C) schematic of the evaporation-induced assemble method at the liquid-liquid interface (top), and the assembled nanoparticle films with ligands with molecular weights of 2000 and 12000, respectively (Scale bars, 100 nm)<sup>[60]</sup>.

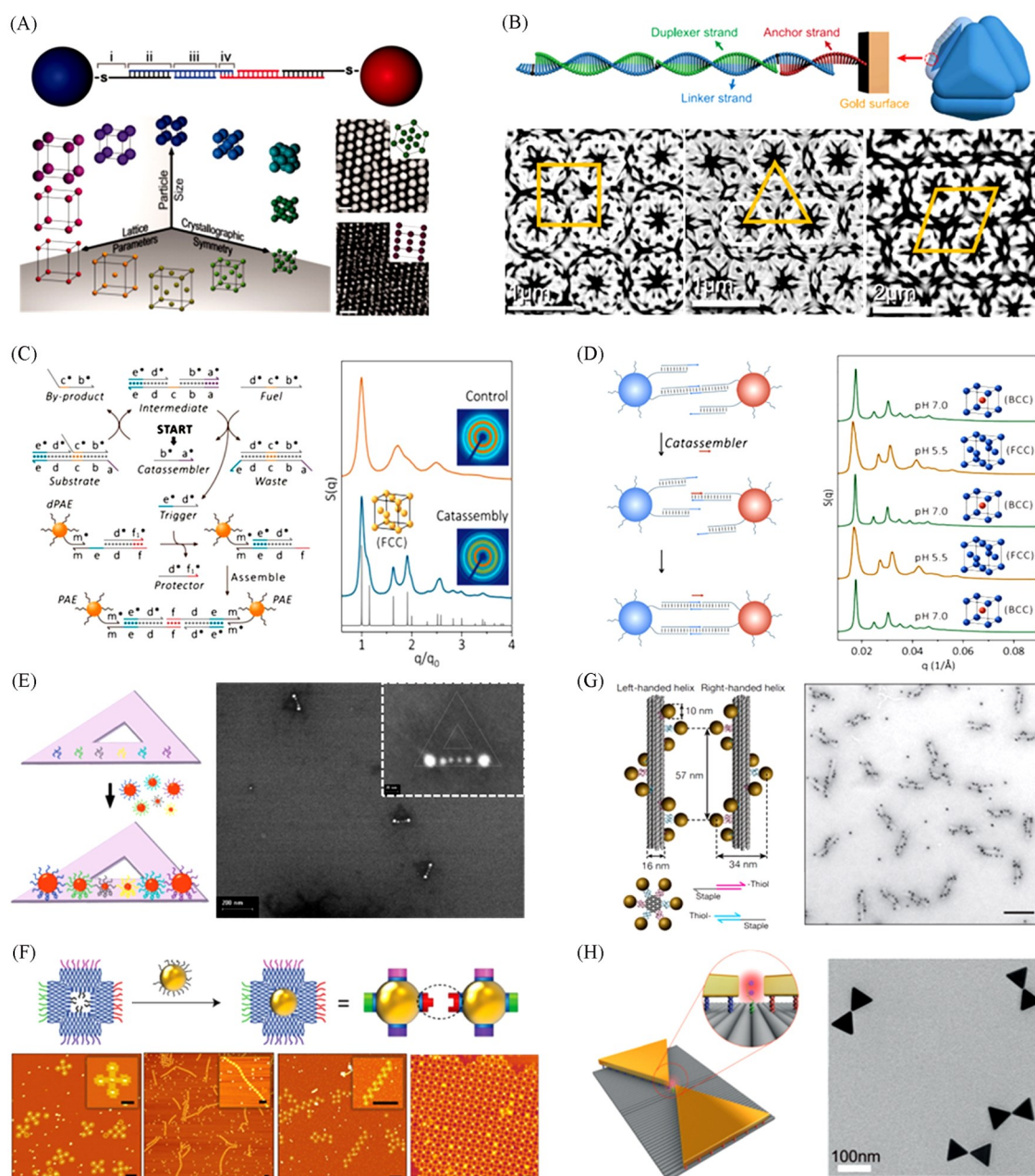
(B) Copyright 2006, Springer Nature; (C) Copyright 2020, Open access.

量的PSSH配体,可以获得纳米颗粒间距为1~8 nm的薄膜[图3(C)].薄膜反射峰随纳米颗粒直径增加而红移,体现了组装形貌对组装体极化模式的影响.进一步地,Luo课题组<sup>[61]</sup>通过微孔限域的蒸发诱导将修饰有DNA分子配体的金纳米颗粒组装成单层自由悬挂超晶格薄膜.通过调控DNA链长,可以对颗粒间距在(0.9±0.2)~(19.6±1.7) nm范围内精确控制,且无需依赖特定的碱基互补配对,展现了DNA分子相对于传统配体在分子尺寸控制精度上的优势.同时,颗粒间的等离激元共振随着颗粒间距的缩减呈现指数级增强.

整体而言,蒸发诱导组装的组装方法较为简单,易于实现具有简单对称性的纳米颗粒薄膜的大面积制备,但进一步提升结构复杂性还面临着不同颗粒结构的分相和对称性制约等挑战.

分子介导组装通过调控纳米颗粒表面配体之间的弱相互作用有效调节颗粒间的长度、配位数、局域对称性,从而实现纳米尺度结构的精确调控<sup>[53]</sup>.例如,Macfarlane课题组<sup>[62]</sup>利用聚苯乙烯聚合物配体末端修饰的2,6-二氨基吡啶与胸腺嘧啶间的氢键,将金纳米颗粒组装为单畴长度在1~2 μm的有序超晶格,颗粒间距在4.1~21 nm内可调.然而由于配体分子量通常在一定范围内分布,导致配体分子长度的控制不够精准,并制约了复杂结构的构筑.在此背景下,基于单分子精度的DNA配体之间的碱基互补配对,Mirkin课题组<sup>[63]</sup>以双链DNA的特征长度与纳米颗粒直径为调控参数,通过纳米颗粒间距与晶格常数的匹配,实现了fcc,hcp和bcc等9种纳米颗粒超晶格结构的程序化定制,且晶格常数在25~150 nm内可调[图4(A)].近年来,该课题组<sup>[64-66]</sup>通过改变配体DNA中双链与单链区域的刚性、柔性匹配,将各向异性金六面体等不同形貌的纳米颗粒分别组装为立方与六方相的复杂笼状结构[图4(B)],体现了DNA配体分子对金属纳米颗粒的结构调控能力.

DNA碱基互补配对机制展示出超越传统分子组装的结构可设计性,但其巨量的组装单位、非均匀的空间分布和复杂的组装路径会导致组装结构陷入局部能量最低的亚稳态,而不是整体能量最低的全局有序结构,导致缺陷的产生.针对这一挑战,Yao课题组<sup>[67]</sup>通过链置换反应(Toehold-mediated strand-displacement reaction, TMSDR)来动态调控DNA介导的金纳米颗粒组装动态过程[图4(C)].该



**Fig. 4** DNA-assisted nanoparticle assemblies

(A) Schematics of nanoparticle superlattice engineering with DNA, and TEM images of assembled superlattices with fcc and hcp lattices (Scale bars, 50 nm)<sup>[63]</sup>. (B) Schematic of DNA-mediated nanoparticle assembly (top) and TEM images of assembled nanoparticle cages with different symmetries (bottom)<sup>[64]</sup>. White overlays indicate the positions of the cages, and orange outlines highlight their corresponding symmetry and geometric features. (C) Left: scheme of AuNP assembly driven by a DNA strand-displacement catassembly circuit; right: SAXS patterns for aggregates, disordered structures vs. 0.5-nM catassembler-assembled structures<sup>[67]</sup>. (D) Left: schematic for catassembler-triggered conformation rearrangement; right: pH depended switch between FCC and BCC crystal form<sup>[68]</sup>. (E) Schematic and SEM images of the gold nanoparticle arrays on DNA origami<sup>[69]</sup>. (F) Schematic and AFM images of the DNA-framed nanoparticle assemblies, with the insets of zoomed-in assembled structures (scale bars, 200 nm)<sup>[70]</sup>. (G) Schematic and TEM image of the gold nanoparticle helices (scale bar, 100 nm)<sup>[74]</sup>. (H) Schematic and TEM image of the gold bowtie nanostructures based on DNA origami templates<sup>[78]</sup>.

(A) Copyright 2011, American Association for the Advancement of Science; (B) Copyright 2017, American Association for the Advancement of Science; (C) Copyright 2020, the PNAS; (D) Copyright 2023, Open access; (E) Copyright 2010, American Chemical Society; (F) Copyright 2016, Springer Nature; (G) Copyright 2012, Springer Nature; (H) Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

组装系统由两个级联子系统构成, 子系统1在催组剂(catassembler)作用下释放引发剂(trigger), 引发剂会造成子系统2(也就是组装单元)的去保护(释放 protector), 从而引发纳米颗粒的组装. 该策略的优势在于可以通过调控催组剂的用量来调控组装单元的浓度及纳米颗粒的组装动力学特征. 同时, 由于组装单元的黏性末端碱基数较少, 结合作用较弱, 使黏性末端快速结合、解离变得容易, 并借助热涨落快速调整结构、去除缺陷, 避免因错误结合而陷入动力学陷阱. 催组剂的调控作用使得每一步组装都趋近于平衡, 更容易沿着整体能量最低的路径组装, 从而提高组装结构的全局有序性. 进一步通过调控纳米颗粒之间的比例及组装温度, 还可以改变纳米颗粒晶格的对称性. 在此基础上, 通过快速扩散的短链催组剂破坏缺陷组装结构之间的弱结合<sup>[68]</sup>, 可以帮助体系摆脱局部动力学陷阱, 在修正组装缺陷的同时避免整体解组装[图4(D)]. 这一催组方法不仅将组装完成的时间缩减至4 h, 还可以实现具有不同对称性的固相超晶格之间的快速动态切换(BCC ↔ FCC).

DNA分子还可以通过构筑具有纳米级结构复杂度和单分子级可寻址位点的组装模板, 引导特定形状纳米颗粒在模板上进行定位、取向组装. 基于这一策略, Ding课题组<sup>[69]</sup>将直径为5, 10和15 nm的金纳米颗粒精确组装在三角形DNA折纸模板的特定位点上[图4(E)], 颗粒间距由DNA模板上修饰位置所决定, 组装体两端间距为90 nm, 相邻纳米颗粒间距小于10 nm, 与设计结构尺寸高度一致, 展现了DNA折纸技术在精确调控纳米颗粒结构上的应用潜力. Gang课题组<sup>[70]</sup>将直径为10 nm的金纳米颗粒嵌入模块化的DNA折纸框架, 构筑了具有各向异性结合能力的纳米颗粒-折纸框架模块, 从而基于DNA折纸框架的结合特性, 将纳米颗粒组装为十字形、直线形、之字形与网格形等结构[图4(F)], 为金属纳米结构的可编程组装提供了新思路.

除了平面组装, DNA折纸技术的空间定位能力为手性金属结构的可控制备提供了重要基础<sup>[71-73]</sup>. 作为其中的代表性工作, Liedl课题组<sup>[74]</sup>以一维DNA折纸结构将10 nm的金纳米颗粒组装为具有特定手性的螺旋结构[图4(G)], 并通过连接位点设计将组装产率提高至86%, 在可见光下表现出圆二色性(Circular Dichroism, CD)与旋光色散. 此外, 通过对DNA组装模板进行修饰功能化, 例如引入光响应<sup>[75]</sup>、pH响应<sup>[76]</sup>、链置换<sup>[77]</sup>等基团, 还可以构筑动态等离激元结构, 以实现不同手性结构与功能的动态操控和可逆切换. 这些工作不仅展示了DNA模板在高复杂度三维结构中的独特价值, 也体现了其在自由定制材料及器件光学功能等方面的潜力.

Ding课题组<sup>[78]</sup>基于金属形貌与DNA模板表面结合位点之间的形状匹配, 展现了DNA模板对纳米颗粒的精准定位能力, 在DNA折纸模板表面组装了边长80 nm的金三角板纳米颗粒, 构筑了最小间距为5 nm的领结结构[图4(H)]. 进而, 通过一根DNA双链将单个探针分子插入到领结间隙中, 基于近三角板尖端增强的局域电场(电磁场增强因子约为 $2.3 \times 10^2$ ), 在单分子水平上增强了探针分子的拉曼光谱信号(拉曼增强因子约为 $10^9$ ). 此工作证明, 边缘平整的小间距、各向异性纳米颗粒结构在传感与生物监测等领域具有重要的应用潜力.

目前, DNA折纸模板已广泛应用于纳米颗粒的精确组装, 但受限于组装模板介导的颗粒间相互作用, 难以实现组装结构的可逆释放与模板的重复利用. 为应对这一问题, 可以通过引入链置换反应, 将组装或金属融合后的组装结构从模板表面分离<sup>[77-82]</sup>. 例如, Lu课题组<sup>[83]</sup>提出基于DNA折纸的“凸版印刷”策略, 通过链杂交将金纳米颗粒连接于模板表面, 并通过近邻效应实现颗粒间的组装. 进而, 通过链交换反应, 将组装后的纳米颗粒从模板表面解离, 并恢复模板表面的颗粒结合位点. 基于这一步骤, 他们将金纳米球颗粒组装为不同长度、空间构象的结构, 同时组装模板也实现了五轮重复使用, 展示了核酸模板介导的可循环组装路径在纳米颗粒组装及应用中的潜力.

值得注意的是, 尽管DNA模板已在构型调控与功能设计上表现出显著优势, 但受限于单一模板尺寸, 该方法难以从百纳米至微米的模板特征长度直接拓展至厘米至晶圆级的大面积光学阵列. 因此, 仅使用DNA介导组装方法尚难以满足器件集成需求. 为此, 基于微纳加工模板的空间限域作用, 引导纳米颗粒在表面特定位置处的有序组装为实现纳米颗粒的大规模定位可控组装提供了可行方法<sup>[54, 84]</sup>. 例如, Brugger课题组<sup>[85]</sup>以盖玻片牵引纳米颗粒溶液, 利用液面毛细力将单个金纳米棒填充进尺寸与颗

粒相近的组装模板中. 通过优化模板结构调节的毛细作用, 可以将纳米棒的偏转角度压缩至 $2^\circ$ 以内, 并实现了图案化阵列结构[图5(A)]. 进一步地, 通过将微纳模板进行一维扩展, Wolf课题组<sup>[86]</sup>将金纳米球颗粒组装成为纳米颗粒阵列, 单个组装图案长度可达 $3\ \mu\text{m}$ [图5(B)]. 但受毛细组装原理制约, 当模板宽度增加时, 其对各向异性纳米颗粒组装形貌的调控能力有所下降, 导致组装结构复杂度与定位组装精准度之间的相互制约.

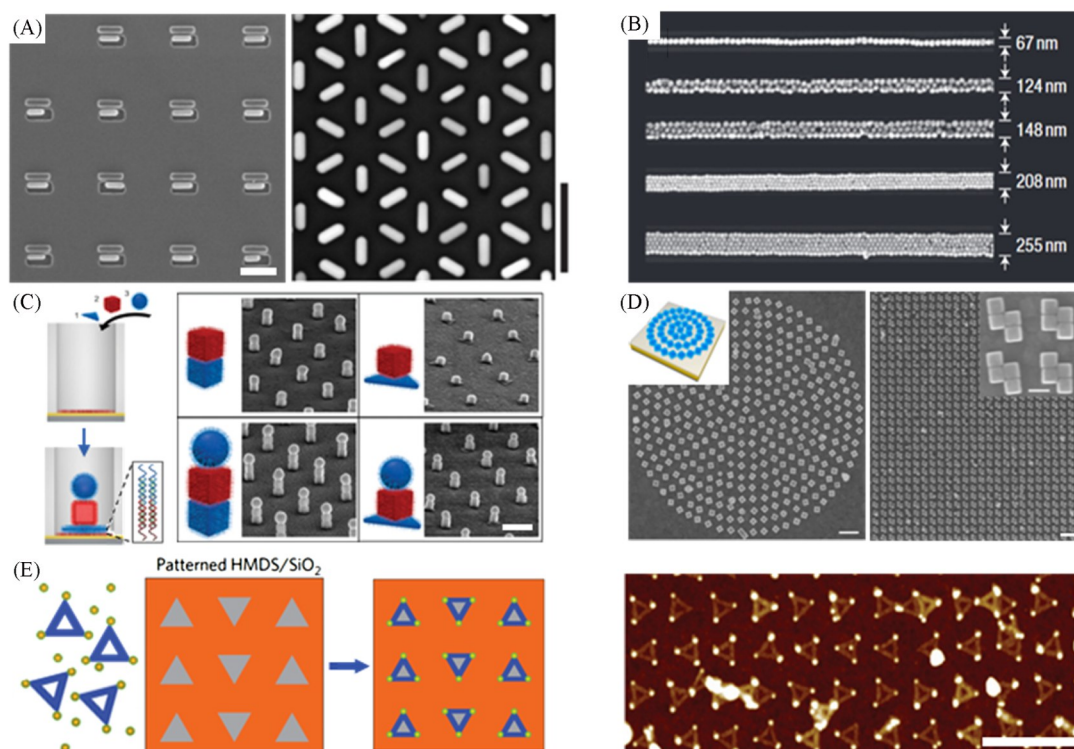


Fig. 5 Template-assisted nanoparticle assembly

(A) SEM images of nanorod arrays assembled by template-assisted capillary assemble method (scale bars,  $250\ \text{nm}$ )<sup>[85]</sup>. (B) SEM images of assembled gold nanoparticle lines in the templates<sup>[86]</sup>. (C) Schematics and SEM images of template-assisted DNA-mediated multi-layer architectures of heterogeneous gold nanoparticles (scale bar,  $300\ \text{nm}$ )<sup>[87]</sup>. (D) Schematic and SEM images of precise 2D arrangement of DNA-functionalized nanocubes assembled in shallow templates, with zoomed-in inset (scale bars,  $500\ \text{nm}$ , inset,  $100\ \text{nm}$ )<sup>[88]</sup>. (E) Schematic and AFM images of gold nanoparticle array directed by template-assisted DNA origami (scale bar,  $500\ \text{nm}$ )<sup>[89]</sup>.

(A) Copyright 2016, Springer Nature; (B) Copyright 2007, Springer Nature; (C) Copyright 2018, Open access; (D) Copyright 2020, the PNAS; (E) Copyright 2009, Springer Nature.

为了解决这一矛盾, 实现空间精确定位与复杂组装形貌的结合, 需要将微纳模板与DNA分子介导组装相结合, 基于DNA分子与结构, 在空间限域的模板拓展纳米颗粒组装结构的形貌设计空间. 例如, Mirkin课题组<sup>[87]</sup>在微纳模板底部引入特异性的单链DNA修饰序列, 并分批次加入互补DNA单链修饰的各向异性纳米颗粒, 从而在模板内部分步组装了结构、形貌可控的多层金属结构[图5(C)]. 同时, 微纳模板的大面积有序性也拓展了组装结构的规模, 实现了多层金属结构的定位、取向排列. 进一步地, 该课题组<sup>[88]</sup>通过调节组装模板深度并改变模板截面提升了空间限域效应, 将纳米颗粒在组装模板内部的横向偏移量压缩至 $10\ \text{nm}$ 以内, 角度偏移量压缩至 $2^\circ$ 以内, 实现了对各向异性纳米颗粒组装位置与取向的精准调节. 基于这一改进, 他们展示了复杂的结构阵列[图5(D)], 并将颗粒形貌拓展至八面体、十面体等复杂结构, 为金属纳米颗粒组装结构在大规模器件制造中的应用提供了重要的材料基础.

类似地, 可以将微纳空间限域模板与DNA模板介导组装相结合, 并通过调节DNA模板与微纳模板间的相互作用, 利用DNA模板的高分辨率和灵活设计能力, 在大面积基底表面精准定位的同时实现纳米颗粒组装体形貌的编程调节. 基于这一策略, Cha课题组<sup>[89]</sup>以六甲基二硅氮烷对硅片进行疏水处理

理,并以电子束曝光与氧等离子体处理暴露亲水图案化区域,制备了具有亲疏水差异的图案化模板.进一步利用DNA模板与亲水区域间的氢键与静电相互作用,实现了DNA模板在图案化基底区域的有序吸附排列.在此基础上,利用金纳米颗粒在DNA折纸结构表面的精准组装,构建了大面积、排列有序的纳米颗粒阵列[图5(E)].为了拓展DNA组装规模、实现基底表面定位生长三维DNA超晶格,Gang课题组<sup>[90]</sup>首先在硅基底表面制备图案化的金层,进而在金表面修饰硫醇化单链DNA以引入DNA超晶格的成核位点,并定位生长区域,最后通过缓慢退火实现超晶格的生长.基于这一方法,他们在厘米级基底表面制备了间距可控的三维DNA超晶格,并可通过改变金表面硫醇化单链DNA的序列调控晶格生长方向.这些工作展示了DNA自组装结构及其功能衍生结构的规模化制造与集成的潜力.

综上所述,不同的组装策略在结构控制维度、空间分辨率与可扩展性方面具有不同的优势.对于DNA介导组装而言,凭借其碱基互补识别的特异性与序列编程的精准性,可以实现对颗粒间距、排列对称性与三维取向的精确控制,关键结构参数与表界面质量优于微纳制造的同类结构.同时,由于DNA介导组装兼容并互补于微纳加工技术,DNA模板构筑的三维、多组分异质结构及手性结构可以在微纳加工模板的引导下进一步构筑大面积阵列,展现出突破传统单一制造方法性能局限的潜力.

### 3 表面等离激元器件的性能调控

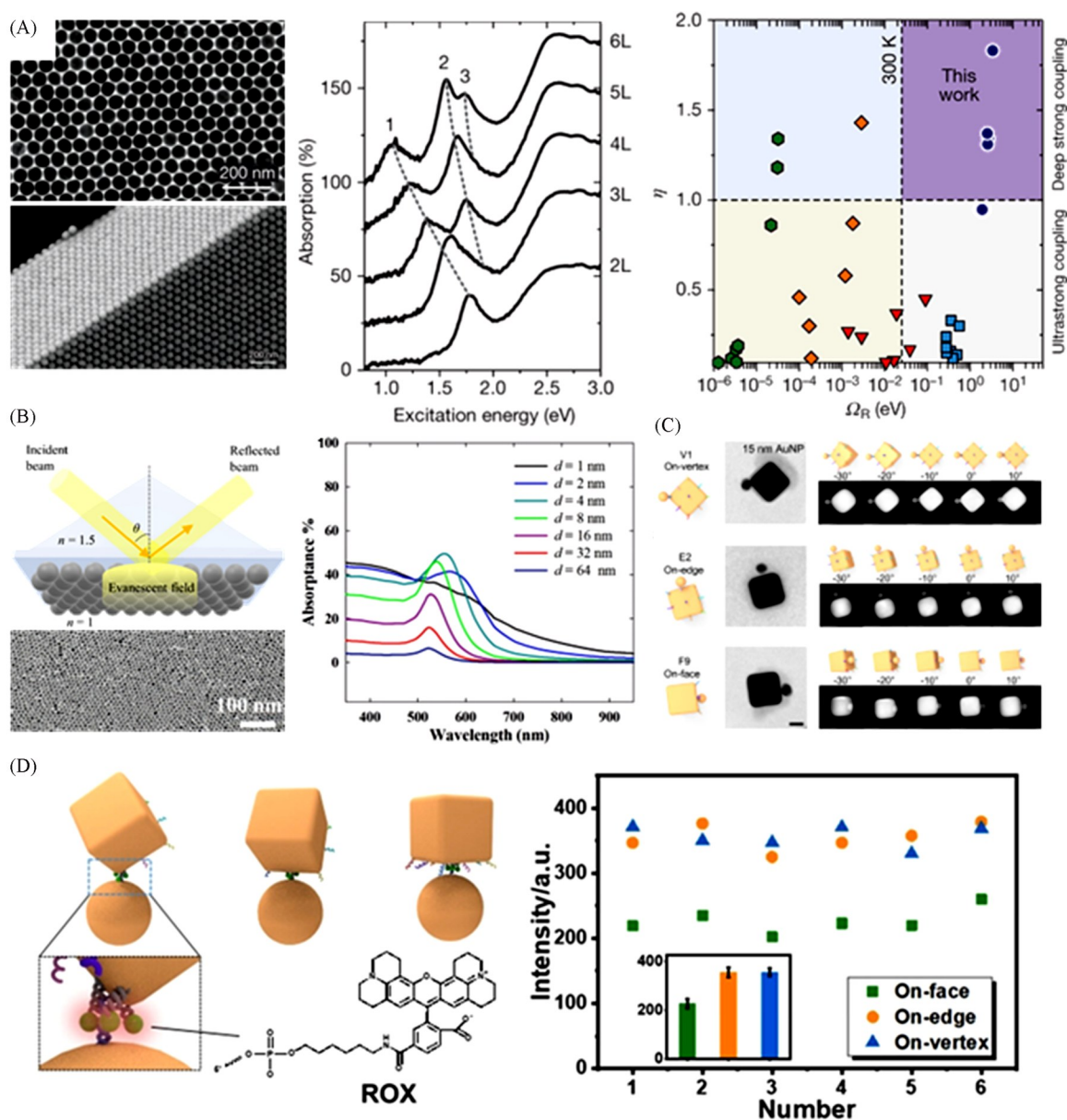
自组装方法在构建复杂金属纳米结构方面的优势为调控先进表面等离激元器件的功能提供了丰富的自由度.例如,不同的纳米颗粒对称性与间距能改变局域等离激元耦合模式、增强光与物质相互作用,从而调节组装结构的光学响应、实现特定光学功能<sup>[91-93]</sup>.本节重点关注组装结构的强耦合作用在拓展器件功能(非线性、低损耗传播等)中的应用潜力.

增强光与物质作用的强度是激发、调控非线性光学效应的基础.由于强的光与物质作用往往发生于较小的颗粒间距内,因此即使是简单的组装结构变化,也往往能够显著调节相互作用强度.例如,Reich课题组将直径为59 nm的金纳米颗粒组装为颗粒间距2 nm的致密薄膜[图6(A)左].随着薄膜层数增加,吸收光谱逐步表现出Rabi劈裂的特征[图6(A)中],其Rabi共振能量达到3.35 eV,最大归一化耦合强度高达1.83,显著高于其它文献中的报道值[图6(A)右],在室温条件下实现了局域表面等离激元与光子的深强耦合<sup>[92]</sup>.此时,光与物质的耦合强度超过了材料自身的等离激元频率,从而打破了旋转波近似,使金属纳米颗粒结构的基态性质发生了显著改变.不同纳米颗粒直径显著影响了耦合强度,当直径从59 nm降至25 nm时,耦合强度相应地从1.83降低到0.95,并伴随吸收光谱强度的降低与半高峰宽的倍增.这一结果表明,金属纳米颗粒组装结构的调控增强了深强光与物质耦合,并有效抑制了Purcell效应引发的辐射损耗,延长了极化激元寿命,为低损耗、高性能的纳米光学器件提供了实验依据<sup>[91]</sup>.

在此基础上,Verbruggen课题组<sup>[94]</sup>从宏观结构尺寸角度出发,系统研究了金纳米颗粒薄膜在强光与物质相互作用下的表面等离激元特性[图6(B)].研究发现,当纳米颗粒间距小于其平均直径时,相邻金属纳米颗粒的表面等离激元发生强烈耦合,在增强近场局域电场强度的同时,使共振波长红移,并表现为远场吸收光谱的红移;随着颗粒间距的增加,纳米颗粒间耦合强度下降,局域电场强度降低,远场吸收光谱逐渐回归至孤立纳米颗粒对应的波长.这一变化反映了组装结构中表面等离激元模式由强耦合态向单颗粒局域模式的演化过程,揭示了组装结构对局域电场分布及光学响应的调控作用.

上述工作主要针对大面积周期性纳米颗粒阵列的整体结构,通过结构参数的整体、同步调节改变组装结构对光的集体性响应.而针对组装结构中单一位点的精细控制,则需要引入更精细的调控策略.针对这一挑战,Wang和Chao等<sup>[80]</sup>合作,基于纳米印刷策略实现了金立方体与金纳米球颗粒异质结构的定向组装,并在单颗粒尺度上研究了其光学响应特征.具体而言,他们通过精确设计纳米颗粒在DNA折纸表面的组装和解离,将预设数量、位置、取向的DNA单链空间特异地转移到金纳米立方体表面的特定位置.进而,利用印刷后金纳米立方体表面各向异性的结合特性,调控组装结构之间的相对空间定向,构筑了3种具备不同耦合体积的Fano结构.他们发现,将金纳米球定位组装在金纳米立

方体的顶点、棱边和面上,通过调节结构几何曲率与对称性,可精确调控亮模式与暗模式的耦合情况,进而实现了对光与物质相互作用的调节[图6(C)].在顶点、棱边和面上,颗粒间的热点区域对入射光场的增强分别达到80,70和50倍.与之相对应,在表面增强拉曼光谱的表征中,不同位置的平均拉曼增强因子分别为 $3.92 \times 10^6$ (顶点), $3.91 \times 10^6$ (棱边)和 $2.49 \times 10^6$ (面上)[图6(D)].这一结果体现了结构构型与等离激元耦合模式间的密切关系,也证明了亚纳米精度的DNA介导组装结构对构筑高性能光学功能结构的独特优势和对光与物质耦合强度的精准调控能力.



**Fig. 6** Optical responses originated from the light-matter interactions in nanoparticle assemblies

(A) Left: TEM images of assembled monolayer and multilayer films. Middle: absorption spectra of 30 nm gold nanoparticle films with 2–6 layers. The dash lines indicate the Rabi splitting. Right: benchmarking of the coupling strengths of ref. [92] and ref. [91]. (B) Schematic and SEM images of assembled gold nanoparticle film in the attenuated-total-reflection configuration, with the absorption spectra of gold nanoparticle film with gap distances from 1 nm to 64 nm, respectively<sup>[94]</sup>. (C) STEM images of the AuNC-AuNP nanostructures with continuous position variation along Y-axis by every  $10^\circ$ <sup>[80]</sup>. (D) Left: the schematic of AuNC-AuNP nanostructures with three ROX Raman probes at different morphology. Right: comparison of six sets of Raman spectroscopy taken from these three types of AuNC-AuNP nanostructures<sup>[80]</sup>.

(A) Copyright 2020 and 2019, Springer Nature; (B) Copyright 2022, Open access; (C, D) Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

纳米颗粒组装结构内部的光与物质相互作用与局域增强电场除了增强吸收、反射等线性光学过程,还能够指数级增强纳米颗粒组装结构的非线性光学特性<sup>[95]</sup>.例如,Zheng课题组<sup>[96]</sup>将稀土纳米颗粒组装进银纳米片-银立方体颗粒构成的纳米腔内[图7(A)],以局域增强电场将上转换发光强度增强了 $6 \times 10^4$ 倍,且将发光衰减时间缩短了3个数量级,实现了亚50 ns的超快上转换发光.

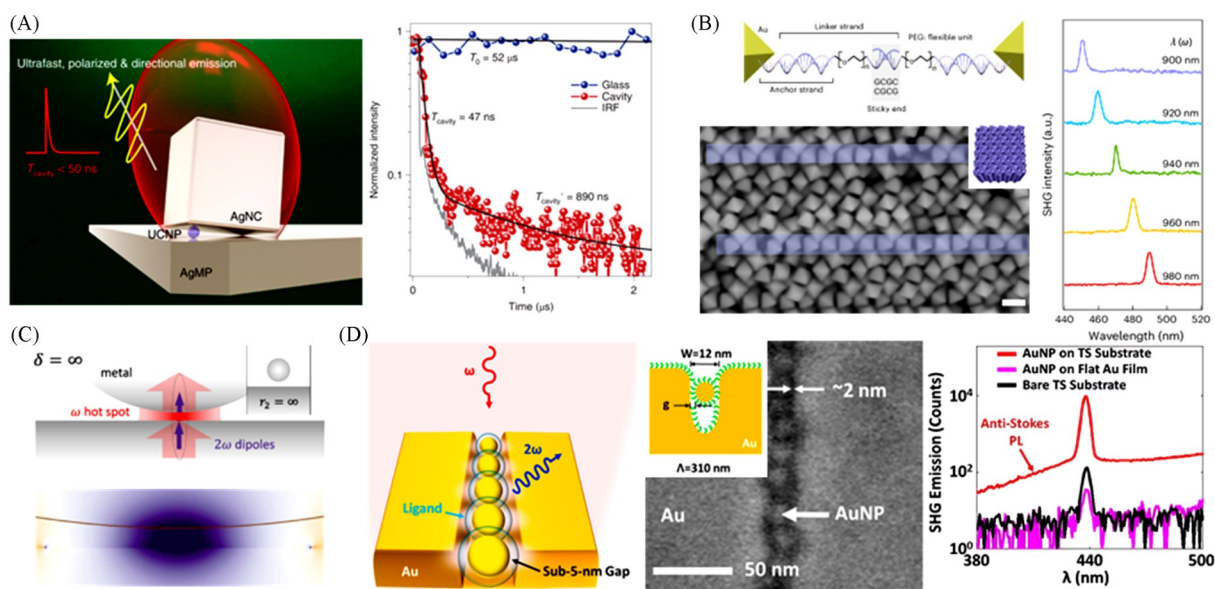


Fig. 7 Nonlinear response of assembled nanoparticle structures

(A) Schematic and time-resolved luminescence spectrum of the tilted-nanocavity-coupled UCNP<sup>[96]</sup>; (B) schematic, TEM image and SHG spectra of assembled nanoparticle structures, with dependence on the excitation wavelength<sup>[97]</sup>; (C) schematics of the origin and polarization distribution of the second-harmonic signals<sup>[30]</sup>; (D) schematic, SEM image and SHG response of double-gap nanoparticle structures with sub-5 nm gaps of double-gap structures<sup>[99]</sup>.

(A) Copyright 2022, Springer Nature; (B) Copyright 2024, Springer Nature; (C) Copyright 2021, Open access; (D) Copyright 2015, American Chemical Society.

在增强上转换发光过程之外, Mirkin课题组<sup>[97]</sup>利用DNA配体分子长度调节纳米颗粒组装体的空间对称性,将金八面体纳米颗粒组装为非中心对称结构[图7(B)],使纳米颗粒组装结构具有非零的二阶非线性极化率.在900~980 nm飞秒激光激发下,DNA组装的纳米颗粒超晶格产生了明显的二次谐波响应,且其信号强度与泵浦功率呈现平方关系,验证了信号的二阶非线性特性.在局域表面等离子体增强电场的作用下,最高二次谐波转换效率达到 $10^{-9}$ ,二阶非线性极化率达到 $3.44 \text{ pm/V}$ ,优于传统非线性超表面与非线性材料(如磷酸二氢钾等).为了提升纳米颗粒结构的非线性响应,还可以主动改变构筑基元的对称性.例如,Lei课题组<sup>[30,98]</sup>通过纳米颗粒-金膜复合结构设计打破了纳米颗粒结构的中心对称性[图7(C)],显著增强了纳米颗粒结构的二次谐波响应.Yang课题组<sup>[99]</sup>进一步将金纳米颗粒在微纳模板内进行组装,构筑了具有颗粒间隙与颗粒-模板间隙的“双间隙”结构[图7(D)],显著增强了结构的二次谐波响应.其二次谐波转换效率高达 $1.8 \times 10^{-7}$ ,二阶非线性极化率为 $6.1 \text{ pm/V}$ ,与磷酸二氢钾、氮化铝等传统非线性材料相当.这些结果表明,通过对组装结构的对称性与局域电场分布进行精确调控,可显著提升其非线性光学响应,展现了纳米颗粒组装策略在高效非线性光学器件与光电能量转换等领域的重要应用前景<sup>[100-102]</sup>.

此外,纳米颗粒组装结构的局域表面等离子体共振特性也为构筑亚波长波导器件提供了可能.Schmidt课题组<sup>[103]</sup>以一维DNA折纸结构为模板,将直径为 $42.2 \text{ nm}$ 的金纳米颗粒组装为颗粒间距 $1.5 \text{ nm}$ 的一维线性阵列[图8(A)].在电子损失能谱中,阵列结构支持多种表面等离子体耦合模式,从而可以将结构左端的入射能量运输至结构右端,并激发出纳米金刚石的荧光信号.理论模拟分析,该能量运输过程的最小模式周期可达 $62 \text{ nm}$ ,为工作波长的 $1/10$ (即 $\lambda/10$ ),同时,传播长度约为

625 nm, 展现出纳米颗粒组装结构的深亚波长场约束能力, 验证了DNA 介导组装结构具有应用于亚波长等离激元波导与光互连的可行性.

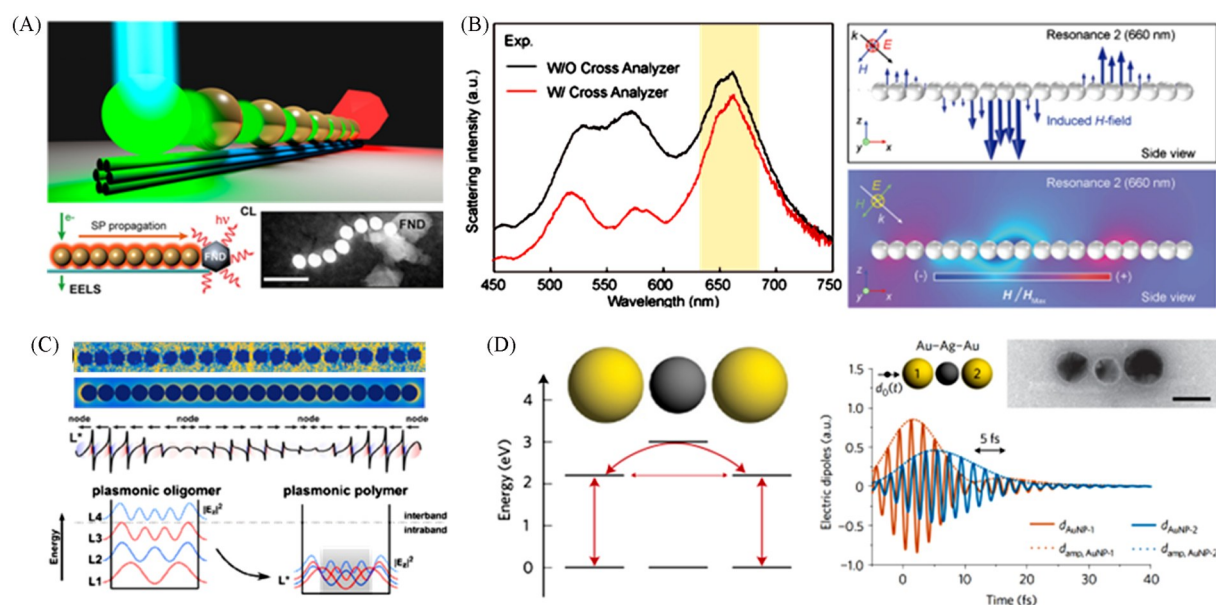


Fig. 8 Applications of plasmonic nanoparticle assemblies in energy transport

(A) Schematics and TEM images of the 1D gold nanoparticle waveguides (scale bar, 100 nm)<sup>[103]</sup>; (B) dark-field scattering spectra of electromagnetic and magnetic responses of the nanoparticle chain, with simulated side-view magnetic field distribution of assembled nanoparticle chain<sup>[104]</sup>; (C) measured, simulated energy loss and electric field distribution along the quasi-infinite nanoparticle chain, with the schematic of the energy structure<sup>[106]</sup>; (D) energy schematic and the plasmon transfer dynamics of the trimer nanostructure, with the insets of TEM image the structure (scale bar, 40 nm)<sup>[107]</sup>.

(A) Copyright 2018, American Chemical Society; (B) Copyright 2019, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (C) Copyright 2019, American Chemical Society; (D) Copyright 2017, Springer Nature.

然而, 在可见/近红外波段的表面等离激元亚波长波导的实际应用中, 传输过程中的能量损耗是制约器件性能提升的关键因素. 在亚波长尺度下, 表面等离激元的光场束缚能力进一步提升了能量的非辐射损耗, 限制了其能量传输距离的提升与模式周期的缩减. 因此, 通过结构设计降低能量损耗、提升能量传输效率是这类表面等离激元器件应用的核心问题. 针对这一问题, Ke 课题组<sup>[104, 105]</sup>提出调控等离激元模式以优化能量传输过程损耗的策略. 他们利用DNA 模板将金纳米球组装为环状纳米颗粒链条, 以结构中的环形位移电流诱导磁等离激元模式, 如图8(B)的散射光谱橙色区域所示(中心波长660 nm). 数值模拟分析表明磁表面等离极化激元在结构以反铁磁模式排列, 具有零净磁矩状态, 可以有效降低表面等离极化激元传输中的损耗. 这表明, 基于DNA 模板的耦合模式调控, 可以为亚波长波导器件的损耗抑制提供新的手段.

Fery 课题组<sup>[106]</sup>通过构筑具有不同长度的一维金纳米球阵列, 研究了表面等离激元模式耦合特性与能量传播损耗的关系. 在短链的纳米球阵列中, 金纳米颗粒的偶极共振表现为分离的局域模式, 随着链长的增加(当链长大于10颗粒时), 纵向偶极模式逐渐演化为表面等离激元的连续能带[图8(C)], 并产生具有零偶极矩的偶数阶暗模式, 显著降低了能量传播过程的辐射损耗. 基于这一设计, 该结构中能量传输损耗降至5.2 dB/ $\mu\text{m}$ , 最小模式周期约260 nm, 体现了组装结构的能带特征对能量传输过程的影响. 与之不同的是, Liedl 课题组<sup>[107]</sup>利用DNA 模板介导组装的精确调控能力, 构筑了异质的金-银-金纳米颗粒组装结构[图8(D)], 提出了基于虚态的等离激元能量传输机制. 由于银纳米颗粒的局域表面等离激元共振能级显著高于金纳米颗粒, 激发能量无法直接在中间颗粒产生驻波, 而是以虚态形式进行传递. 这一传输过程有效避开了中间颗粒的非辐射损耗过程, 因此, 能量可以经由银纳米颗粒构成的虚拟态介导, 近乎无损地在两个金纳米颗粒之间传递, 进而显著提升传输效率. 相对于3个金颗粒组成的同质组装结构, 异质结构中的虚拟态抑制了中间颗粒的非辐射能量耗散路径, 进一步的模拟

计算表明,这一异质纳米颗粒结构可将能量损耗降至约 $2.7 \text{ dB}/\mu\text{m}^{[108]}$ . 因此,以组装调控为基础,改变耗散能级、路径的时空分布,具有抑制表面等离激元损耗、提升器件性能的重要作用.

综上所述,自组装策略对金属纳米颗粒尺寸、排列方式与组装形貌的精确设计与系统调控,为调节组装体内部的光与物质相互作用与局域电磁场分布提供了丰富的自由度. 在显著增强组装体线性与非线性光学响应的同时,还通过改变模态耦合模式,实现了对组装体内部能量传播路径与损耗机制的主动调控,为低损耗、高性能亚波长光子器件的设计、制造提供了可行的路径.

## 4 表面等离激元器件的检测应用

得益于表面等离激元引发的局域场增强,纳米颗粒及其组装结构目前广泛应用于表面增强光谱与生化检测中<sup>[34,109,110]</sup>. 其中,表面增强拉曼散射技术利用组装结构的表面电场增强了待测分子的拉曼散射信号,从而提升信号的灵敏度与检出限<sup>[111]</sup>. 例如,Dong课题组<sup>[35]</sup>将金八面体纳米颗粒组装成二维有序薄膜[图9(A)],以其高曲率颗粒尖端的局域电场有效增强了对氨基苯硫酚分子(4-ATP)的拉曼信号,其最高增强因子可达 $1.95 \times 10^8$ ,并在毫米尺度上验证了增强性能的均一性. Tian课题组<sup>[112]</sup>进一步以核壳纳米颗粒组装体实现了对吸附离子、细胞蛋白与残留农药的高灵敏度检测. 这一方法在保留金属纳米颗粒表面近场区域的局域增强电场的同时,避免了分子与金属间的直接化学吸附对检测信号质量的影响. 在酵母细胞表面增强拉曼光谱中获得了具有良好信噪比的蛋白质振动特征峰,表现出对复杂生物界面中微弱信号变化的高灵敏度与抗干扰特性[图9(B)]. 此外,Li课题组<sup>[113]</sup>以金纳米颗粒组装体-石墨烯异质结构界面构筑了探测原位界面反应动力学的SERS平台. 基于对硝基苯硫酚分子

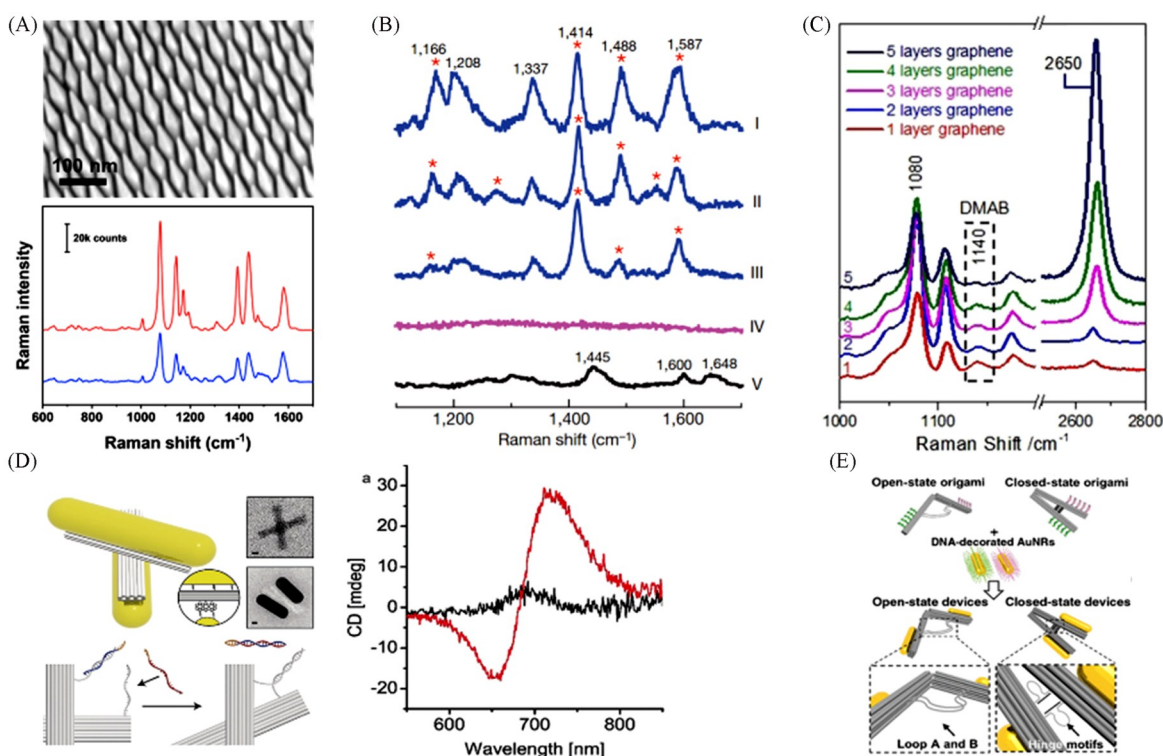


Fig. 9 Applications of plasmonic nanoparticle assemblies in sensing

(A) TEM image of the tip-on-tip gold nanoparticle film, and SERS spectra of the 4-ATP probes on films with different polarization angles<sup>[35]</sup>; (B) *in situ* Raman spectra obtained from different spots of a yeast cell on gold nanoparticle assemblies (I-III), background without cell (IV), and only yeast cell (V)<sup>[112]</sup>; (C) *in situ* Raman spectra of the conversion of 4-NTP on the nanoparticle assemblies-graphene interface with different number of layers of graphene<sup>[113]</sup>; (D) DNA origami chiral nanoprobe<sup>[114]</sup>; (E) logic-gated plasmonic nanodevices<sup>[118]</sup>.

(A) Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH; (B) Copyright 2010, Springer Nature; (C) Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH; (D) Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (E) Copyright 2020, Chinese Chemical Society.

(4-NTP)的表面增强拉曼光谱,以其耦合生成对二巯基偶氮苯分子(DMAB)作为模型反应,原位研究了金纳米颗粒与石墨烯界面的热电子输运过程,实现了对界面反应过程的高时空分辨检测[图9(C)].

DNA 介导组装的金属纳米颗粒结构同时具有高灵敏的表面等离激元和高特异的 DNA 分子结合能力,因此已经成为生物传感器的重要组成. 例如, Liedl 课题组<sup>[114]</sup>构建了基于手性金属纳米颗粒探针,利用病毒 RNA 引发的 DNA 构象变化,改变了手性表面等离激元结构的 CD 值,从而实现了高灵敏的丙型肝炎检测,检测限低至 100 pmol/L[图9(D)]. 利用相似原理,纳米颗粒组装体探针已成功实现 ATP、可卡因、肿瘤标志物等目标物的检测<sup>[115-117]</sup>. Ding 课题组<sup>[118]</sup>进一步设计了基于 DNA 逻辑电路的表面等离激元纳米器件. 通过 DNA 模板上的 DNA 探针链识别腺苷、谷胱甘肽或者 DNA 链等目标,并将识别事件转换为 DNA 模板的构象变换,放大近红外区的 CD 信号[图9(E)]. 基于这一策略,该课题组设计了一套模块化的布尔逻辑门器件(YES, NOT, AND, OR),并进一步构建了一个能够执行“OR-NOT-AND”布尔运算的复杂三输入逻辑电路.

现代精准医疗的发展对成像技术提出了更高的空间和时间分辨率要求. 例如,单细胞成像技术能够以高时空分辨率揭示同一群体细胞在基因表达、信号通路等方面的异质性. 这对深入理解癌症等重大疾病的发生机制以及指导纳米医疗平台的优化设计具有重要意义. 针对单细胞成像的需求, DNA 修饰金属纳米颗粒的表面等离激元特性展现出显著优势. 除了具备优异的光稳定性和高亮度、可实现单颗粒分辨率的长期成像之外,这些纳米颗粒还能够在细胞内部组装成聚集体并引发表面等离激元共振信号变化,揭示特定时空条件下的细胞行为. 基于这一聚集诱发的光谱特征, Li 课题组<sup>[119]</sup>用表面修饰有 DNA 壳层的 50 nm 金纳米颗粒作为探针,结合原位暗场-荧光成像,揭示了细胞内不同区域的颗粒聚集特性:单颗粒主要位于细胞外或靠近细胞边缘;小聚集体随机分布于胞质区;而大聚集体则集中于细胞核周区域[图 10(A)].

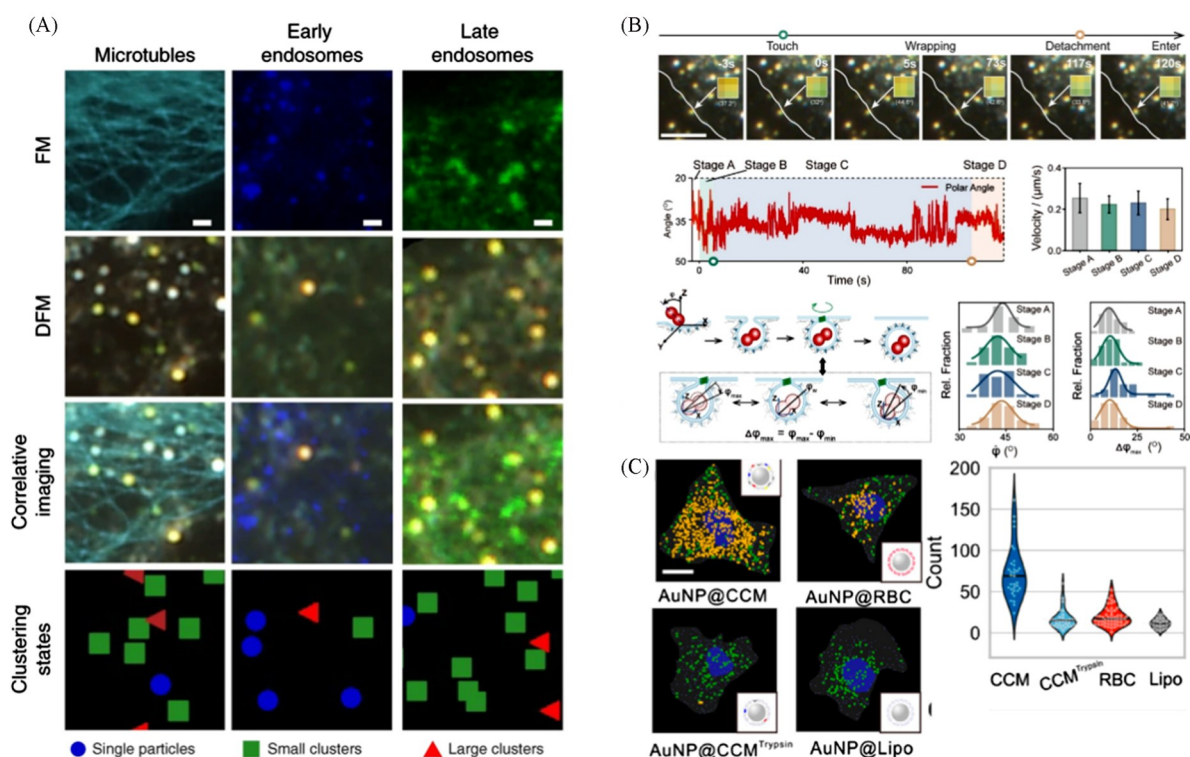


Fig. 10 Applications of plasmonic nanoparticle assemblies in bioimaging

(A) Representative dark field microscope (DFM) and fluorescence microscope (FM) images of spherical nucleic acids (SNAs) in HeLa cells (scale bar, 1  $\mu\text{m}$ )<sup>[119]</sup>; (B) rotational and translational dynamics of AuHDs during different stages of endocytosis<sup>[120]</sup>; (C) single cell plasmonic imaging of membrane camouflaged nanoparticles<sup>[121]</sup>.

(A) Copyright 2020, Springer Nature; (B) Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH; (C) Copyright 2020, American Chemical Society.

除了聚集结构的静态成像, Tian 课题组<sup>[120]</sup>利用 DNA 修饰的均质金纳米颗粒二聚体(AuHD)作为各向异性的表面等离子激元探针, 成功实现了内吞过程中出芽囊泡旋转动态过程的成像. 基于 AuHD 的哑铃状的几何构型和局域表面等离子激元共振的偏振特性, AuHD 可以提供约  $2^\circ$  的角度分辨率以追踪目标囊泡的旋转与平移, 揭示了囊泡在细胞内吞过程中通过多次转动以完成膜裂解, 突显了各向异性表面等离子激元探针在解析生物动态过程方向的潜力[图 10(B)].

进一步通过对纳米颗粒进行生物功能化修饰, 可以将生物识别的特异性与表面等离子激元成像的高分辨率相结合, 靶向研究细胞功能. 例如, Chen 课题组<sup>[121]</sup>开发了癌细胞膜包覆的金纳米颗粒(CMC-NPs), 实现了对肿瘤细胞的特异性靶向[图 10(C)]. 进而, 利用表面等离子激元成像, 在单细胞水平上表征了 CMC-NPs 与肿瘤细胞的相互作用. 结果显示, 细胞膜包覆使 CMC-NPs 的同源性细胞递送效率提高了 7 倍, 且细胞内聚集速率提升了近两个数量级, 证明了肿瘤细胞表面高度表达的整合素  $\alpha v\beta 3$  在 CMC-NPs 选择性细胞识别中发挥的关键作用.

综上所述, DNA 等生物分子修饰的表面等离子激元纳米颗粒及其介导的组装过程, 通过生物识别调控了表面局域电场增强, 已在分子检测、生物成像、疾病研究等领域展现出广泛的应用潜力. 这些生物调控表面等离子激元结构不仅实现了信号的高效放大, 还突破了传统检测与成像技术在灵敏度、时空分辨率及识别特异性方面的限制. 此外, 生物分子的逻辑分析能力也增强了复合表面等离子激元结构的智能响应水平. 未来, 随着纳米颗粒合成技术、生物识别策略及多物理场调控方法的不断发展, DNA 介导组装的表面等离子激元纳米结构有望进一步推动精准医疗以及生物信息处理等前沿领域的发展.

## 5 总结与展望

高性能光学器件对尺寸、性能与功能集成度的需求推动了材料制造和集成技术的发展. 基于化学合成金属纳米颗粒的表面等离子激元特性与 DNA 等分子体系的精准介导组装, 可以精准构筑具有亚 5 nm 特征间距的表面等离子激元结构与器件. 这一方法的结构精准度与功能复杂度不仅能够突破传统微纳加工方法的分辨率极限, 还可以实现独特的亚波长限域与强光与物质相互作用, 在非线性光学、量子等离子激元光学、强场光学、灵敏检测等理论与应用领域展现了极大的潜力. 需要指出的是, 不同于常见的薄膜组装方法, DNA 分子体系的单分子精度及复杂可编程结构降低了结构对称性对组装的约束, 是构筑手性、Fano 等对称性破残结构及非厄米光学系统的重要基础, 也为光学功能引导的亚波长等离子激元器件提供了新路径.

展望未来, 提升自组装体系的跨尺度构筑能力仍是推动纳米颗粒组装体器件实用化的重要挑战. 目前, 基于微纳加工模板与 DNA 介导组装的结合, 可以实现厘米尺度组装阵列的制备. 然而, 一方面, DNA 修饰分子长度可能会制约颗粒与基底的耦合强度, 限制了光学特性向强场、量子方向的发展; 另一方面, 为了规模化构筑对称性破残的复杂光学结构, 需要将单分子可寻址的非周期性 DNA 模板的特征尺寸扩展至数十微米量级. 但对于目前的 DNA 组装策略, 如果尺寸达到数十微米量级, 往往仅能采用周期性晶格, 牺牲了单分子的独立空间寻址与精确修饰能力; 而大规模互异序列构筑的非周期模板可实现单分子空间寻址能力, 但受限于组装复杂度, 模板的特征尺寸往往在几百纳米以内, 进一步扩展至微米级时组装产率会显著下降至不足 1%<sup>[122]</sup>, 制约了实际应用的可能. 因此, 针对未来光学器件的复杂结构, 需要对大面积、非周期的 DNA 模板组装策略进行探索, 优化序列设计、组装条件和路径, 在拓展特征尺寸与结构复杂度的同时, 降低缺陷、提升产率. 与此同时, 通过将基于微纳加工模板的表面限域自组装策略与 DNA 分子介导组装深度融合<sup>[123-125]</sup>, 可以在不牺牲 DNA 模板产率和结构复杂度的条件下, 降低 DNA 模板阵列的组装调控难度, 进而提升组装器件阵列的大面积有序性, 构建兼具高度复杂性与大面积扩展性的等离子激元结构. 这一多策略协同的构筑方式有望进一步突破现有 DNA 模板在尺寸与产率上的瓶颈, 为面向实用化的纳米光学器件制造提供新的解决路径.

同时, 对于亚波长尺度、可见、近红外波段的量子、非线性光学器件, 表面等离子激元器件本征的能量损耗问题仍有待进一步抑制. 从表面等离子激元的物理基础中可以看到, 在可见-近红外波段内, 贵金

属材料的介电常数虚部急剧上升,导致非辐射损耗增加.此外,对于特征间距在亚5 nm的量子、非线性光学器件而言,纳米颗粒合成与组装过程中不可避免出现的小尺度结构波动与缺陷(在数个原子到数纳米之间)往往会干扰器件性能的均一性,并增加缺陷处的辐射损耗,制约了器件性能提升.能带的拓扑特征对解决组装缺陷引起的能量损耗具有重要的价值<sup>[126,127]</sup>.例如,通过在纳米颗粒组装体中引入拓扑边缘态,可以利用能带的拓扑保护特征抑制结构缺陷引起的辐射损耗;拓扑对称性设计还可以打破时间反演对称性,抑制能量的背散射,实现单向传输;而通过调节局域表面等离激元的耦合模式,可以产生暗传播模式,将能量有效地局域于结构内部,抑制辐射损耗.因此,结合能带结构设计原理和DNA分子介导组装的对称性调控,建立组装结构(组装阵列的对称性、单颗粒对称性)与表面等离激元能带设计的构效关系,可优化能量传播的路径与可用的能级状态,改变表面等离激元器件的光学响应与耗散动力学,实现低损耗、强耦合、高性能表面等离激元器件的构筑,有望突破目前表面等离激元器件的性能极限.

总体而言,分子介导组装的贵金属纳米颗粒组装体结构具有可编程的复杂结构设计与丰富的光物理特性,在新一代表面等离激元器件的研究中展现出独特优势,为未来低损耗、高性能纳米光学器件的发展提供了全新方向.未来研究还可进一步融合纳米制造、凝聚态物理与人工智能等多学科力量,推动从功能引导的结构单元理性设计向组装介导的大面积系统集成的跃迁,加速其在光通信、量子器件、人工智能、疾病监测等领域的应用.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I., *Nat. Photonics*, **2010**, 4(2), 83—91
- [ 2 ] Baumberg J. J., Aizpurua J., Mikkelsen M. H., Smith D. R., *Nat. Mater.*, **2019**, 18(7), 668—678
- [ 3 ] Gramotnev D. K., Vogel M. W., Stockman M. I., *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104(3), 034311
- [ 4 ] Chikkaraddy R., de Nijs B., Benz F., Barrow S. J., Scherman O. A., Rosta E., Demetriadou A., Fox P., Hess O., Baumberg J. J., *Nature*, **2016**, 535(7610), 127—130
- [ 5 ] Ellenbogen T., Seo K., Crozier K. B., *Nano Lett.*, **2012**, 12(2), 1026—1031
- [ 6 ] Cai W., White J. S., Brongersma M. L., *Nano Lett.*, **2009**, 9(12), 4403—4411
- [ 7 ] Neutens P., van Dorpe P., de Vlaminc I., Lagae L., Borghs G., *Nat. Photonics*, **2009**, 3(5), 283—286
- [ 8 ] Zia R., Schuller J. A., Chandran A., Brongersma M. L., *Materials Today*, **2006**, 9(7/8), 20—27
- [ 9 ] Sau T. K., Murphy C. J., *Langmuir*, **2004**, 20(15), 6414—6420
- [ 10 ] Nikoobakht B., El-Sayed M. A., *Chem. Mater.*, **2003**, 15(10), 1957—1962
- [ 11 ] Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J., *Chem. Rev.*, **2021**, 121(21), 13342—13453
- [ 12 ] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(3), 668—677
- [ 13 ] Kravets V. G., Kabashin A. V., Barnes W. L., Grigorenko A. N., *Chem. Rev.*, **2018**, 118(12), 5912—5951
- [ 14 ] Noginov M. A., Zhu G., Belgrave A. M., Bakker R., Shalaev V. M., *Nature*, **2009**, 460(7259), 1110—1112
- [ 15 ] Sun W., Shen J., Zhao Z., Arellano N., Rettner C., Tang J., Cao T., Zhou Z., Ta T., Streit J. K., Fagan J. A., Schaus T., Zheng M., Han S. J., Shih W. M., Maune H. T., Yin P., *Science*, **2020**, 368(6493), 874—877
- [ 16 ] Varghese B., Cheong F. C., Sindhu S., Yu T., Lim C. T., Valiyaveetil S., Sow C. H., *Langmuir*, **2006**, 22(19), 8248—8252
- [ 17 ] Malaquin L., Kraus T., Schmid H., Delamarque E., Wolf H., *Langmuir*, **2007**, 23(23), 11513—11521
- [ 18 ] Zhou Y., Zhou X., Park D. J., Torabi K., Brown K. A., Jones M. R., Zhang C., Schatz G. C., Mirkin C. A., *Nano Lett.*, **2014**, 14(4), 2157—2161
- [ 19 ] Qi X., Pérez L. A., Mendoza-Carreño J., Garriga M., Alonso M. I., Mihi A., *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 1687
- [ 20 ] Zhao M., Chen Y., Wang K., Zhang Z., Streit J. K., Fagan J. A., Tang J., Zheng M., Yang C., Zhu Z., Sun W., *Science*, **2020**, 368(6493), 878—881
- [ 21 ] Schuknecht F., Kołataj K., Steinberger M., Liedl T., Lohmueller T., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 7192
- [ 22 ] Xie M., Fang W., Qu Z., Hu Y., Zhang Y., Chao J., Shi J., Wang L., Wang L., Tian Y., Fan C., Liu H., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 1745
- [ 23 ] Liu N., Liedl T., *Chem. Rev.*, **2018**, 118(6), 3032—3053
- [ 24 ] Kauranen M., Zayats A. V., *Nat. Photonics*, **2012**, 6(11), 737—748
- [ 25 ] Krasavin A. V., Ginzburg P., Zayats A. V., *Laser Photonics Rev.*, **2018**, 12(1), 1700082
- [ 26 ] Ciraci C., Poutirina E., Scalora M., Smith D. R., *Phys. Rev. B*, **2012**, 86(11), 115451
- [ 27 ] Cui X., Lai Y., Ai R., Wang H., Shao L., Chen H., Zhang W., Wang J., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, 8(23), 2001173
- [ 28 ] Celebrano M., Wu X., Baselli M., Großmann S., Biagioni, P., Locatelli A., De Angelis C., Cerullo G., Osellame R., Hecht B., Duò

- L., Ciccacci F., Finazzi M., *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, *10*(5), 412—417
- [29] Wang Y., Peng Z., de Wilde Y., Lei D., *Nanophotonics*, **2024**, *13*(18), 3337—3346
- [30] Li G. C., Lei D., Qiu M., Jin W., Lan S., Zayats A. V., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 4326
- [31] Chang D. E., Vuletić V., Lukin M. D., *Nat. Photonics*, **2014**, *8*(9), 685—694
- [32] Kern C., Zürich M., Spielmann C., *Nanophotonics*, **2015**, *4*(3), 303—323
- [33] Tim B., Błaszczewicz P., Kotkowiak M., *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *23*(1), 291
- [34] Wang H. L., You E. M., Panneerselvam R., Ding S. Y., Tian Z. Q., *Light Sci. Appl.*, **2021**, *10*(1), 161
- [35] Ding W., Xia Y., Song H., Li T., Yang D., Dong A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202401945
- [36] Sobhani A., Knight M. W., Wang Y., Zheng B., King N. S., Brown L. V., Fang Z., Nordlander P., Halas N. J., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*(1), 1643
- [37] Feng L., Huo P., Liang Y., Xu T., *Adv. Mater.* **2020**, *32*(27), 1903787
- [38] Wang B., Yu P., Wang W., Zhang X., Kuo H., Xu H., Wang Z. M., *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(7), 2001520
- [39] Heilpern T., Manjare M., Govorov A. O., Wiederrecht G. P., Gray S. K., Harutyunyan H., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*(1), 1853
- [40] Khurgin J. B., *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, *10*(1), 2—6
- [41] Khurgin J. B., *Nanophotonics*, **2020**, *9*(2), 453—471
- [42] Halas N. J., Lal S., Chang W. S., Link S., Nordlander P., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*(6), 3913—3961
- [43] Xu Z., Li S., Yin X., Zhao H., Liu L., *Sci. Rep.*, **2017**, *7*(1), 6098
- [44] Boriskina S. V., Cooper T. A., Zeng L., Ni G., Tong J. K., Tsurimaki Y., Huang Y., Meroueh L., Mahan G., Chen G., *Adv. Opt. Photonics*, **2017**, *9*(4), 775
- [45] Kolomenski A., Kolomenskii A., Noel J., Peng S., Schuessler H., *Appl. Opt.*, **2009**, *48*(30), 5683
- [46] Trügler A., Tinguely J. C., Krenn J. R., Hohenau A., Hohenester U., *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*(8), 081412
- [47] Guo Z., Huang Q., Wang C., Gao P., Zhang W., Zhao Z., Yan L., Luo X., *Plasmonics*, **2014**, *9*(1), 103—110
- [48] Ciraci C., Vidal-Codina F., Yoo D., Peraire J., Oh S. H., Smith D. R., *ACS Photonics*, **2020**, *7*(4), 908—913
- [49] Gittinger M., Höflich K., Smirnov V., Kollmann H., Lienau C., Silies M., *Nanophotonics*, **2020**, *9*(2), 401—412
- [50] Huang J. S., *Nat. Commun.*, **2010**, *1*, 150
- [51] Whitesides G. M., Grzybowski B., *Science*, **2002**, *295*(5564), 2418—2421
- [52] Rao A., Roy S., Jain V., Pillai P. P., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(21), 25248—25274
- [53] Bishop K. J. M., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A., *Small*, **2009**, *5*(14), 1600—1630
- [54] Zhang H., Kinnear C., Mulvaney P., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(18), 1904551
- [55] Jambhulkar S., Ravichandran D., Zhu Y., Thippanna V., Ramanathan A., Patil D., Fonseca N., Thummalappalli S. V., Sundaravadivelan B., Sun A., Xu W., Yang S., Kannan A. M., Golan Y., Lancaster J., Chen L., Joyee E. B., Song K., *Small*, **2024**, *20*(6), 2306394
- [56] Zhang S. Y., Regulacio M. D., Han M. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*(7), 2301
- [57] Boles M. A., Engel M., Talapin D. V., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(18), 11220—11289
- [58] Dong A., Chen J., Vora P. M., Kikkawa J. M., Murray C. B., *Nature*, **2010**, *466*(7305), 474—477
- [59] Bigioni T. P., Lin X. M., Nguyen T. T., Corwin E. I., Witten T. A., Jaeger H. M., *Nat. Mater.*, **2006**, *5*(4), 265—270
- [60] Schulz F., Pavelka O., Lehmkuhler F., Westermeier F., Okamura Y., Mueller N. S., Reich S., Lange H., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 3821
- [61] Cheng W., Campolongo M. J., Cha J. J., Tan S. J., Umbach C. C., Muller D. A., Luo D., *Nat. Mater.*, **2009**, *8*(6), 519—525
- [62] Santos P. J., Gabrys P. A., Zornberg L. Z., Lee M. S., Macfarlane R. J., *Nature*, **2021**, *591*(7851), 586—591
- [63] Macfarlane R. J., Lee B., Jones M. R., Harris N., Schatz G. C., Mirkin C. A., *Science*, **2011**, *334*(6053), 204—208
- [64] Lin H., Lee S., Sun L., Spellings M., Engel M., Glotzer S. C., Mirkin C. A., *Science*, **2017**, *355*(6328), 931—935
- [65] Zhou W., Li Y., Je K., Vo T., Lin H., Partridge B. E., Huang Z., Glotzer S. C., Mirkin C. A., *Science*, **2024**, *383*(6680), 312—319
- [66] Park D. J., Zhang C., Ku J. C., Zhou Y., Schatz G. C., Mirkin C. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2015**, *112*(4), 977—981
- [67] Zhou X., Yao D., Hua W., Huang N., Chen X., Li L., He M., Zhang Y., Guo Y., Xiao S., Bian F., Liang H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2020**, *117*(11) 5617—5623
- [68] Yao D., Zhang Y., Zhou X., Sun X., Liu X., Zhou J., Jiang W., Hua W., Liang H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2023**, *120*(18), e2219034120
- [69] Ding B., Deng Z., Yan H., Cabrini S., Zuckermann R. N., Bokor J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(10), 3248—3249
- [70] Liu W., Halverson J., Tian Y., Tkachenko A. V., Gang O., *Nat. Chem.*, **2016**, *8*(9), 867—873
- [71] Urban M. J., Dutta P. K., Wang P., Duan X., Shen X., Ding B., Ke Y., Liu N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(17), 5495—5498
- [72] Lan X., Lu X., Shen C., Ke Y., Ni W., Wang Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(1), 457—462
- [73] Mastroianni A. J., Claridge S. A., Alivisatos A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(24), 8455—8459
- [74] Kuzyk A., Schreiber R., Fan Z., Pardatscher G., Roller E. M., Högele A., Simmel F. C., Govorov A. O., Liedl T., *Nature*, **2012**, *483*(7389), 311—314
- [75] Kuzyk A., Yang Y., Duan X., Stoll S., Govorov A. O., Sugiyama H., Endo M., Liu N., *Nat. Commun.*, **2016**, *7*(1), 10591

- [76] Kuzyk A., Urban M. J., Idili A., Ricci F., Liu N., *Sci. Adv.*, **2017**, 3(4), e1602803
- [77] Kuzyk A., Schreiber R., Zhang H., Govorov A. O., Liedl T., Liu N., *Nat. Mater.*, **2014**, 13(9), 862—866
- [78] Zhan P., Wen T., Wang Z., He Y., Shi J., Wang T., Liu X., Lu G., Ding B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(11), 2846—2850
- [79] Zhang Y., Chao J., Liu H., Wang F., Su S., Liu B., Zhang L., Shi J., Wang L., Huang W., Wang L., Fan C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(28), 8036—8040
- [80] Niu R., Song C., Gao F., Fang W., Jiang X., Ren S., Zhu D., Su S., Chao J., Chen S., Fan C., Wang L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(21), 11695—11701
- [81] Luo X., *Chem. Sci.*, **2020**, 11(19), 4911—4921
- [82] Edwardson T. G. W., *Nat. Chem.*, **2016**, 8, 162—170
- [83] Liu Y., Zeng T., Liu C., Fang X., Li S., Cao X., Lu C., Yang H., *Nano Lett.*, **2023**, 23(24), 11569—11577
- [84] Zhu W., Satterthwaite P. F., Jastrzebska-Perfect P., Brenes R., Niroui F., *Sci. Adv.*, **2022**, 8(43), eabq4869
- [85] Flauraud V., Mastrangeli M., Bernasconi G. D., Butet J., Alexander D. T. L., Shahrabi E., Martin O. J. F., Brugger J., *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12(1), 73—80
- [86] Kraus T., Malaquin L., Schmid H., Riess W., Spencer N. D., Wolf H., *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2(9), 570—576
- [87] Lin Q. Y., Mason J. A., Li Z., Zhou W., O'Brien M. N., Brown K. A., Jones M. R., Butun S., Lee B., Dravid V. P., Aydin K., Mirkin C. A., *Science*, **2018**, 359(6376), 669—672
- [88] Zhou W., Liu Z., Huang Z., Lin H., Samanta D., Lin Q. Y., Aydin K., Mirkin C. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2020**, 117(35), 21052—21057
- [89] Hung A. M., Micheel C. M., Bozano L. D., Osterbur L. W., Wallraff G. M., Cha J. N., *Nature Nanotech.*, **2010**, 5(2), 121—126
- [90] Michelson A., Shani L., Kahn J. S., Redeker D. C., Lee I., DeOlivares K. R., Kisslinger K., Tiwale N., Yan H., Pattammattel A., Nam Y., Pribiag V. S., Gang O., *Sci. Adv.*, **2025**, 11, eadt5620
- [91] Frisk Kockum A., Miranowicz A., de Liberato S., Savasta S., Nori F., *Nat. Rev. Phys.*, **2019**, 1(1), 19—40
- [92] Mueller N. S., Okamura Y., Vieira B. G. M., Juergensen S., Lange H., Barros E. B., Schulz F., Reich S., *Nature*, **2020**, 583(7818), 780—784
- [93] Wang D., Guan J., Hu J., Bourgeois M. R., Odom T. W., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52(11), 2997—3007
- [94] Borah R., Ninakanti R., Bals S., Verbruggen S. W., *Sci. Rep.*, **2022**, 12(1), 15738
- [95] Kauranen M., Zayats A. V., *Nat. Photonics*, **2012**, 6(11), 737—748
- [96] Chen H., Jiang Z., Hu H., Kang B., Zhang B., Mi X., Guo L., Zhang C., Li J., Lu J., Yan L., Fu Z., Zhang Z., Zheng H., Xu H., *Nat. Photonics*, **2022**, 16(9), 651—657
- [97] Zhang Y., Xu D. D., Tanriover I., Zhou W., Li Y., López-Arteaga R., Aydin K., Mirkin C. A., *Nat. Photonics*, **2024**, 19(1), 20—27
- [98] Wang Y., Peng Z., de Wilde Y., Lei D., *Nanophotonics*, **2024**, 13(18), 3337—3346
- [99] Dong Z., Asbahi M., Lin J., Zhu D., Wang Y. M., Hippalgaonkar K., Chu H. S., Goh W. P., Wang F., Huang Z., Yang J. K. W., *Nano Lett.*, **2015**, 15(9), 5976—5981
- [100] Melikyan A., Alloatti L., Muslija A., Hillerkuss D., Schindler P. C., Li J., Palmer R., Korn D., Muehlbrandt S., van Thourhout D., Chen B., Dinu R., Sommer M., Koos C., Kohl M., Freude W., Leuthold J., *Nat. Photonics*, **2014**, 8(3), 229—233
- [101] Haffner C., Chelladurai D., Fedoryshyn Y., Josten A., Baeuerle B., Heni W., Watanabe T., Cui T., Cheng B., Saha S., Elder D. L., Dalton L. R., Boltasseva A., Shalaev V. M., Kinsey N., Leuthold J., *Nature*, **2018**, 556(7702), 483—486
- [102] Shi J., Guo Q., Shi Z., Zhang S., Xu H., *Appl. Phys. Lett.*, **2021**, 119(13), 130501
- [103] Gür F. N., McPolin C. P. T., Raza S., Mayer M., Roth D. J., Steiner A. M., Löffler M., Fery A., Brongersma M. L., Zayats A. V., König T. A. F., Schmidt T. L., *Nano Lett.*, **2018**, 18(11), 7323—7329
- [104] Wang P., Huh J., Lee J., Kim K., Park K. J., Lee S., Ke Y., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(29), 1901364
- [105] Wang P., Huh J. H., Park H., Yang D., Zhang Y., Zhang Y., Lee J., Lee S., Ke Y., *Nano Lett.*, **2020**, 20(12), 8926—8932
- [106] Mayer M., Potapov P. L., Pohl D., Steiner A. M., Schultz J., Rellinghaus B., Lubk A., König T. A. F., Fery A., *Nano Lett.*, **2019**, 19(6), 3854—3862
- [107] Roller E. M., Besteiro L. V., Pupp C., Khorashad L. K., Govorov A. O., Liedl T., *Nat. Phys.*, **2017**, 13(8), 761—765
- [108] Wang N., Wang Q., Huang Y., *Curr. Appl. Phys.*, **2021**, 27, 66—72
- [109] Willets K. A., Van Duyne R. P., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, 58(1), 267—297
- [110] Tim B., Błaskiewicz P., Kotkowiak M., *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 23(1), 291
- [111] Guerrini L., Graham D., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21), 7085
- [112] Zhang Y. J., Ze H., Fang P. P., Huang Y. F., Kudelski A., Fernández-Vidal J., Hardwick L. J., Lipkowski J., Tian Z. Q., Li J. F., *Nat. Rev. Methods Primers*, **2023**, 3(1), 36
- [113] Yang J., Wang H., Zhu Z., Yue M., Yang W., Zhang X., Ruan X., Guan Z., Yang Z., Cai W., Wu Y., Fan F., Dong J., Zhang H., Xu H., Tian Z., Li J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(5), e202112749
- [114] Funck T., Nicoli F., Kuzyk A., Liedl T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(41), 13495—13498
- [115] Zhou C., Xin L., Duan X., Urban M. J., Liu N., *Nano Lett.*, **2018**, 18(11), 7395—7399
- [116] Liu Z., Dong J., Pan J., Zhou C., Fan C., Wang Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2021**, 37(4), 914—918

- [117] Huang Y., Nguyen M. K., Natarajan A. K., Nguyen V. H., Kuzyk A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(51), 44221—44225
- [118] Liu F., Jiang Q., Liu Q., Li N., Han Z., Liu C., Wang Z., Jiao Y., Sun J., Ding B., *CCS Chem.*, **2021**, *3*(3), 985—993
- [119] Liu M., Wang F., Mao X., Wang L., Tian Y., Fan C., Li Q., *Nat. Protoc.*, **2021**, *16*, 383—404
- [120] Fan Z., Mao X., Zhu M., Hu X., Li M., Huang L., Li J., Maimaiti T., Zuo X., Fan C., Li Q., Liu M., Tian Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(1), e202413244
- [121] Xie X., Hu X., Li Q., Yin M., Song H., Hu J., Wang L., Fan C., Chen N., *Nano Lett.*, **2020**, *20*(7), 5228—5235
- [122] Tikhomirov G., Petersen P., Qian L., *Nature*, **2017**, *552*(7683), 67—71
- [123] Zhang H., Kinnear C., Mulvaney P., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(18), 1904551
- [124] Wang Y. W., Li D., Liang W. K., Sun Y. H., Jiang L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(4), 1213—1224(王雅雯, 李东, 梁文凯, 孙迎辉, 江林. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(4), 1213—1224)
- [125] Li D., Sun Y. H., Wang Z. S., Huang J., Lü N., Jiang L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(2), 221—227(李东, 孙迎辉, 王中舜, 黄晶, 吕男, 江林. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(2), 221—227)
- [126] Khanikaev A. B., Alù A., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 931
- [127] Hashemi A., Zakeri M. J., Jung P. S., Blanco-Redondo A., *APL Photonics*, **2025**, *10*(1), 010903

(Ed.: Y, K, M)