通过远场测量捕捉近场圆二色性增强

Jorge Olmos-Trigo,[1,2,*] Jon Lasa-Alonso,[1,2] Iker G´omez-Viloria,[2] Gabriel Molina-Terriza,[1,2,3] 以及 Aitzol Garc´ıa-Etxarri[1,†] 唐诺斯蒂亚国际物理中心，*Paseo Manuel de Lardizabal 4，20018 Donostia-San Sebastian*，西班牙。[2]材料物理中心，*Paseo Manuel de Lardizabal 5，20018 Donostia-San Sebastian*，西班牙。[3]*IKERBASQUE*，巴斯克科学基金会，*Mar´ıa D´ıaz de Haro 3，48013* 毕尔巴鄂，西班牙。

分子圆二色光谱（CD）由于手性光学光物质相互作用固有的微弱性而面临重大限制。鉴于此，谐振光学天线为解决这一问题提供了有前景的方案，因为它们可通过调谐来提高圆二色性增强因子f_{CD}，该量描述与给定螺旋度相关的散射体电磁近场增强。在此，我们推导出f_{CD}的精确多极展开，可用于在一般照明条件下，推导存在任意尺寸和形状散射体时手性分子的积分近场圆二色性增强。基于分析结果，我们表明，近场f_{CD}因子可与远场可计算的量联系起来，即散射截面和螺旋度期望值。此外，我们还表明，对于无损圆柱对称样品，仅通过在特定散射角进行两次远场测量，即可实验推断近场f_{CD}因子。我们的研究为能够增强分子圆二色光谱的器件实现实验表征铺平了道路。

arXiv:2301.01248v1 [physics.optics] 3 Jan 2023

手性是物体的一种几何属性，指其无法与自身的镜像重合。手性物体在自然界中无处不在。许多有机分子都具有手性，例如葡萄糖和大多数生物氨基酸。更不用说DNA双螺旋了，它的标准形态总是像右旋螺旋一样扭转 [1]。

在制药业中，手性特异性至关重要，因为相反的对映异构体（即手性分子的镜像对）会因手性方向不同而对人体产生有益或有害的生物效应。或许最具代表性的案例就是发生在20世纪50年代末的所谓“沙利度胺悲剧” [2]。由于沙利度胺有助于缓解恶心，因此曾被广泛开给孕妇服用。然而，这种药物阻碍了胎儿的正常发育 [3]。结果，数千名婴儿出生时患有严重的先天性畸形。这场悲剧之所以发生，是因为沙利度胺是一种手性分子，当时以R和S对映异构体各占一半的混合物形式销售。S对映异构体能有效缓解恶心，而R对映异构体则具有毒性。因此，由手性分子组成的药物确实可能具有不同的治疗效果或毒理效应。

即使原子组成相同，对映异构体对在测量其标量分子性质时也无法区分。只有与其他手性实体相互作用时，它们的手性特征才会显现。在电磁学中，最常见的手性可观测量是螺旋度 [4]。手性分子对具有相反螺旋度的场（分别为螺旋度本征值为 $\sigma = \pm 1$ 的左旋或右旋偏振波）表现出优先吸收。在传统的圆二色光谱（CD）实验装置中，依次用螺旋度相反的场照射手性分子溶液，并记录每种情况下的总透射功率。随后，通过计算透射时这两次功率测量值之差，得到圆二色性信号。然而，手性光学响应本身较弱，严重限制了圆二色光谱的灵敏度。

光学天线旨在控制光的性质 [5]，，是增强手性样品光谱信号的有望候选方案。其基本原理是，光学天线经过精心设计后，能够增强电磁场，同时保持电磁螺旋度 [6–8]。许多研究探索了光学天线 [9–11]和超表面，即由金属 [12–14] 和/或高折射率材料制成的平面光学天线阵列 [15, 16] ，以增强手性传感 [17, 18]。例如，在紫外 [19], 可见光 [20–26] 或近红外和远红外光谱范围内 [27–33]，均可见到此类研究。此外，最近也有研究提出将光学腔用作增强手性传感的高效平台 [34–36]。

然而，由于捕捉近场贡献的矢量特性颇具挑战，研究人员设计增强型手性传感器件时完全依赖数值方法。本文推导了f_{CD}的精确多极展开，可用于在一般照明条件下，推导任意尺寸和形状的散射体存在时手性分子的积分近场圆二色性增强。根据我们的解析结果，我们表明，f_{CD} 与散射截面和螺旋度期望值成正比，而这两个量都可通过远场测量实验获得。此外，我们还表明，对于无损且圆柱对称的散射体，仅通过两项远场测量——消光截面以及特定散射角处的螺旋度密度——即可推断f_{CD} 因子。

为描述手性分子的激发，我们采用 Tang 和 Cohen [37] 提出的形式体系。在定义明确的螺旋度场（$\sigma = \pm 1$）照明下，手性分子的圆二色性信号在真空中可计算为

$$\mathrm{CD}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = -\frac{4}{\varepsilon}\mathrm{Im}\{\mathrm{G}\}\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}), \tag{1}$$

其中，G 是分子的手性极化率，$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})$ 是入射光学手性局域密度 [38]，

$$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathrm{k}\varepsilon}{2}\mathrm{Im}\{\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) \cdot \mathrm{Z}\mathbf{H}^{\sigma\,*}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})\}. \tag{2}$$

* jolmostrigo@gmail.com

此处，k 是辐射波矢，ε 是介质的电极化率，$Z = \sqrt{\mu/\varepsilon}$ 是其电磁阻抗。此外，$\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})$和$\mathbf{H}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})$ 表示螺旋度明确的入射电磁场 [39]（更多详情请参阅附录A1）。

存在非手性天线（见图 1）且采用螺旋度基 [40]，时，总电磁场通常可写为 $\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}{}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\sigma\sigma'}{}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})\delta_{\sigma\sigma'}$。这里，$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}{}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})$是用螺旋度明确的电磁模式表示的散射电磁场 $\sigma' = \pm 1$（更多详情见附录 A 2）。类比公式（1），在非手性光学天线存在时，手性分子的总圆二色信号可表示为 [41]

$$\mathrm{CD}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = -\frac{4}{\varepsilon}\mathrm{Im}\{\mathrm{G}\}\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathrm{k}}{2}\mathrm{Im}\{\mathrm{G}\}\sum_{\sigma'=\pm 1}\sigma'|\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})|^2. \tag{3}$$

我们希望利用公式（3）最大化 $\mathrm{CD}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})$。然而，无法通过 G 实现这种增强，因为 G 是一个固定的手性分子参数，不能通过照明进行调控。相比之下，可以调节总光学手性密度 $\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})$，以增强光与物质相互作用，从而提高圆二色光谱的灵敏度 [42]。为了深入理解总光学手性密度，我们将 $\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})$ 分解为三个部分，即 $\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) + \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) + \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{int}}(\mathbf{r})$，其中

$$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \sigma|\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})|^2, \tag{4}$$
$$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}^{\sigma+}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})|^2 - |\mathbf{E}^{\sigma-}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})|^2, \tag{5}$$
$$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{int}}(\mathbf{r}) = 2\sigma\mathrm{Re}\{\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}{}^{*}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{E}^{\sigma\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})\}. \tag{6}$$

要随意地将对映异构体放置在指定的空间坐标$\mathbf{r}$处，在实验上颇具挑战性。因此，引入局域圆二色增强因子的平均表达式更为方便，该表达式有助于了解纳米天线增强圆二色性光谱的效率 [31]。为此，我们先分别对式（1）和式（3）在以非手性天线为中心、半径为r 的虚球面上积分，再计算这两个积分的比值，即

$$f_{\mathrm{CD}} = \frac{\int \mathrm{CD}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r})dS}{\int \mathrm{CD}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})dS} = 1 + \frac{\int \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})dS + \int \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{int}}(\mathbf{r})dS}{\int \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})dS}, \tag{7}$$

其中 $dS = r^2\sin\theta d\varphi d\theta$。为计算式（7），我们需要 incident 和 scattered electromagnetic fields 用 well-defined helicity 的 multipoles 表示时所满足的正交关系。幸运的是，这些关系可以从 Jackson 的第三版著作中推导出来 [43]（具体推导见附录 B1）。现在，考虑这些关系并经过一些代数运算（更多细节见附录 B2），我们得到

$$f_{\mathrm{CD}} = 1 + \frac{\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} + \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}}}{\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}}, \tag{8}$$

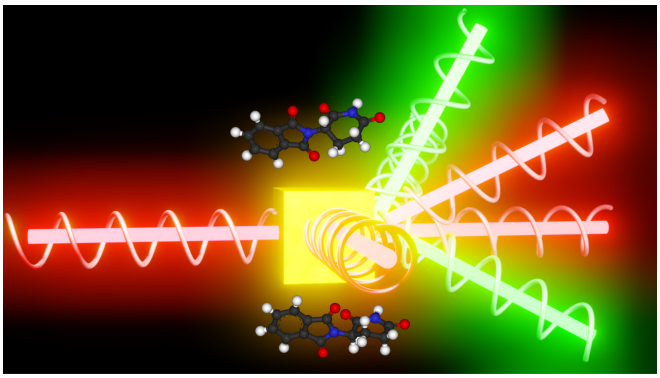


图 1. 散射过程：具有确定螺旋度的入射场（带有 $\sigma = +1$ 的红色光束）照射到一个非手性天线上，该天线以光泽立方体表示。图中还展示了靠近非手性天线的 R 型和 S 型沙利度胺对映异构体。

其中

$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}} = \sigma\sum_{lm}|C^{\sigma}_{lm}|^2 G_{j_l j_l}, \tag{9}$$
$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} = \sigma\sum_{lm}|C^{\sigma}_{lm}|^2\mathrm{Re}\{a_{lm}b_{lm}{}^{*}\}G_{h_l h_l}, \tag{10}$$
$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}} = \sigma\sum_{lm}|C^{\sigma}_{lm}|^2\mathrm{Re}\{(a_{lm}+b_{lm})G_{j_l h_l}\}. \tag{11}$$

˜这里C 表示C 在球面上的平均值，a_{lm}和b_{lm} 分别是任意样品的电散射系数和磁散射系数，而C^{σ}_{lm} 表示表征波性质的入射系数。此外，

$$G_{f_l g_l} = \frac{1}{2}\left[2f^{*}_{l}(u)g_l(u) + \frac{1}{u^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(uf^{*}_{l}(u)\frac{\partial}{\partial u}(ug_l(u))\right)\right]. \tag{12}$$

这里，$G_{f_l g_l}$ 是一个取决于球贝塞尔函数和汉克尔函数的标量函数。具体而言，我们可以有 $\{f_l, g_l\} = \{j_l, j_l\}, \{j_l, h_l\}, \{h_l, h_l\}$, j_l和 h_l分别为球贝塞尔函数和汉克尔函数 [43]。此外，请注意，$u = kr$ 是虚球面的半径，经$\lambda/2\pi$归一化；该虚球面包围着进行平均积分的物体。更多详情请参阅附录 B 1。

方程（8），结合式（9）-（12），构成了本文的首个主要结果。这些方程描述了在螺旋度明确的场激发下，任意大小和形状的散射体所产生的积分圆二色性增强。我们的结果克服了以往的近似方法，例如广泛使用的圆偏振平面波照射偶极物体的系统 [22–33]。因此，我们的发现有望应用于超越当前最先进水平的手性传感和手性光谱学技术。

在此，为了便于教学，我们给出求解任意光学天线周围f_{CD} 的步骤，可归纳如下：

1. 首先，我们需要求得定义明确的螺旋度光束照明下的电磁场解。这些解可以通过任何麦克斯韦求解器 [44]获得。

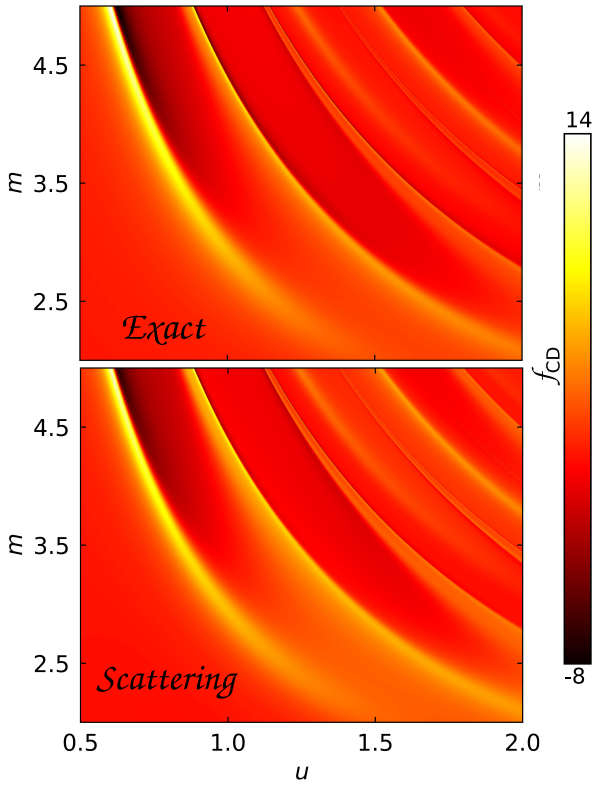


图 2. 圆偏振平面波照明下多极球体的圆二色性增强。a) f_{CD} (精确值)和 b) $f_{CD} - \tilde{C}^{\sigma}_{int}/\tilde{C}^{\sigma}_{inc}$ (散射)。此处 $u = x + \delta_x$，其中 $\delta_x \ll 1$ 为 $x = ka$ 光学尺寸，m 为折射率反差。

2. 然后，我们将物体散射的电磁场精确解投影到远场，以获得散射系数（参见 Jackson 第三版的书中式（9.123）[43]）。为方便起见，我们在附录C 中给出了我们的散射系数a_{lm} 和b_{lm} 与 Jackson 的书中所用系数之间的转换关系。另请注意，对于球形物体，我们可以使用米氏理论直接跳到第 3 步。

3. 最后，我们可以根据f_{CD} 式（8）以及式（9）—（12）进行计算。

作为上述方法的一个示例，我们给出了f_{CD} 的精确表达式，该表达式适用于在平面波照明下支持多个多极子的球体（见图 2a)）。此外，我们还在图 2b) 中给出了散射对f_{CD}的贡献，即 $f_{CD} - \tilde{C}^{\sigma}_{int}/\tilde{C}^{\sigma}_{inc}$。事实上，通过比较图 2a) 与图 2b)，我们推断f_{CD} 的精确解可以近似为近场中的纯散射，即 $f_{CD} \sim 1 + \tilde{C}^{\sigma}_{sca}/\tilde{C}^{\sigma}_{inc}$。现在，我们根据以下事实来理解这一近似成立的原因：

- 从数学角度出发，根据式（B3），可以验证 $G_{hlhl} \gg |G_{jihl}|$ 对于 $u < l$ 成立。也就是说，球贝塞尔函数的基本性质决定了当 $u < l$ 时，散射贡献占主导，而非干涉项。
- 从物理角度来看，我们注意到，l阶多极在 $u > l$ 时没有强共振。例如，偶极共振和四极共振通常分别出现在$u < 1$ 和 $1 < u < 2$处 [45]。

此时，我们将深入探讨式（10），该式如前所述，可近似描述光学天线增强 f_{CD}因子的效率。具体而言，我们来考察当只有一个多极阶数（电和磁）对天线的光学响应有贡献时，该式的物理意义。对此需要指出，单多极近似涵盖了纳米光子学界为增强手性传感而重点研究的情形：圆偏振平面波入射到偶极物体上 [22–33]。现在，当散射仅能用一个多极阶数 l 来描述时，式（10）可写为

$$\tilde{C}^{\sigma}_{sca} = \sigma G_{h_l h_l} \sum_{m=-l}^{m=l} |C^{\sigma}_{lm}|^2 \mathrm{Re}\{a_{lm} b_{lm}{}^*\}, \tag{13}$$

观察式（13）可知，$\tilde{C}^{\sigma}_{sca}$ 与电、磁散射系数的干涉成正比，即 $\mathrm{Re}\{a_{lm} b_{lm}{}^*\}$。现在，我们引入归一化（无量纲）的电磁螺旋度期望值，其表达式为 [46–48]

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{\int_\Omega \left(|\mathbf{E}^{\sigma+}_{sca}|^2 - |\mathbf{E}^{\sigma-}_{sca}|^2 \right) d\Omega}{\int_\Omega \left(|\mathbf{E}^{\sigma+}_{sca}|^2 + |\mathbf{E}^{\sigma-}_{sca}|^2 \right) d\Omega}. \tag{14}$$

在光学响应可由单一多极阶数 l $\langle \Lambda \rangle$ [46–48], 描述的情况下，计算

$$\langle \Lambda \rangle = 2\sigma \frac{\sum_m |C^{\sigma}_{lm}|^2 \mathrm{Re}\{a_{lm} b_{lm}{}^*\}}{\sum_m |C^{\sigma}_{lm}|^2 \left(|a_{lm}|^2 + |b_{lm}|^2 \right)} = \frac{\sigma \sum_m |C^{\sigma}_{lm}| \mathrm{Re}\{a_{lm} b_{lm}{}^*\}}{k^2 \sigma_{sca}}, \tag{15}$$

其中 σ_{sca} 为散射截面 [49]。此时我们注意到，$\tilde{C}^{\sigma}_{sca}$ 的表达式与 $\langle \Lambda \rangle$相似。事实上，不失一般性，我们可以写为 $\tilde{C}^{\sigma}_{sca} = G_{h_l h_l} \langle \Lambda \rangle k^2 \sigma_{sca}$。因此，$f_{CD}$ 可得

$$f_{CD} \sim 1 + \frac{\tilde{C}^{\sigma}_{sca}}{\tilde{C}^{\sigma}_{inc}} = 1 + \frac{G_{h_l h_l} \langle \Lambda \rangle k^2 \sigma_{sca}}{\tilde{C}^{\sigma}_{inc}}. \tag{16}$$

这是本研究的另一项重要成果。我们将与散射场相关的平均光学手性，$\tilde{C}^{\sigma}_{sca}$（通常在近场中计算），与可在远场中计算或测量的量联系起来，即螺旋度期望值，$\langle \Lambda \rangle$ 以及散射截面，σ_{sca}。此外，对于螺旋度保持物体，$\langle \Lambda \rangle \sim 1$，与散射场相关的平均光学手性可简单地由散射截面给出。也就是说，$\tilde{C}^{\sigma}_{sca} \sim G_{h_l h_l} k^2 \sigma_{sca}$。还需要注意的是，对于无损且保持螺旋度的物体，$\tilde{C}^{\sigma}_{sca} \sim G_{h_l h_l} k^2 \sigma_{ext}$，其中 $\sigma_{ext} = \sigma_{sca}$, σ_{ext} 为消光截面 [49]。也就是说，只要满足 $\langle \Lambda \rangle \sim 1$，通过$f_{CD}$ 因子捕获的圆二色性增强，就与一次测量前向的消光功率有关。对于螺旋度保持的非手性物体，f_{CD} 与 σ_{ext} 之间的关系，大大减少了用于增强手性传感的后续实验和数值计算。

表 I。圆二色性增强因子 f_{CD}取决于入射平面波与非手性散射体之间的相互作用。其中 a_{lm}和 b_{lm}表示电和磁散射系数， $\{G_{h_l h_l}, G_{j_l h_l}\}$可由式（B3）计算；$\langle\Lambda\rangle$ 表示电磁螺旋度期望值， Λ_θ 表示螺旋度密度； σ_{sca} 和 σ_{ext} 分别表示散射和消光截面；以及 λ 表示辐射波长。

计算f_{CD}时的近似	**平面波照明**
精确多极展开	$f_{\mathrm{CD}} = 1+\sum_{lm}(2l+1)\left(\mathrm{Re}\{a_{lm}b_{lm}^*\}G_{h_l h_l}+\mathrm{Re}\{(a_{lm}+b_{lm})G_{j_l h_l}\}\right)$
散射近似	$f_{\mathrm{CD}} \sim 1+\sum_{lm}(2l+1)\,\mathrm{Re}\{a_{lm}b_{lm}^*\}G_{h_l h_l}$
任意样品的散射近似 可由单一多极阶数l很好地描述	$f_{\mathrm{CD}} \sim 1+\frac{\pi G_{h_l h_l}}{\lambda^2}\langle\Lambda\rangle\sigma_{\mathrm{sca}} \underbrace{\longrightarrow}_{\text{无损}} f_{\mathrm{CD}} \sim 1+\frac{\pi G_{h_l h_l}}{\lambda^2}\langle\Lambda\rangle\sigma_{\mathrm{ext}}$
圆柱形样品的散射近似 可由单一多极阶数l很好地描述	$f_{\mathrm{CD}} \sim 1+\frac{\pi G_{h_l h_l}}{\lambda^2}\Lambda_\theta\sigma_{\mathrm{sca}} \underbrace{\longrightarrow}_{\text{无损}} f_{\mathrm{CD}} \sim 1+\frac{\pi G_{h_l h_l}}{\lambda^2}\Lambda_\theta\sigma_{\mathrm{ext}}$

迄今为止，我们已展示了一种替代方法：通过计算螺旋度期望值、散射截面或消光截面等远场量，在近场极限下推断局域圆二色性增强。尤其是，在增强手性检测方面，一个备受关注的情形是天线保持入射照明的螺旋度，即 $\langle\Lambda\rangle \sim 1$。这类物体满足 $|\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}{}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})| \sim 0$ 对于 $\sigma \neq \sigma'$。这种现象很有利，因为光学手性的局域符号得以保持。实验上，要识别螺旋度保持散射体，需要测量所有散射场分量的偏振，而这在实践中难以实现。因此，我们的问题是：能否通过一次远场测量推断螺旋度期望值 $\langle\Lambda\rangle$? 在本文最后一部分，我们将讨论这样一些情形：给定散射角处的螺旋度密度可以与其期望值相同。具体而言，我们将关注在入射方向上保持总角动量的圆柱对称散射体（$m = m'$），且其光学响应可由单一多极阶数良好描述（$l = l'$），例如，正入射下的纳米圆盘，或在紧聚焦拉盖尔–高斯光束照明下的球形粒子 [50]。

从数学上讲，我们可以将上述条件表示为 $\langle\Lambda\rangle = \Lambda_\theta$，其中 Λ_θ 表示角度 θ处的螺旋度密度，其中 θ 是散射角。经过一些代数运算（见附录 D），我们得到：

$$P_l^m(\cos\theta)\frac{\partial P_l^m(\cos\theta)}{\partial\cos\theta} = 0 \quad\Longrightarrow\quad \langle\Lambda\rangle = \Lambda_\theta, \tag{17}$$

其中 $P_l^m(\cos\theta)$ 是缔合勒让德多项式 [43]。这是本研究的另一项关键结果。事实上，螺旋度期望值可以通过在某个特定角度进行一次螺旋度密度测量来计算。我们的结果表明，对于响应可由单一多极阶 l很好描述的柱对称散射体，若以总角动量固定为 m的照明激发它，式（17）给出了螺旋度密度等于其期望值的角度。例如，对于圆偏振平面波照明（$l = 1$）下的典型柱对称偶极目标（$m = \pm 1$），式（17）指出我们应观察的角度为 $\theta = \pi/2$。也就是说，只需在合适角度进行一次测量，即可推断电磁螺旋度的期望值。因此，根据式（16），对于无损且柱对称的目标，只需考虑两项远场测量即可推断 f_{CD} 因子：前向的消光截面，以及由式（17）指定角度处的螺旋度密度 [51]。

表I概述了本研究的主要结果，并特别针对平面波照明进行了说明，因为迄今为止，平面波照明是实现增强手性传感最常见的外部激励。简言之，我们推导出了在一般照明条件下适用于任意形态和形状散射体的积分圆二色性增强因子f_{CD}的精确多极展开。此外，我们还建立了一套路线图，用于从远场测量推断局域圆二色性增强。也就是说，通过计算螺旋度期望值和散射截面即可提取f_{CD}；这两个斯托克斯参数可在远场极限下评估。最后，我们展示了一种更为实用的方法：通过测量特定角度下的消光截面和电磁螺旋度局域密度，推导出圆柱对称物体的f_{CD}。我们的研究结果为通过远场测量对圆二色性增强构筑单元进行实验验证和表征铺平了道路，因此可能推动手性光-物质相互作用领域出现新的进展。

[1] J. Watson,《双螺旋》（Hachette UK，2012）。[2] W. G. McBride，《柳叶刀》2，90927（1961年）。[3] W. Lenz 和 K. Knapp，《环境健康档案：国际期刊》5，14（1962年）。[4] M. Calkin，《美国物理学杂志》33，958（1965年）。[5] N. Yu 和 F. Capasso，《自然·材料》13，139（2014年）。[6] D. Wen、S. Chen、F. Yue、K. Chan、M. Chen、M. Ardron、K. F. Li、P. W. H. Wong、K. W. Cheah、E. Y. B. Pun 等，Advanced Optical Materials 4，321（2016）。[7] J. M. Abendroth、M. L. Solomon、D. R. Barton III、M. S. El Hadri、E. E. Fullerton 和 J. A. Dionne，Advanced Optical Materials 8，2001420（2020年）。[8] C. Zhang、G. Wang、H.-X. Xu、X. Zhang 和 H.-P. Li，Advanced Optical Materials 8，1901719（2020年）。[9] X. Zambrana-Puyalto 和 N. Bonod，《纳米尺度》8，10441（2016年）。[10] A. Garc´ıa-Etxarri 和 J. A. Dionne，Physical Review B（）**87**，235409（2013）。[11] K. M. Czajkowski 和 T. J. Antosiewicz，《纳米光子学》11，4287（2022年）。[12] Z. Fan 和 A. O. Govorov，《Nano Letters》10，2580（2010）。[13] J. Garc´ıa-Guirado、M. Svedendahl、J. Puigdollers 和 R. Quidant，《Nano Letters》18，6279（2018）。[14] L. V. Poulikakos、P. Thureja、A. Stollmann、E. De Leo 和 D. J. Norris，《Nano Letters》18，4633（2018）。[15] A. Garc´ıa-Etxarri、R. G´omez-Medina、L. S. Froufe-P´erez、C. L´opez、L. Chantada、F. Scheffold、J. Aizpurua、M. Nieto-Vesperinas 和 J. J. S´aenz，《光学快报》19，4815（2011年）。[16] J. Olmos-Trigo、D. R. Abujetas、C. Sanz-Fern´andez、J. A. S´anchez-Gil 和 J. J. Saenz，Physical Review Research（）**2**，013225（2020）。[17] M. L. Tseng、Y. Jahani、A. Leitis 和 H. Altug，ACS Photonics 8，47（2020）。[18] L. A. Warning、A. R. Miandashti、L. A. McCarthy、Q. Zhang、C. F. Landes 和 S. Link，《ACS纳米》15，15538（2021）。[19] J. Hu、M. Lawrence 和 J. A. Dionne，ACS Photonics 7，36（2019）。[20] E. Hendry、T. Carpy、J. Johnston、M. Popland、R. Mikhaylovskiy、A. Lapthorn、S. Kelly、L. Barron、N. Gadegaard 和 M. Kadodwala，《自然·纳米技术》5，783（2010）。[21] C. Kelly、L. Khosravi Khorashad、N. Gadegaard、L. D. Barron、A. O. Govorov、A. S. Karimullah 和 M. Kadodwala，Acs Photonics 5，535（2018）。[22] W. Zhang、T. Wu、R. Wang 和 X. Zhang，《纳米尺度》9，5701（2017）。[23] K. Yao 和 Y. Liu，《纳米尺度》10，8779（2018）。[24] M. Hanifeh 和 F. Capolino，《应用物理学杂志》127，093104（2020年）。[25] W. A. Paiva-Marques、F. Reyes G´omez、O. N. Oliveira Jr 和 J. R. Mej´ıa-Salazar，《传感器》20，944（2020年）。[26] E. Mohammadi、A. Tittl、K. L. Tsakmakidis、T. Raziman 和 A. G. Curto，ACS photonics 8，1754（2021）。[27] E. Hendry、R. Mikhaylovskiy、L. Barron、M. Kadodwala 和 T. Davis，《Nano Letters》12，3640（2012年）。[28] M. L. Solomon、J. Hu、M. Lawrence、A. Garc´ıa-Etxarri 和 J. A. Dionne，ACS Photonics 6，43（2018）。[29] F. Graf、J. Feis、X. Garcia-Santiago、M. Wegener、C. Rockstuhl 和 I. Fernandez-Corbaton，ACS Photonics 6，482（2019）。[30] J. Garcia-Guirado、M. Svedendahl、J. Puigdollers 和 R. Quidant，Nano Letters（2019）。[31] J. Lasa-Alonso, D. R. Abujetas, ´A. Nodar, J. A. Dionne, J. J. S´aenz, G. Molina-Terriza, J. Aizpurua, and A. Garc´ıa-Etxarri, ACS Photonics 7, 2978 (2020年). [32] S. Droulias and L. Bougas, Nano Letters 20, 5960 (2020年). [33] G. Rui, S. Zou, B. Gu, and Y. Cui, The Journal of Physical Chemistry C 126, 2199 (2022). [34] J. Feis, D. Beutel, J. K¨opfler, X. Garcia-Santiago, C. Rockstuhl, M. Wegener, and I. Fernandez-Corbaton, Physical Review Letters 124, 033201 (2020年). [35] M. Khanbekyan and S. Scheel, Physical Review A 105, 053711 (2022). [36] J. Olmos-Trigo and X. Zambrana-Puyalto, Phys. Rev. Applied 18, 044007 (2022). [37] Y. Tang and A. E. Cohen, Physical review letters 104, 163901 (2010). [38] L. V. Poulikakos, J. A. Dionne, and A. Garc´ıa-Etxarri, Symme- try 11, 1113 (2019).[39] 请注意，在广泛采用圆偏振平面波照明的情况下，我们得到 $|C^{\sigma}_{inc}(\mathbf{r})| = k\varepsilon|E_0|^2/2$, E_0 表示电场的振幅 [37]。也就是说，我们得到的是一个不依赖于空间坐标的标量。 [40] J. Olmos-Trigo, M. Mel´endez, R. Delgado-Buscalioni, and J. J. S´aenz, 《光学快报》27, 16384 (2019). [41] I. Fernandez-Corbaton, M. Fruhnert, and C. Rockstuhl, Physi- cal Review X 6, 031013 (2016).[42] 为简便起见，以下我们假设光学手性密度定义中的因子 $(k\varepsilon)/2$。 [43] J. D. Jackson,《经典电动力学》（John Wiley & Sons，纽约，1999）. [44] 我们注意到，对于在明确规定的螺旋度光束照明下的电磁场精确解，可以直接计算 f_{CD} 因子。然而，这样会使我们无法追踪对 f_{CD} 因子有贡献的多极子的作用。此外，每次计算场时，都需要在物体周围设置假想的积分球，以便对物体周围进行平均积分。[45] B. Coe, J. Olmos-Trigo, D. Qualls, M. Alexis, M. Szczerba, D. R. Abujetas, M. Biswas, and U. Manna, Advanced Optical Materials , 2202140 (2022). [46] J. Olmos-Trigo, C. Sanz-Fern´andez, D. R. Abujetas, J. Lasa- Alonso, N. de Sousa, A. Garc´ıa-Etxarri, J. A. S´anchez-Gil, G. Molina-Terriza, and J. J. S´aenz, Physical Review Letters 125, 073205 (2020年). [47] J. Olmos-Trigo, D. R. Abujetas, C. Sanz-Fern´andez, X. Zambrana-Puyalto, N. de Sousa, J. A. S´anchez-Gil, and J. J. S´aenz, Physical Review Research 2, 043021 (2020年). [48] J. Lasa-Alonso, J. Olmos-Trigo, A. Garc´ıa-Etxarri, and G. Molina-Terriza, Materials Advances (2022). [49] C. F. Bohren and D. R. Huffman,《小颗粒对光的吸收与散射》（John Wiley & Sons，2008）. [50] C. Sanz-Fern´andez, M. Molezuelas-Ferreras, J. Lasa-Alonso, N. de Sousa, X. Zambrana-Puyalto, and J. Olmos-Trigo, Laser & Photonics Reviews , 2100035 (2021).[51]用通常的斯托克斯参数表示时，消光与 s_0 参数成正比，而螺旋度密度则是 s_3/s_0 [48]之比。 [52] I. Fernandez-Corbaton, X. Zambrana-Puyalto, N. Tischler, X. Vidal, M. L. Juan, and G. Molina-Terriza, Phys. Rev. Lett. 111, 060401 (2013). [53] G. N. Watson,《贝塞尔函数理论论述》（剑桥大学出版社，1995）。

[54] B. Carrascal, G. A. Estevez, P. Lee, and V. Lorenzo, 《欧洲物理学杂志》**12**, 184 (1991).

附录 A：良定义螺旋度基中的多极电磁场

1. 入射电磁场

首先，为了计算表面增强圆二色性（圆二色性），我们需要先写出电磁场。入射电磁场最一般的表达式为

$$\mathbf{E}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} g^{e}_{lm}\boldsymbol{N}^{j}_{lm}(\mathbf{r}) + g^{m}_{lm}\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A1}$$

$$\mathrm{i}Z\mathbf{H}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} g^{e}_{lm}\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r}) + g^{m}_{lm}\boldsymbol{N}^{j}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A2}$$

其中g^{e}_{lm}和g^{m}_{lm}分别表示入射电场和磁场光束的形状系数，并且

$$\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r}) = j_l(kr)\boldsymbol{X}_{lm}(\mathbf{r}), \qquad \boldsymbol{N}^{j}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r})}{k}, \qquad \boldsymbol{X}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{L}Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\sqrt{l(l+1)}}. \tag{A3}$$

这里，MMM^{j}lm(r) 和 NNN j lm(r) 是（入射）汉森多极子，[43], j$_l$(kr) 是球贝塞尔函数，其中 k 为辐射波长，r 为观测点。此外，$\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$ 是球谐函数，θ和 φ分别为极角和方位角，而 L $=\{-\mathrm{i}\mathbf{r}\times\boldsymbol{\nabla}\}$是总角动量算符。此时，我们来考虑一个具有良定义螺旋度 $\sigma=\pm1$ 的任意入射电磁场。从数学上讲，我们可以将这个良定义螺旋度场写为

$$\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{E}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})+\sigma\mathrm{i}Z\mathbf{H}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})}{2} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\left(\frac{g^{e}_{lm}+\sigma g^{m}_{lm}}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{\boldsymbol{N}^{j}_{lm}(\mathbf{r})+\sigma\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}\right) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} C^{\sigma}_{lm}\boldsymbol{\Psi}^{\sigma}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A4}$$

其中

$$C^{\sigma}_{lm} = \frac{g^{e}_{lm}+\sigma g^{m}_{lm}}{\sqrt{2}}, \qquad \text{and} \qquad \boldsymbol{\Psi}^{\sigma}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{N}^{j}_{lm}(\mathbf{r})+\sigma\boldsymbol{M}^{j}_{lm}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}. \tag{A5}$$

回顾一下，多极子 $\boldsymbol{\Psi}^{\sigma}_{lm}(\mathbf{r})$ 是角动量平方 L^2, 、角动量在某一方向上的投影 L_z 以及螺旋度 $\boldsymbol{\Lambda}=(1/k)\nabla\times$ [52] 的本征矢，其本征值分别为 $l(l+1)$、m 和 σ。

2. 散射电磁场与总电磁场

此时，让我们考　　察散射电磁场。这些场最一般的表达式为　　y

$$\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} a^{\sigma}_{lm}\boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) + b^{\sigma}_{lm}\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A6}$$

$$\mathrm{i}Z\mathbf{H}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} a^{\sigma}_{lm}\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) + b^{\sigma}_{lm}\boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A7}$$

其中 a^{σ}_{lm} 和 b^{σ}_{lm} 分别表示电和磁散射系数。注意，a^{σ}_{lm} 和 b^{σ}_{lm} 取决于入射照明。因此，我们明确标出了 σ 依赖性。此外，

$$\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) = h_l(kr)\boldsymbol{X}_{lm}(\mathbf{r}), \qquad \boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r})}{k}, \tag{A8}$$

其中 $MMM^{h}_{lm}(\mathbf{r})$ 和 $NNN^{h}_{lm}(\mathbf{r})$是（散射）汉森多极子 [43]，而 $h_l(kr)$是球汉克尔函数。按照式（A4）中的步骤，电场可写为

$$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})+\sigma'\mathrm{i}Z\mathbf{H}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})}{2} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\left(\frac{a^{\sigma}_{lm}+\sigma' b^{\sigma}_{lm}}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{\boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r})+\sigma'\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}\right) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} D^{\sigma\sigma'}_{lm}\boldsymbol{\Phi}^{\sigma'}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A9}$$

其中

$$D^{\sigma\sigma'}_{lm} = \frac{a^{\sigma}_{lm}+\sigma' b^{\sigma}_{lm}}{\sqrt{2}}, \qquad \text{and} \qquad \boldsymbol{\Phi}^{\sigma'}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{\boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r})+\sigma'\boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r})}{\sqrt{2}}. \tag{A10}$$

在此阶段，我们写出入射振幅与散射振幅之间的关系。这些关系可由麦克斯韦切向边界条件的克拉默法则得出 [43]，$a^{\sigma}_{lm} = a_{lm} g^{e}_{lm}$ 和 $b^{\sigma}_{lm} = b_{lm} g^{m}_{lm}$ 其中 a_{lm} 和 b_{lm} 分别是所谓的电和磁散射系数。请注意 a_{lm} 和 b_{lm} 并不取决于入射照明，而取决于目标的光学性质和几何形状，例如，电和磁米氏系数。现在，由于我们处理的是定义明确的螺旋度场，从式（A4）可以看出 $g^{e}_{lm} = \sigma g^{m}_{lm}$。因此，我们可以写成

$$a^{\sigma}_{lm} = a_{lm}\left(\frac{C^{\sigma}_{lm}}{\sqrt{2}}\right), \qquad b^{\sigma}_{lm} = \sigma b_{lm}\left(\frac{C^{\sigma}_{lm}}{\sqrt{2}}\right). \tag{A11}$$

现在，将式（A11）代入式（A10）的左侧，可得

$$D^{\sigma\sigma'}_{lm} = C^{\sigma}_{lm}\frac{(a_{lm} + \sigma\sigma' b_{lm})}{2}. \tag{A12}$$

从现在起，我们将采用这种表示散射系数的方式。最后，为了结束附录 A，我们来写出总电磁场。总电磁场由入射电磁场与散射电磁场相加得到。因此，结合式（A4）和式（A9），即可直接写出：

$$\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'=\pm 1} \mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}), \qquad \mathrm{i}Z\mathbf{H}^{\sigma}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'=\pm 1} \sigma' \mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}), \tag{A13}$$

with

$$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{tot}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})\delta_{\sigma\sigma'}, \tag{A14}$$

其中，$\delta_{\sigma\sigma'}$ 是克罗内克δ。接下来，我们将利用入射电磁场和散射电磁场所满足的正交关系式，计算圆二色性增强因子的精确多极展开。

附录 B：超越平面波图像的f_{CD} 精确多极展开

1. f_{CD}的精确多极展开：具有良好定义螺旋度的多极矩的正交关系

为了推导超越平面波图像的圆二色性增强因子 f_{CD} 的精确多极展开，我们需要了解在照明下围绕物体的积分球上，入射电磁场和散射电磁场所满足的正交关系。为此，我们首先需要计算具有良好定义螺旋度的多极子所满足的一组正交关系。也就是说，根据式（7），我们需要求出入射 $\{\mathbf{\Psi}^{\sigma}_{lm}, \mathbf{\Psi}^{\sigma}_{l'm'}\}$、干涉 $\{\mathbf{\Psi}^{\sigma}_{lm}, \mathbf{\Phi}^{\sigma}_{l'm'}\}$和散射 $\{\mathbf{\Phi}^{\sigma}_{lm}, \mathbf{\Phi}^{\sigma}_{l'm'}\}$ 项之间的正交关系。幸运的是，所有这些关系都可以从 Jackson 的《第三版》中推导出来。本节首先转录 Jackson 著作第 472 页参考文献 [43]中的式 10.48：

$$\int_{\Omega} {N^{f}_{lm}}^{*} \cdot N^{g}_{l'm'} d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'}\left(f^{*}_{l}(u)g_{l}(u) + \frac{1}{u^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(u f^{*}_{l}(u)\frac{\partial}{\partial u}(u g_{l}(u))\right)\right), \quad \int_{\Omega} {M^{f}_{lm}}^{*} \cdot M^{g}_{l'm'} d\Omega = f^{*}_{l}(u)g_{l}(u)\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{B1}$$

这里，$u = kr$ 表示积分球的光学半径，而$\{\delta_{ll'}, \delta_{mm'}\}$是克罗内克δ。注意，$\{f_l(u)$、$g_l(u)\}$表示贝塞尔球函数或球汉克尔函数，即$j_l(u)$和$h_l(u)$ [43]，，分别对应入射场或散射场。

此时，我们已经知道，具有良好定义螺旋度的多极矩$\{\mathbf{\Psi}^{\sigma}_{lm}, \mathbf{\Phi}^{\sigma}_{lm}\}$ 是通过对 Hansel 多极子进行线性组合构造的（见式（A5）和式（A10）的右侧）。因此，根据式（B1），我们可以写出

$$\int_{\Omega} (\mathbf{\Psi}^{\sigma}_{l'm'})^{*} \cdot \mathbf{\Psi}^{\sigma}_{lm}\, d\Omega = G_{j_l j_l}\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \quad \int_{\Omega} (\mathbf{\Phi}^{\sigma}_{l'm'})^{*} \cdot \mathbf{\Phi}^{\sigma}_{lm}\, d\Omega = G_{h_l h_l}\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \quad \int_{\Omega} (\mathbf{\Psi}^{\sigma}_{l'm'})^{*} \cdot \mathbf{\Phi}^{\sigma}_{lm}\, d\Omega = G_{j_l h_l}\delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{B2}$$

with

$$G_{f_l g_l} = \frac{1}{2}\left[2 f^{*}_{l}(u)g_{l}(u) + \frac{1}{u^2}\frac{\partial}{\partial u}\left(u f^{*}_{l}(u)\frac{\partial}{\partial u}(u g_{l}(u))\right)\right]. \tag{B3}$$

现在，我们可以利用 Ricatti–Bessel 函数的基本性质 [53]，重写式（B3），以消去二阶导数。特别地，我们可以写成：

$$G_{j_l j_l} = \frac{1}{2}\left[j^{2}_{l}(u)\left(1 + \frac{l(l+1)}{u^2}\right) + \frac{1}{u^2}\left(\frac{\partial}{\partial u}(u j_{l}(u)),\right)^{2}\right] \quad G_{h_l h_l} = \frac{1}{2}\left[|h_{l}(u)|^{2}\left(1 + \frac{l(l+1)}{u^2}\right) + \frac{1}{u^2}\left|\frac{\partial}{\partial u}(u h_{l}(u))\right|^{2}\right], \tag{B4}$$

$$G_{j_l h_l} = \frac{1}{2}\left[j_{l}(u)h_{l}(u)\left(1 + \frac{l(l+1)}{u^2}\right) + \frac{1}{u^2}\left(\frac{\partial}{\partial u}(u j_{l}(u))\frac{\partial}{\partial u}(u h_{l}(u))\right)\right], \tag{B5}$$

其中 $\frac{\partial}{\partial u}(u f_l(u)) = u f_{l-1}(u) - l f_l(u)$ 对 $f(u) = \{j_l(u), h_l(u)\}$ 成立。

2. fCD 的精确多极展开：从螺旋度基到标准电磁多极展开

在此阶段，我们已经具备计算 f_{CD} 的精确多极展开所需的全部要素。本节将从方程 (7) 开始。根据方程 (7)，我们需要满足入射和散射电磁场的黎曼–西尔伯斯坦表示的正交关系：

$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}} = \int_{\Omega} \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r}) d\Omega = \int_{\Omega} \sigma |\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}(\mathbf{r})|^2 d\Omega, \tag{B6}$$

$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} = \int_{\Omega} \mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r}) d\Omega = \int_{\Omega} |\mathbf{E}^{\sigma+}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})|^2 - |\mathbf{E}^{\sigma-}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})|^2 d\Omega, \tag{B7}$$

$$\mathrm{C}^{\sigma}_{\mathrm{int}} = \int_{\Omega} \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}}(\mathbf{r}) d\Omega = 2\sigma \int_{\Omega} \mathrm{Re}\{\mathbf{E}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}{}^{*}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^{\sigma\sigma}_{\mathrm{sca}}(\mathbf{r})\} d\Omega. \tag{B8}$$

结合式（A4）和式（A9），再与式（B2）联用，即可计算这些正交关系。事实上，经过一些代数运算，可以证明

$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}} = \sigma \sum_{lm} |C^{\sigma}_{lm}|^2 G_{j_l j_l}, \qquad \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} = \sum_{lm} \left(|D^{\sigma+}_{lm}|^2 - |D^{\sigma-}_{lm}|^2 \right) G_{h_l h_l}, \qquad \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}} = 2\sigma \sum_{lm} \mathrm{Re}\{C^{\sigma}_{lm}{}^{*} D^{\sigma\sigma}_{lm} G_{j_l h_l}\}. \tag{B9}$$

现在，将式（A12）代入式（B9），即可得到以电和磁散射系数表示的光学手性增强闭合关系。经过一些代数运算，可得

$$f_{\mathrm{CD}} = 1 + \frac{\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} + \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}}}{\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}}}, \tag{B10}$$

with

$$\tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{inc}} = \sigma \sum_{lm} |C^{\sigma}_{lm}|^2 G_{j_l j_l}, \qquad \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{sca}} = \sigma \sum_{lm} |C^{\sigma}_{lm}|^2 \mathrm{Re}\{a_{lm} b_{lm}{}^{*}\} G_{h_l h_l}, \qquad \tilde{\mathrm{C}}^{\sigma}_{\mathrm{int}} = \sigma \sum_{lm} |C^{\sigma}_{lm}|^2 \mathrm{Re}\{(a_{lm} + b_{lm}) G_{j_l h_l}\}. \tag{B11}$$

附录 C：从我们的约定转换为 Jackson 的书中的约定

Jackson 的书中给出的散射电磁场多极展开为 [43]

$$\mathbf{E}^{\mathrm{Jack}}_{\mathrm{sca}} = Z \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \mathrm{i} a_E(l,m) \boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) + a_M(l,m) \boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{C1}$$

$$\mathrm{i}Z\mathbf{H}^{\mathrm{Jack}}_{\mathrm{sca}} = Z \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \mathrm{i} a_E(l,m) \boldsymbol{M}^{h}_{lm}(\mathbf{r}) + a_M(l,m) \boldsymbol{N}^{h}_{lm}(\mathbf{r}). \tag{C2}$$

现在，通过检查式（C1）-（C 2），我们注意到，从我们的约定转换为 Jackson 的书中的约定可表示为

$$a_{lm} = \sqrt{2}\mathrm{i}Z \left[\frac{a_E(l,m)}{C^{\sigma}_{lm}} \right], \qquad b_{lm} = \sqrt{2}\sigma Z \left[\frac{a_M(l,m)}{C^{\sigma}_{lm}} \right]. \tag{C3}$$

其中 $Z = \mu/\varepsilon$ 为介质阻抗。请注意，Jackson 的书中给出的电场和磁场系数，可以通过对散射电磁场进行常规远场投影计算得到（参见文献 [43]中的式（9.123））。为完整起见，我们抄录这些表达式：

$$Z a_E(l,m) h_l(kr) = -\frac{k}{\sqrt{l(l+1)}} \int Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi) \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}^{\mathrm{Jack}}_{\mathrm{sca}}, \qquad a_M(l,m) h_l(kr) = \frac{k}{\sqrt{l(l+1)}} \int Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi) \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}^{\mathrm{Jack}}_{\mathrm{sca}}. \tag{C4}$$

A附录 D：从对其局域密度的一次测量中提取螺旋度期望值

在本附录中，我们推导式（17）给出的条件，该条件将某一角度处的螺旋度局域密度 $\Lambda_{\theta,\phi}$ 与螺旋度期望值 $\langle\Lambda\rangle$ 联系起来。为此，我们首先需要定义螺旋度局域密度；我们认为它在远场中可表示为：

$$\Lambda_{\theta,\varphi} \equiv \lim_{kr\to\infty} \frac{|\mathbf{E}^{\sigma+}_{\mathrm{sca}}(r,\theta,\varphi)|^2 - |\mathbf{E}^{\sigma-}_{\mathrm{sca}}(r,\theta,\varphi)|^2}{|\mathbf{E}^{\sigma+}_{\mathrm{sca}}(r,\theta,\varphi)|^2 + |\mathbf{E}^{\sigma-}_{\mathrm{sca}}(r,\theta,\varphi)|^2}, \tag{D1}$$

其中，$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}{}_{\mathrm{sca}}(r\ \theta,\varphi)$ 是用具有确定螺旋度的电磁模式表示的散射场。由式（D1）可知，我们需要求出$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}\mathrm{sca}\ (r\ \theta,\varphi)$ 在远场极限下的渐近行为。为此，我们首先需要计算 Hansel 多极子在远场极限下的表现。经过一些代数运算，我们得到

$$\lim_{kr\to\infty}\boldsymbol{N}^h_{lm}(\mathbf{r})=-\frac{e^{ikr}}{kr}\frac{(-i)^{l+1}}{\sqrt{l(l+1}}\boldsymbol{\xi}_{lm}(\theta,\varphi),\qquad \lim_{kr\to\infty}\boldsymbol{M}^h_{lm}(\mathbf{r})=-\frac{e^{ikr}}{kr}\frac{(-i)^{l+1}}{\sqrt{l(l+1}}i\boldsymbol{\eta}_{lm}(\theta,\varphi), \tag{D2}$$

其中 $\boldsymbol{\xi}_{lm}(\theta,\ \varphi)=r\nabla Y_{lm}(\theta,\ \varphi)$ 以及 $\boldsymbol{\eta}_{lm}(\theta,\ \varphi)=\hat{r}\times\boldsymbol{\xi}_{lm}(\theta,\ \varphi)$。现在，可以计算任意样品散射的电磁场的远场表达式 [54]:

$$\mathbf{E}^{\sigma\sigma'}_{\mathrm{sca}}(r,\theta,\varphi)=-\frac{e^{ikr}}{kr}\sum_{lm}(-i)^{l+1}\frac{C^{\sigma}_{lm}}{\sqrt{2l(l+1)}}\left[\frac{a_{lm}+\sigma\sigma' b_{lm}}{\sqrt{2}}\right]\left[\frac{\boldsymbol{\xi}_{lm}+i\sigma'\boldsymbol{\eta}_{lm}}{\sqrt{2}}\right]. \tag{D3}$$

将式（D3）中的散射场代入式（D1）给出的螺旋度密度表达式，对于固定的 l和 m值，可得:

$$\Lambda_\theta=2\sigma\frac{\mathrm{Re}\left(a_{lm}b_{lm}{}^*\right)\left[|\boldsymbol{\xi}_{lm}|^2+|\boldsymbol{\eta}_{lm}|^2\right]-\left[|a_{lm}|^2+|b_{lm}|^2\right]\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)}{\left[|a_{lm}|^2+|b_{lm}|^2\right]\left[|\boldsymbol{\xi}_{lm}|^2+|\boldsymbol{\eta}_{lm}|^2\right]-4\mathrm{Re}\left(a_{lm}b_{lm}{}^*\right)\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)}. \tag{D4}$$

可用固定的l 和m 值描述的散射体类型包括圆柱对称粒子，它们由具有明确角动量m的光束照射，且具有非多极响应。由于散射体具有圆柱对称性，螺旋度密度不可能依赖于 φ 变量。这就是我们在式（D4）中将螺旋度密度写为 Λ_θ 的原因。关键的是，可以验证，当 $\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*{}_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)=0$时，可得到螺旋度期望值的表达式，即

$$\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)=0\quad\Longrightarrow\quad\Lambda_\theta=\langle\Lambda\rangle=2\sigma\frac{\mathrm{Re}\left(a_{lm}b_{lm}{}^*\right)}{|a_{lm}|^2+|b_{lm}|^2}. \tag{D5}$$

重要的是，条件 $\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*{}_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)=0$纯粹是几何上的，即不取决于散射体的具体响应。这一事实使该表达式具有完全的普适性，适用于响应可由固定的 l 良好描述的任何类型的圆柱形样品。因此，对于这类散射体，远场中存在一些位置，在这些位置上螺旋度密度等于螺旋度期望值。

具体位置 $\langle\Lambda\rangle=\Lambda_\theta$ 可通过求解方程 $\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*{}_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)=0$ 得到。更明确地说，矢量球谐函数和标量球谐函数可写为:

$$\boldsymbol{\xi}_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\hat{u}_\theta+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\hat{u}_\varphi \tag{D6}$$

$$\boldsymbol{\eta}_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\hat{u}_\varphi-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\varphi)}{\partial\varphi}\hat{u}_\theta \tag{D7}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P^m_l(\cos\theta)e^{im\varphi}, \tag{D8}$$

其中，$P^m_l(\cos\theta)$ 为缔合勒让德多项式。根据上述定义，可以很容易地验证

$$P^m_l(\cos\theta)\frac{\partial P^m_l(\cos\theta)}{\partial\cos\theta}=0\quad\Longrightarrow\quad\mathrm{Im}\left(\boldsymbol{\xi}^*_{lm}\cdot\boldsymbol{\eta}_{lm}\right)=0. \tag{D9}$$

总之，对于固定的 l 和 m 值，由上述超越方程给出的角度 θ 处，螺旋度密度 Λ_θ 等于螺旋度期望值 $\langle\Lambda\rangle$。