

激光与光电子学进展

超快二维电子光谱(特邀)

肖常涛¹, 宋寅^{1,2*}, 赵维谦^{1,2**}¹北京理工大学光电学院, 北京 100081;²北京理工大学复杂环境智能感测技术工业和信息化部重点实验室, 北京 100081

摘要 超快二维电子光谱技术在过去二十余年间得到了迅速的发展,并在研究光合作用、光伏材料与低维材料等的激发态布居动力学与相干动力学过程中发挥了重要作用。本综述将首先介绍二维电子光谱在拓展探测窗口与维度方面的技术发展。然后,讨论领域内现存的挑战与未来发展方向:在技术层面,如何降低二维电子光谱的技术门槛以及发展多光谱数据分析程序,是拓展二维电子光谱应用的重要瓶颈问题;在基础研究层面,如何发展新型的二维电子光谱技术,去更好地探测与解析相干调控动力学与极化基元动力学过程,是该领域的另一个关键难题。

关键词 超快光谱; 激发态动力学; 二维电子光谱; 非线性光学

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232753

Ultrafast Two-Dimensional Electronic Spectroscopy (Invited)

Xiao Changtao¹, Song Yin^{1,2*}, Zhao Weiqian^{1,2**}¹School of Optics and Photonics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;²MIT Key Laboratory of Complex-Field Intelligent Exploration, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Since the past two decades, ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy (2DES) has made remarkable progress, and it plays a pivotal tool in unraveling population and coherent dynamics in photosynthesis, photovoltaic, and low-dimensional materials. This review presents a comprehensive overview of the progress in 2DES, with a focus on its ability to expand spectral windows and dimensions. Furthermore, it examines the current challenges and future directions of this field. From a technical perspective, a key bottleneck preventing the wide application of 2DES is the need to overcome experimental hurdles and develop sophisticated multispectral data analysis methods. In cutting-edge research, a crucial question centers on the development of novel 2DES techniques to effectively probe and disentangle various processes within coherent dynamics and polaritonic systems.

Key words ultrafast spectroscopy; excited-state dynamics; two-dimensional electronic spectroscopy; nonlinear optics

1 引言

近几十年来,物理化学动力学领域的研究兴趣,逐渐从宏观世界微秒以上的动态过程,转向了微观世界飞秒到纳秒的超快过程。超快瞬态吸收光谱作为研究微观世界超快动态过程的重要手段之一,已被广泛应用于物理、化学、生物与材料等学科中,为揭示低维材料、光合作用、光催化与光伏材料等的光-物质相互作用与激发态动力学机理提供了重要的实验证据^[1]。超快瞬态光谱利用一束超短激光脉冲将样品激发到激发

态,然后再利用另一束具有给定时间延迟 T 的超快激光脉冲探测样品该时刻的光谱。通过探测不同时刻 T 的超快瞬态吸收光谱,即可反演出样品的激发态动力学。然而,随着应用的推广与研究的深入,解析复杂系统的动力学机理成为超快光谱领域亟待解决的重要问题。复杂系统往往具有不同组分光谱重叠以及不同动力学过程速率相近的特点。如何区分混叠的组分以及动力学过程成为了超快光谱领域的瓶颈之一^[2-4]。

针对该问题,科罗拉多博尔德分校的 Jonas 教授团队于 1998 年提出了超快二维(2D)电子光谱技术^[5]。

收稿日期: 2023-11-20; 修回日期: 2023-12-10; 录用日期: 2023-12-13; 网络首发日期: 2023-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(62105030)

通信作者: *songyin2021@bit.edu.cn; **zwq669@126.com

该技术的原理与超快瞬态吸收光谱类似,但不同的是,其比超快瞬态吸收光谱多一个激发波长的维度,从而可将复杂体系的动力学信息,记录在一张如图 1 所示的三维图谱中。额外增加的激发波长维度可让部分光谱重叠的组分在二维图谱中分离,从而有效解耦复杂系统的混叠激发态动力学过程。除此之外,超快二维电子光谱(2DES)技术的优点还包括:1)具有傅里叶变换极限的时间分辨率与激发波长分辨率;2)可探测光谱扩散、非均匀展宽与分子间相互作用等信息;3)可有效区分电子态、振动态与电子-振动态的相干信息^[2-3, 6-7]。

近十五年来,超快二维电子光谱领域得到了飞速的发展。2007年,Fleming教授等^[8]通过二维电子光谱在氯硫细菌的Fenna-Matthews-Olson捕光复合物中观察到了量子相干信号,并提出该信号来源于电子态之间的量子相干。由于该问题的重要性,许多理论与实验工作者开展了相关方面的研究,对该领域的发展起了极大的促进作用。相关理论与实验成果可参考相关文献与书籍^[9-13]。至今为止:在仪器方面,二维光谱的探测范围已从近红外拓展到了紫外、THz波段;其探测手段从传统的透射光谱探测拓展到了荧光探测

以及光电流探测;其维度也从时间与波长维度,拓展到了空间维度^[6, 14](图 2)。在国内方面,中国科学院物理研究所的翁羽翔教授^[15-17]与中国科学院化学研究所的王建平教授^[18]分别最早开展了二维电子光谱与二维红外光谱方向的研究,各自在光合作用的电子-振动相干动力学机理与蛋白质-多肽结构动力学方面做了出色的工作,为国内该方向的发展奠定了坚实的基础。本课题组自2021年来也开始了超快二维电子光谱方面的研究工作,并在近期构建了基于国产钛宝石飞秒激光器的超快二维电子光谱装置,以期为推动飞秒激光器与超快二维光谱等仪器的国产化进程提供助力。

不少综述与书籍已详细介绍了二维光谱的基本原理及其在交叉学科领域中的应用^[3, 9, 19-20],本文作者在近期也发表了相关方面的中文综述^[6, 21]。因此,本文将结合课题组的研究方向,从技术角度对二维电子光谱的进展进行梳理与总结,并结合国内外现状,讨论该领域在未来发展中的挑战与机遇,以期感兴趣的读者提供一些参考信息,从而推动国内二维电子光谱领域的发展。

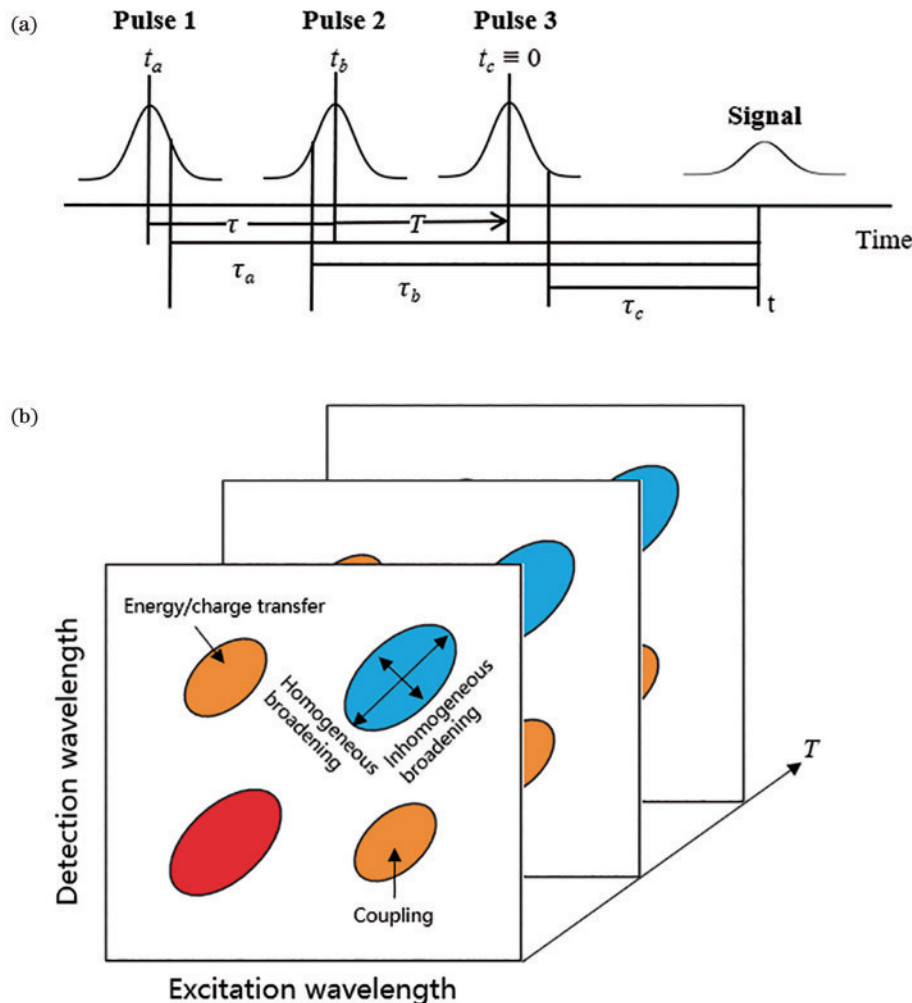


图 1 二维电子光谱示意图^[6]。(a)二维电子光谱脉冲序列;(b)二维电子光谱图及其探测信息

Fig. 1 Illustration of 2DES^[6]. (a) Pulse sequence in the 2DES; (b) two-dimensional electronic spectra and its detection information

图 2 二维光谱技术发展简介^[5, 22-42]Fig. 2 A brief history of 2D spectroscopic development^[5, 22-42]

2 二维电子光谱进展

二维电子光谱是一种三阶非线性光谱技术。如图 1 所示,其通过两束相干时间延迟为 τ 的泵浦脉冲将样品从基态激发到激发态,然后在给定时间延迟 T , 利用一束探测光与样品再次相互作用生成一个三阶信号 E_{Sig} , 表示为

$$E_{Sig}(t, T, \tau) \propto i \int_0^{\infty} d\tau_a \int_0^{\infty} d\tau_b \int_0^{\infty} d\tau_c R(\tau_a, \tau_b, \tau_c) \cdot E_1(t + \tau + T - \tau_a) E_2(t + T - \tau_b) E_3(t - \tau_c) \cdot \exp[i\omega_a(t + \tau + T - \tau_a)] \exp[-i\omega_b(t + T - \tau_b)] \exp[-i\omega_c(t - \tau_c)], \quad (1)$$

式中: $R(\tau_a, \tau_b, \tau_c)$ 为样品的响应函数; E_1, E_2 为泵浦激光脉冲电场; E_3 为探测脉冲电场。该信号通过与本机振荡激光脉冲混合, 以外差探测的方式被光谱仪与阵列探测器所探测。通过扫描两束泵浦脉冲之间的时间延迟, 并探测不同相干时间下的光谱, 然后将光谱信号对相干延迟时间做傅里叶变换, 即可得到记录 T 时刻激发态动力学信息的二维电子光谱图。通过探测不同延迟时间 T 的二维电子光谱图, 得到一幅记录了完整激发态动力学过程的三维图谱。

二维电子实验技术的难点在于: 1) 需要对相干时间进行高于光学周期精度的扫描 (如获取 600 nm 附近的二维电子光谱, 其光学周期为 2 fs, 时间扫描精度要求高于 1 fs); 2) 在数小时的探测过程中, 激光脉冲需要保持相对的相位稳定性。因此, 在发展初期, 二维电子光谱

领域主要集中于发展新型的相干时间扫描技术来提升装置的相位稳定性, 从而实现高信噪比的光谱数据探测。如图 2 所示, 重要技术进展包括基于衍射光栅的 BOXCARS 构型光路构建^[31-32]、光楔对延迟线的使用^[32, 43]、主动相位反馈技术的引入^[35]、基于脉冲整形器的相干时间扫描^[30, 34, 36, 41]、基于延迟线的相位相消光路构建^[44], 以及基于光频梳的二维光谱构建^[40, 45]等。其中: BOXCARS 构型光路、光楔对延迟光路以及相位相消延迟光路主要通过巧妙的光路设计, 使得四束激光脉冲之间的相位扰动相互抵消, 因此是一种被动锁相技术; 主动相位反馈技术则是在光路中引入参考光束, 通过探测参考光的干涉来检测光机元件扰动引入的相位差, 再通过反馈系统进行相位的修正; 脉冲整形器则可通过声光相互作用等原理, 直接调制激光脉冲的相位, 实现相干时间的扫描, 因此在理论上就不受机械扰动与空气扰动等因素的影响, 因而具有较高的相位稳定性。具体技术细节可参考文献[6]。总之, 技术的进步使得二维电子光谱逐渐成为了一种常规探测手段, 被广泛应用于不同领域之中。此外, 美国还成立了两家销售二维光谱仪器的公司 (PhaseTech 与 MONSTER SENSE TECHNOLOGY) 提供商品化的二维电子光谱仪器。

与此同时, 随着可调谐激光光源生成与脉冲压缩技术的发展, 二维电子光谱也开展了探测波段拓展方面的研究 (图 3)。最早的二维电子光谱技术光源为基于钛宝石的飞秒啁啾脉冲放大器, 其探测范围仅在 800 nm 附近, 时间分辨率为 35 fs^[5]。此后, 基于非共线

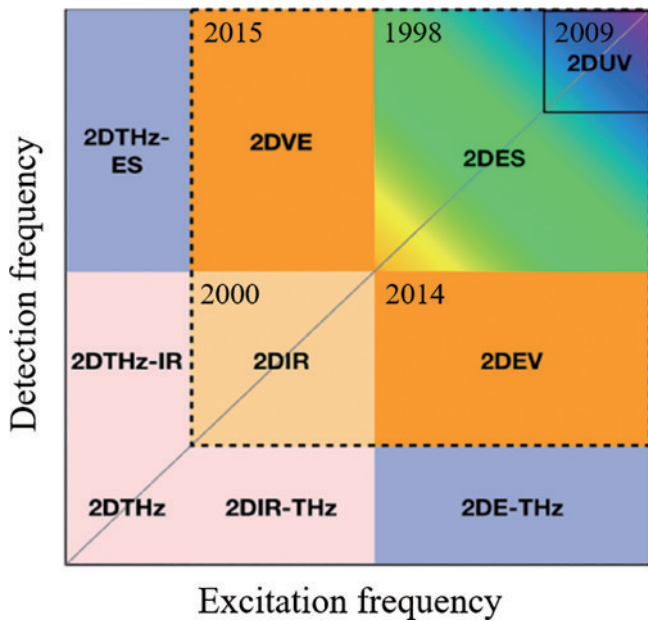


图 3 二维光谱的探测光谱窗口(虚线框内为相对成熟的技术,虚线框外为尚在发展的技术)^[14]
 Fig. 3 Spectral windows of 2DES (mature techniques are shown inside the dashed box while the developing ones remain outside) (reprinted from Ref. [14], with the permission of AIP Publishing)

光学参量放大技术构建的可调谐宽谱激光脉冲(480~750 nm)被应用于二维电子光谱中,从而实现了 10 fs 时间分辨率的可见区域探测,但其单次探测光谱宽度往往小于 100 nm^[34]。2008 年,Ogilvie 课题组^[34]将超连续白光作为探测光源应用于二维电子光谱,从而进一步拓宽了其单次探测光谱窗口范围。2009 年,Weinacht 课题组^[25]将自行构建的宽谱紫外光源引入到了二维电子光谱中,实现了紫外波段的超快动力学探测。2015 年,Ogilvie 课题组等^[34]构建了基于兼并光学

参量放大技术的 700~900 nm 宽谱激光脉冲光源,从而将二维电子光谱的探测窗口拓展到了近红外区域。2017 年,Zanni 课题组^[41]利用 100 kHz 的 Yb 激光器以及自行构建的高重复频率脉冲整形器,实现了以超连续白光光源作为激发与探测光的二维电子光谱,从而将其单次探测光谱范围拓展到了整个可见近红外区域。

然而,由于复杂体系不同组间往往存在电子态跃迁光谱重叠的问题,因此,探测单独的电子态跃迁光谱往往无法有效解耦不同路径的激发态动力学过程。针对该问题,2015 年科研人员先后发明了二维电子-振动光谱^[27]与二维振动-电子光谱^[28][图 2(a),图 3]。前者先利用紫外-近红外激光脉冲将样品激发到电子激发态,然后利用中红外激光脉冲探测样品的振动态。由于振动光谱通过记录分子化学键振动的指纹信息来探测激发态动力学,从而规避了二维电子光谱中电子态吸收光谱重叠的问题。后者先利用中红外激光脉冲将样品激发到振动激发态,然后用紫外-近红外激光脉冲对样品激发态动力学进行探测。此外,这两项技术还为电子态与振动态相互作用的理论研究提供重要的实验数据。2018 年,宋寅教授与 Ogilvie 教授等^[14]成功构建了从紫外到中红外波段的多光谱二维光谱系统,其通过两个共种子源同步激光器,还实现了 fs 到 ms 时间尺度的超快光谱探测。为研究低频振动态及其与其他激发态之间的相互作用,研究者们还进一步将二维光谱的探测窗口拓展到了 THz 波段以及拉曼-活性振动模式^[46]。图 3 总结了现有二维光谱的探测光谱范围。二维光谱探测窗口的拓展使得电子态、振动态与声子等动态过程的探测成为可能,从而为揭示复杂体系的动力学机理提供了更详细的数据。

针对不同复杂系统的动力学研究,新型多维光谱技术在近年来被不断发明[图 2(a),图 4]。针对二维

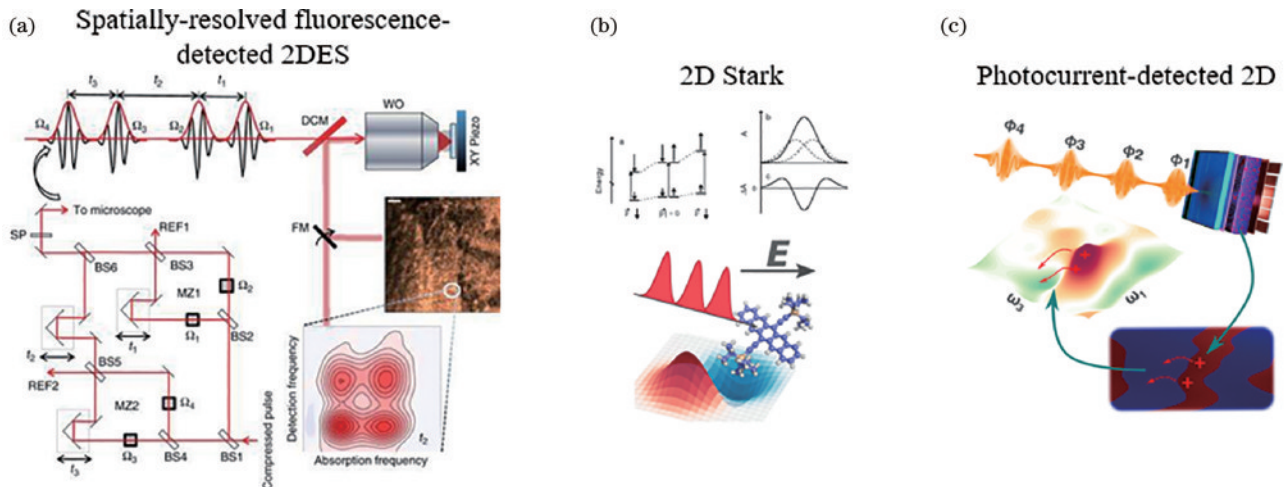


图 4 新型二维光谱技术。(a) 荧光探测二维电子光谱^[24]; (b) 二维电子 Stark 光谱^[47]; (c) 光电流探测二维电子光谱^[49]
 Fig. 4 New probing dimensions of 2D spectroscopy. (a) Spatially-resolved fluorescence-detected 2DES^[24]; (b) 2D Stark spectroscopy (reprinted with the permission from Ref. [47], copyright © 2017 American Chemical Society); (c) photocurrent 2DES (reprinted with the permission from Ref. [49], copyright © 2021 American Chemical Society)

光谱灵敏度不足的问题, Marcus 教授团队^[24]提出了基于相位调制原理的荧光探测二维电子光谱方法, 该方法将测量所需的激发脉冲能量降低了若干个数量级。此外, 其高灵敏性与共线光路的结构为空间分辨二维电子光谱以及光电流探测二维电子光谱的构建提供了可能。针对电荷分离态难以探测的问题, Ogilvie 教授团队^[47]提出了二维电子 Stark 光谱技术。该方法利用外电场对电荷分离态的响应关系来区分分子态与电荷分离态, 从而实现电荷分离动力学与其他动力学过程的信号解耦。针对不均匀性系统, Ogilvie 教授团队^[29]发展了空间分辨二维光谱技术, 通过空间维度与二维光谱的联用, 部分解决了样品非均匀性的问题。空间分辨二维光谱装置的另一个功能是通过样品形貌与光谱的同位置探测, 为构建结构与动力学以及功能之间的桥梁提供关键线索。针对光电器件与光催化等系统中的原位探测问题, 光电流探测二维光谱^[48-49]与电化学二维光谱技术^[50]被发明。这为研究原位光化学与光物理动力学机理提供了更丰富的动态信息。此外, 拥有三个探测波长维度的三维光谱在近年来被发明, 用于探测复杂系统多步级联动力学过程^[51-52]。然而, 如何解析高维光谱数据, 仍然是一个不小的难题。

3 二维电子光谱展望

二维电子光谱作为一种重要的激发态动力学探测工具, 已被广泛应用于物理、化学、材料与生物等学科领域中, 在研究光合膜蛋白、光伏材料、低维材料与极化基元等体系的能级结构与激发态动力学机理中发挥了重要作用。然而, 随着应用领域的拓展与前沿基础研究的深入, 二维电子光谱也遇到了新的机遇与挑战。

3.1 技术挑战

首先, 尽管二维光谱领域的课题组很多, 但是由于其技术门槛的限制, 大部分课题组尚只有单一波段的二维光谱装置^[14]。构建全光谱段的二维光谱系统, 对于研究复杂体系的光生物、光化学与光物理过程具有重要意义。如何降低二维光谱的技术门槛, 使二维光谱仪器低成本化, 光谱仪器设计的模块化与智能化, 是推动二维光谱技术进一步发展以及拓展其应用领域的关键。

其次, 二维光谱的数据分析方法仍存在着一定的局限。如在常用的全局-目标分析中, 尚无法兼容 Stokes 位移等过程, 同时也缺少对特征光谱峰位置与线宽的限制^[53-54]。此外, 时间分辨荧光光谱与稳态吸收光谱等其他实验数据也可为动力学过程分析提供重要证据。理论上讲, 基于超快二维光谱提出的动力学模型, 需符合所有的实验数据。然而, 现在尚缺乏一种可同时拟合二维光谱数据与其他实验数据的有效手段。

最后, 红外探测器的限购极大地限制了国内二维电子-振动光谱与二维红外光谱领域的进一步发展。

尽管上转换技术可规避红外探测器缺失的局限^[55], 然而其最高理论检出限将受限于非线性过程的效率。如何实现红外探测器的自主研发, 以及如何在近期尽可能地提升上转换探测的信噪比与灵敏度, 是解决该技术问题的关键。

3.2 前沿基础研究

相干动力学调控是光生物与光化学领域的一个重要议题^[56-57]。二维电子光谱作为一种探测激发态相干动力学的重要手段, 在阐明量子相干信号来源及相干调控机理方面发挥了重要作用。一方面, 许多课题组利用二维电子光谱分别在光合作用、有机光伏材料与金属配合物等体系中^[56, 58]发现了激发态的量子相干过程。另一方面, 偏振二维电子光谱等实验方法^[59]与双边-费曼图^[60]等数据分析方法被提出, 用于区分电子态、振动态与电子-振动态之间的相干动力学过程, 从而为揭示相干动力学调控机理提供线索。然而, 如何从实验上直接观测到量子相干对某一激发态过程的影响仍是一个挑战。研究表明, 电子态相干与电子-振动态相干被认为是调控激发态动力学的有效手段^[56]。然而, 这两类相干信号在大部分体系中的存在时间较短(百飞秒量级), 无法有效调控皮秒时间尺度以上的传能与电荷分离等动力学过程。因此, 领域内仍在寻找合适的体系与方法来延长量子相干的持续时间, 继而实现激发态动力学过程的有效调控^[61-62]。该领域的突破一方面依赖于合成化学与材料化学, 另一方面则要求进一步发展二维光谱技术来实现对激发态量子相干动力学的更深入解析。

二维电子光谱的另一个重要新兴研究领域是激子极化基元。极化基元是一种光与物质强相互作用下生成的新粒子, 它具有一半光子与一半激发态的性质。最简单的极化基元制备方法可通过将一个分子放置于一个共振频率与分子激发态频率相同的腔体内实现。极化基元可通过光-物质相互作用调控其能级结构, 并具有远程能量传输的能力。因此, 其被认为在光化学与光电器件中有着重要的潜在应用前景^[63]。近年来, 二维红外光谱在揭示分子振动极化基元的能级结构与远程传能机理中发挥了重要作用^[64-65]。现存挑战包括如何表征与解析极化基元中的暗态分子及其动力学过程^[66-69]。偏振二维光谱或可为表征暗态激发态动力学提供重要的实验依据。进一步发展二维光谱的数据分析方法, 即在拟合中引入已知的暗态分子光谱与动力学信息, 抑或可为深入揭示暗态动力学提供重要线索。相对来说, 激子极化基元动力学机理的研究还相对较少。激子极化基元可通过调控光相互作用改变其激发态动力学过程, 因此被认为在光化学与光催化领域具有重要的潜在应用前景^[63, 70]。此外, 将激子极化基元与光合膜蛋白等光生物系统结合, 可通过调控其能级结构改变激发态动力学, 从而为揭示光合膜蛋白中的激发态动力学机理以及设计新型人工光

合作用系统提供新信息^[71]。二维电子光谱作为表征极化基元动力学的重要工具,将在该方向的研究中发挥重要作用。

4 结束语

总而言之,超快二维电子光谱在近二十年来得到了飞速的发展,其探测光谱窗口从近红外拓展到了紫外到 THz,其时间窗口从飞秒到纳秒拓展到了飞秒到毫秒。此外,荧光探测二维电子光谱、空间分辨二维电子光谱、二维电子 Stark 光谱与光电流探测二维电光谱等技术被不断发明,这极大地增强了二维光谱的探测能力。新技术的发展一方面,将为光物理与光化学的研究提供重要的探测手段,为探索曾经因实验条件限制而无法研究的科学问题提供可能。另一方面,如何降低二维电子光谱的技术门槛,以及发展更好的二维光谱数据分析方法,让其成为像核磁共振一样的共性工具,将成为拓展该技术进一步应用的另一个重要挑战。

参 考 文 献

- [1] Maiuri M, Garavelli M, Cerullo G. Ultrafast spectroscopy: state of the art and open challenges[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 3-15.
- [2] Jonas D M. Two-dimensional femtosecond spectroscopy [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, 54: 425-463.
- [3] Biswas S, Kim J, Zhang X Z, et al. Coherent two-dimensional and broadband electronic spectroscopies[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 4257-4321.
- [4] Lewis K L M, Ogilvie J P. Probing photosynthetic energy and charge transfer with two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(4): 503-510.
- [5] Hybl J D, Albrecht A W, Faeder S M G, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 297(3/4): 307-313.
- [6] Bai X L, Huang Y J, Zou J D, et al. The development of two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2023, 53(8): 284207.
- [7] Smallwood C L, Cundiff S T. Multidimensional coherent spectroscopy of semiconductors[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(12): 1800171.
- [8] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems[J]. *Nature*, 2007, 446: 782-786.
- [9] Chenu A, Scholes G D. Coherence in energy transfer and photosynthesis[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2015, 66: 69-96.
- [10] Fuller F D, Pan J, Gelzinis A, et al. Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6: 706-711.
- [11] Collini E, Wong C Y, Wilk K E, et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature[J]. *Nature*, 2010, 463: 644-647.
- [12] Cao J S, Cogdell R J, Coker D F, et al. Quantum biology revisited[J]. *Science Advances*, 2020, 6(14): eaaz4888.
- [13] Tiwari V, Peters W K, Jonas D M. Electronic resonance with anticorrelated pigment vibrations drives photosynthetic energy transfer outside the adiabatic framework[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(4): 1203-1208.
- [14] Song Y, Konar A, Sechrist R, et al. Multispectral multidimensional spectrometer spanning the ultraviolet to the mid-infrared[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(1): 013108.
- [15] Zhu R D, Ruan M X, Li H, et al. Vibrational and vibronic coherences in the energy transfer process of light-harvesting complex II revealed by two-dimensional electronic spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(12): 125101.
- [16] Zhu R D, Zou J D, Wang Z, et al. Electronic state-resolved multimode-coupled vibrational wavepackets in oxazine 720 by two-dimensional electronic spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(45): 9333-9342.
- [17] Zhu R D, Yue S, Li H, et al. Correction of spectral distortion in two-dimensional electronic spectroscopy arising from the wedge-based delay line[J]. *Optics Express*, 2019, 27(11): 15474-15484.
- [18] Wang J P. Ultrafast two-dimensional infrared spectroscopy for molecular structures and dynamics with expanding wavelength range and increasing sensitivities: from experimental and computational perspectives[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2017, 36(3): 377-431.
- [19] Fuller F D, Ogilvie J P. Experimental implementations of two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2015, 66: 667-690.
- [20] 翁羽翔, 陈海龙. 超快激光光谱原理与技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Weng Y X, Chen H L. Ultrafast spectroscopy-principles and techniques[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [21] 宋寅, 朱锐丹, 余爽, 等. 超快二维电子光谱与激发态动力学(特邀)[J]. *光子学报*, 2022, 51(8): 0851511.
Song Y, Zhu R D, Yu S, et al. Ultrafast two-dimensional electronic spectroscopy and excited-state dynamics(invited) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(8): 0851511.
- [22] Aue W P, Bartholdi E, Ernst R R. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(5): 2229-2246.
- [23] Asplund M C, Zanni M T, Hochstrasser R M. Two-dimensional infrared spectroscopy of peptides by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes[J].

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2000, 97(15): 8219-8224.
- [24] Tekavec P F, Lott G A, Marcus A H. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase modulation[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(21): 214307.
- [25] Tseng C H, Matsika S, Weinacht T C. Two-dimensional ultrafast Fourier transform spectroscopy in the deep ultraviolet[J]. Optics Express, 2009, 17(21): 18788-18793.
- [26] Nardin G, Autry T M, Silverman K L, et al. Multidimensional coherent photocurrent spectroscopy of a semiconductor nanostructure[J]. Optics Express, 2013, 21(23): 28617-28627.
- [27] Oliver T A A, Fleming G R. Following coupled electronic-nuclear motion through conical intersections in the ultrafast relaxation of β -apo-8'-carotenal[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(34): 11428-11441.
- [28] Courtney T L, Fox Z W, Slenkamp K M, et al. Two-dimensional vibrational-electronic spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(15): 154201.
- [29] Tiwari V, Acosta Matutes Y, Gardiner A T, et al. Spatially-resolved fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy probes varying excitonic structure in photosynthetic bacteria[J]. Nature Communications, 2018, 9: 4219.
- [30] Tian P F, Keusters D, Suzuki Y, et al. Femtosecond phase-coherent two-dimensional spectroscopy[J]. Science, 2003, 300(5625): 1553-1555.
- [31] Cowan M L, Ogilvie J P, Miller R J D. Two-dimensional spectroscopy using diffractive optics based phased-locked photon echoes[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 386(1/2/3): 184-189.
- [32] Brixner T, Mancal T, Stiopkin I V, et al. Phase-stabilized two-dimensional electronic spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(9): 4221-4236.
- [33] Grumstrup E M, Shim S H, Montgomery M A, et al. Facile collection of two-dimensional electronic spectra using femtosecond pulse-shaping Technology[J]. Optics Express, 2007, 15(25): 16681-16689.
- [34] Myers J A, Lewis K L M, Tekavec P F, et al. Two-color two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy with a pulse-shaper[J]. Optics Express, 2008, 16(22): 17420-17428.
- [35] Zhang T H, Borca C N, Li X Q, et al. Optical two-dimensional Fourier transform spectroscopy with active interferometric stabilization[J]. Optics Express, 2005, 13(19): 7432-7441.
- [36] Gundogdu K, Stone K W, Turner D B, et al. Multidimensional coherent spectroscopy made easy[J]. Chemical Physics, 2007, 341(1/2/3): 89-94.
- [37] Augulis R, Zigmantas D. Two-dimensional electronic spectroscopy with double modulation lock-in detection: enhancement of sensitivity and noise resistance[J]. Optics Express, 2011, 19(14): 13126-13133.
- [38] Brida D, Manzoni C, Cerullo G. Phase-locked pulses for two-dimensional spectroscopy by a birefringent delay line[J]. Optics Letters, 2012, 37(5): 3027-3029.
- [39] Harel E, Fidler A F, Engel G S. Single-shot gradient-assisted photon echo electronic spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry. A, 2011, 115(16): 3787-3796.
- [40] Lomsadze B, Cundiff S T. Frequency combs enable rapid and high-resolution multidimensional coherent spectroscopy[J]. Science, 2017, 357(6358): 1389-1391.
- [41] Kearns N M, Mehlenbacher R D, Jones A C, et al. Broadband 2D electronic spectrometer using white light and pulse shaping: noise and signal evaluation at 1 and 100 kHz[J]. Optics Express, 2017, 25(7): 7869-7883.
- [42] Agathangelou D, Javed A, Sessa F, et al. Phase-modulated rapid-scanning fluorescence-detected two-dimensional electronic spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 155(9): 094201.
- [43] Réhault J, Maiuri M, Oriana A, et al. Two-dimensional electronic spectroscopy with birefringent wedges[J]. The Review of Scientific Instruments, 2014, 85(12): 123107.
- [44] Prokhorenko V I, Halpin A, Miller R J D. Coherently-controlled two-dimensional photon echo electronic spectroscopy[J]. Optics Express, 2009, 17(12): 9764-9779.
- [45] Lomsadze B, Smith B C, Cundiff S T. Tri-comb spectroscopy[J]. Nature Photonics, 2018, 12: 676-680.
- [46] Duchi M, Shukla S, Shalit A, et al. 2D-Raman-THz spectroscopy with single-shot THz detection[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 155(17): 174201.
- [47] Loukianov A, Niedringhaus A, Berg B, et al. Two-dimensional electronic stark spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(3): 679-683.
- [48] Karki K J, Widom J R, Seibt J, et al. Coherent two-dimensional photocurrent spectroscopy in a PbS quantum dot photocell[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5869.
- [49] Bolzonello L, Bernal-Texca F, Gerling L G, et al. Photocurrent-detected 2D electronic spectroscopy reveals ultrafast hole transfer in operating PM6/Y6 organic solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(16): 3983-3988.
- [50] Lotti D, Hamm P, Kraack J P. Surface-sensitive spectro-electrochemistry using ultrafast 2D ATR IR spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(5): 2883-2892.
- [51] Zhang Z Y, Lambrev P H, Wells K L, et al. Direct observation of multistep energy transfer in LHCII with fifth-order 3D electronic spectroscopy[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7914.
- [52] Mueller S, Lüttig J, Malý P, et al. Rapid multiple-quantum three-dimensional fluorescence spectroscopy disentangles quantum pathways[J]. Nature Communications, 2019, 10: 4735.
- [53] Song Y, Sechrist R, Nguyen H H, et al. Excitonic structure and charge separation in the heliobacterial reaction center probed by multispectral multidimensional spectroscopy[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2801.
- [54] Niedringhaus A, Policht V R, Sechrist R, et al. Primary

- processes in the bacterial reaction center probed by two-dimensional electronic spectroscopy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(14): 3563-3568.
- [55] Kubarych K J, Joffre M, Moore A, et al. Mid-infrared electric field characterization using a visible charge-coupled-device-based spectrometer[J]. Optics Letters, 2005, 30(10): 1228-1230.
- [56] Scholes G D, Fleming G R, Chen L X, et al. Using coherence to enhance function in chemical and biophysical systems[J]. Nature, 2017, 543: 647-656.
- [57] Wasielewski M R, Forbes M D E, Frank N L, et al. Exploiting chemistry and molecular systems for quantum information science[J]. Nature Reviews Chemistry, 2020, 4: 490-504.
- [58] Brédas J L, Sargent E H, Scholes G D. Photovoltaic concepts inspired by coherence effects in photosynthetic systems[J]. Nature Materials, 2017, 16: 35-44.
- [59] Thyryhaug E, Tempelaar R, Alcocer M J P, et al. Identification and characterization of diverse coherences in the Fenna-Matthews-Olson complex[J]. Nature Chemistry, 2018, 10: 780-786.
- [60] Song Y, Hellmann C, Stingelin N, et al. The separation of vibrational coherence from ground- and excited-electronic states in P3HT film[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 142(21): 212410.
- [61] Sil S, Tilluck R W, Mohan T M N, et al. Excitation energy transfer and vibronic coherence in intact phycobilisomes[J]. Nature Chemistry, 2022, 14: 1286-1294.
- [62] Paulus B C, Adelman S L, Jamula L, et al. Leveraging excited-state coherence for synthetic control of ultrafast dynamics[J]. Nature, 2020, 582: 214-218.
- [63] Ribeiro R F, Martínez-Martínez L A, Du M, et al. Polariton chemistry: controlling molecular dynamics with optical cavities[J]. Chemical Science, 2018, 9(30): 6325-6339.
- [64] Xiang B, Ribeiro R F, Du M, et al. Intermolecular vibrational energy transfer enabled by microcavity strong light-matter coupling[J]. Science, 2020, 368(6491): 665-667.
- [65] Chen T T, Du M, Yang Z M, et al. Cavity-enabled enhancement of ultrafast intramolecular vibrational redistribution over pseudorotation[J]. Science, 2022, 378(6621): 790-794.
- [66] Fassioli F, Park K H, Bard S E, et al. Femtosecond photophysics of molecular polaritons[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(46): 11444-11459.
- [67] Scholes G D, DelPo C A, Kudisch B. Entropy reorders polariton states[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(15): 6389-6395.
- [68] Duan R, Mastron J N, Song Y, et al. Isolating polaritonic 2D-IR transmission spectra[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(46): 11406-11414.
- [69] Dunkelberger A D, Spann B T, Fears K P, et al. Modified relaxation dynamics and coherent energy exchange in coupled vibration-cavity polaritons[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13504.
- [70] Son M, Armstrong Z T, Allen R T, et al. Energy cascades in donor-acceptor exciton-polaritons observed by ultrafast two-dimensional white-light spectroscopy[J]. Nature Communications, 2022, 13: 7305.
- [71] Wu F, Finkelstein-Shapiro D, Wang M, et al. Optical cavity-mediated exciton dynamics in photosynthetic light harvesting 2 complexes[J]. Nature Communications, 2022, 13: 6864.